

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.

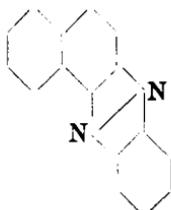
Westend bei Berlin, im October 1887.

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 substituiren den Agentien gegenüber im Allgemeinen so verhalten wie tertiäre Amine. Die substituiren den 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 verlangsamten und zu einem weniger glatten Process

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

zu machen, als wir ihn bei den Kohlenwasserstoffen zu sehen gewohnt sind.

Wir haben das Naphtophenazin sulfirt und die Sulfogruppe nach bekannten Methoden durch Hydroxyl, Cyan und Carboxyl ersetzt; wir haben es nitriert und die Nitro- zur Amidogruppe reducirt; wir haben dasselbe endlich bromirt und ein entsprechendes Bromderivat erhalten. Durch äussere Umstände veranlasst, erlauben wir uns, unsere Versuche, soweit dieselben abgeschlossen sind, zur Kenntniss der Gesellschaft zu bringen, indem wir uns gleichzeitig vorbehalten, in einer zweiten Mittheilung das Thema zum erschöpfenden Abschluss zu führen.

Naphtophenazinmonosulfosäure.

Dieser Körper entsteht, wenn man destillirtes und zu feinem Pulver zerriebenes Naphtophenazin in der zehnfachen Menge 35 prozentiger rauchender Schwefelsäure auflöst und die Lösung in einem mit Capillarrohr verschlossenen Kolben etwa 12 Stunden auf dem Wasserbade erhitzt.

Die Farbe der Lösung verändert sich dabei aus tiefem Roth in dunkles Orange.

Die in Wasser eingetragene Lösung liefert eine klare orangerothe Flüssigkeit, aus der sich bei längerem Stehen allmählich orangerothe Nadeln der neuen Sulfosäure abscheiden, welche sich aus siedendem Wasser umkrystallisiren lassen. Auch in Alkohol ist die Säure löslich. Ihr Schmelzpunkt liegt über 290°. In concentrirter Schwefelsäure löst sie sich mit tief orangebrauner Farbe, welche beim Verdünnen orangegelb wird. Die wässrige Lösung der Säure wird auf Zusatz von Ammoniak und Alkalien citronengelb. Ein Ueberschuss der letzteren bewirkt die Fällung der entsprechenden Alkalosalze. Die ammoniakalische Lösung giebt auf Zusatz von Chlormagnesium, Chlorcalcium und Chlorbaryum citronengelbe Fällungen der entsprechenden Metallsalze.

Zur Analyse wurde das Natriumsalz verwendet, welches, aus der wässrigen Lösung der rohen Säure durch Aetznatron gefällt, durch wiederholte Krystallisation aus Wasser gereinigt und durch längeres Stehen im Exsiccator bis zum constanten Gewicht getrocknet wurden. Dieses Salz verlor bei 120° eine, zwei Molekülen Krystallwasser entsprechende Gewichtsmenge.

| | |
|---------------------------------------|-----------|
| Ber. für $C_{16}H_9N_2SO_3Na + 2H_2O$ | Gefunden |
| H ₂ O 9.78 | 9.32 pCt. |

Die bei 120° getrocknete Substanz ergab bei der Elementaranalyse Werthe, welche zur Formel des Natriumsalzes einer Monosulfosäure des Naphtophenazins stimmen.

| Ber. für C ₁₆ H ₉ N ₂ SO ₃ Na | Gefunden |
|---|------------|
| C 57.83 | 57.77 pCt. |
| H 2.71 | 3.14 » |
| N 8.43 | 8.29 » |
| SO ₃ 24.10 | 24.15 » |
| Na 6.93 | 6.65 » |
| <hr/> | |
| 100.00. | |

Eurhodol aus der Sulfosäure.

Obgleich die Ueberführbarkeit der Azinsulfosäuren in die zugehörigen Eurhodole durch die Kalischmelze bereits früher von dem Einen von uns¹⁾ nachgewiesen worden ist, so haben wir doch den Versuch auch mit unserer neuen Sulfosäure qualitativ wiederholt, um zu constatiren, ob das erhaltene Eurhodol vielleicht in seinen Eigenschaften dem durch Zersetzung des typischen Eurhodins erhaltenen Eurhodol ähnlich ist. Dies ist nicht der Fall, was darauf schliessen lässt, dass die Sulfogruppe in einer anderen Stellung in das Naphtophenazin eingreift, als die Amidogruppe des Eurhodins in das Tolu-naphtazin.

