

Der Methylester, $C_6H_3Br(CH_3) \cdot N:N \cdot C_6H_3(OH) \cdot COOCH_3$, wurde durch fünfstündiges Kochen von 1 g Säure, 10 ccm Methylalkohol und 1 g concentrirter Schwefelsäure unter Rückfluss erhalten. Der auf übliche Weise gereinigte Ester schmilzt bei 134° und ist in den meisten organischen Lösungsmitteln löslich.

$C_{15}H_{13}BrN_2O_2$. Ber. C 51.58, H 3.72.

Gef. » 52.04, » 3.19.

Der Aethylester, $C_6H_3Br(CH_3) \cdot N:N \cdot C_6H_3(OH) \cdot COOC_2H_5$, auf entsprechende Weise hergestellt, schmilzt bei 116° und besteht aus langen gelben Nadeln, welche ebenfalls in den meisten Solventien löslich sind.

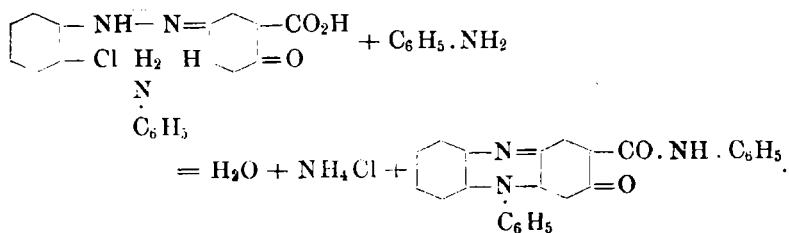
East London Technical College.

293. J. T. Hewitt und H. E. Stevenson:

Die Einwirkung von α -Naphtylamin auf Bromtoluolazosalicylsäure.

(Eingegangen am 25. Juni.)

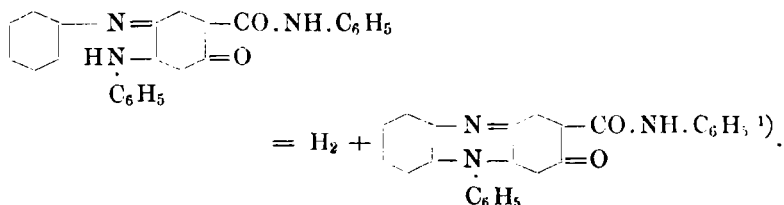
In einer vor zwei Jahren in der englischen Chemical Society¹⁾ mitgetheilten Abhandlung haben wir gezeigt, dass durch Einwirkung von Anilin auf o -Chlorbenzolazosalicylsäure beim Siedepunkte des ersteren ein Körper entsteht, welchem wir, seiner Zusammensetzung und Unlöslichkeit in Alkalien nach, die Constitution eines Aposafranoncarbonsäureanilids zuertheilt haben. Da wir keine dem Azophenin entsprechende Substanz beobachten konnten und Chlorammonium unter den Reactionsproducten in reichlicher Menge fanden, so glaubten wir die Entstehung des Anilids durch folgendes Formelbild, in welchem wir die Azosäure nach der tautomereren Chinonhydrazonformel schrieben, veranschaulichen zu dürfen:



Wird indessen eine dem Azophenin entsprechende, aber nicht isolirbare Substanz gebildet, so kann man die Reaction ohne eine Veränderung der von Fischer und Hepp dem Azophenin zuertheilten

¹⁾ Journ. chem. Soc. 69 (1896), 1257.

Constitution nur durch folgende Annahme erklären. Bekanntlich liefert das Sulfanilsäureazodiphenylamin durch Erhitzen mit Anilin kein sulfonirtes Azophenin, sondern Azophenin selbst. Eine ähnliche Verdrängung des *o*-Chloranilins durch Anilin könnte auch vielleicht bei der *o*-Chlorbenzolazosalicylsäure stattfinden; es würde zunächst ein Analogon des Azophenins gebildet, welches durch Abspaltung von zwei Wasserstoffatomen in das Anilid übergehen könnte.



Um die Frage näher zu prüfen, haben wir die Einwirkung von α -Naphthylamin auf Bromtoluolazosalicylsäure studirt. Wird der Bromtolylrest durch Naphtyl ersetzt, so sollte man ein Naphtophenazinderivat bekommen; ist aber unsere Auffassung der Reaction die richtige, so durfte man die Entstehung eines Toluphenazinderivats erwarten. Wir haben daher 1 Theil der Azosäure mit 4 Theilen α -Naphthylamin und 1 Theil Naphthylaminchlorhydrat auf 150–160° im Schwefelsäurebade erhitzt; sobald die