Die Kalischmelze verläuft bei unserer neuen Sulfosäure nicht sehr glatt. Vorsichtig erhitzt, färbt sich die Schmelze zuerst braunroth, später schwarz violett. Aus der wässrigen Lösung der Schmelze fällt Essigsäure das neue Eurhodol als gelbe Flocken, welche in Salzsäure mit rother, in concentrirter Schwefelsäure mit schwarzgrüner beim Verdünnen rothwerdender Färbung sich lösen. Einen Körper von gleichen Reactionen haben wir später bei der Zersetzung des durch Reduction des Nitronaphthonazins entstehenden Eurhodins mit salpetriger Säure erhalten.

Naphtophenazincyanür.

Dieser Körper entsteht, wenn man das wohl getrocknete Natriumsalz der beschriebenen Sulfosäure mit Cyankalium oder entwässertem Ferridcyankalium gemischt der trockenen Destillation aus kleinen Glasretörtschen unterwirft. Die Ausbeute ist unter allen Umständen schlecht und beträgt im besten Falle 20 pCt. der Theorie. Das Destillat ist ein blassgelber Körper, welcher am besten durch mehrfache Krystallisation aus Steinkohlentheercumol und Abwaschen der abgesogenen Krystalle mit Benzol und Aether analysenrein erhalten wird. Sein Schmelzpunkt liegt bei 236—237°. Bei der Elementaranalyse liefert es die erwarteten Zahlen.

¹⁾ Otto N. Witt. Diese Berichte XIX, 2791.

| Ber. für C ₁₆ H ₉ N ₂ . CN | Gefunden |
|---|------------|
| C 80.00 | 79.85 pCt. |
| H 3.53 | 3.90 > |
| N 16.47 | 16.22 > |
| 100.00 | |

Das Cyanür ist, ebenso wie das Naphtophenazin selbst, eine Base. Es löst sich in concentrirter Schwefelsäure mit kirschrother Farbe, welche beim Verdünnen durch Orange in Gelb übergeht.

Naphtophenazincarbonsäure.

Bei der Ueberführung des Cyanürs in die zugehörige Carbonsäure stiessen wir auf unerwartete Schwierigkeiten. Anstatt glatt in die Carboxylgruppe sich zu verwandeln, tritt die Cyanürgruppe gern als solche unter Rückbildung des Naphtophenazins aus. Bei der immerhin schwierigen Beschaffung des Cyanürs ist es uns nicht möglich gewesen, die Entstehung einer Carbonsäure aus demselben anders als qualitativ nachzuweisen.

Die Verseifung wurde sowohl durch Salzsäure unter Druck als auch durch Alkali versucht. Die erste Methode spaltet das Cyanür glatt in Naphtophenazin und Ameisensäure. Das zurückgebildete Azin wurde durch sein Verhalten zu Schwefelsäure, seinen Schmelzpunkt (141°) sowie durch eine Stickstoffbestimmung identifizirt.

| Ber. für C ₁₆ H ₁₀ N ₂ | Gefunden |
|---|------------|
| N 12.17 | 12.65 pCt. |

Bei der Verseifung mit alkoholischem Kali wurde eine Reaction erst beim Erhitzen im Druckrohr auf 220—230° beobachtet. Auch hier wird ein Theil des Cyanürs vollkommen gespalten, ein anderer aber unter Entstehung der Carbonsäure normal verseift. Das Kaliumsalz der neuen Säure scheidet sich als gelbe Masse ab, aus deren wässriger Lösung Säuren die Carbonsäure gelatinös ausfallen. Die Säure ist in viel Wasser löslich und krystallisiert daraus in weissen Nadeln aus. Diese sind in Ammoniak und Alkalien mit gelber Farbe löslich. Das Calcium- und Baryumsalz sind schwerlösliche Niederschläge. Die freie Säure ist in den meisten Lösungsmitteln ziemlich schwerlöslich. Ihr Schmelzpunkt scheint über der Thermometergrenze zu liegen. Ihre Lösung in Schwefelsäure ist tiefrot und wird beim Verdünnen mit Wasser gelb.

Ueber das Brom- und Nitronaphthophenazin, sowie über das durch Reduction desselben erhaltene neue Eurhodin werden wir in einer folgenden Mittheilung berichten.

Berlin, im September 1887. Organisches Laboratorium der techn. Hochschule.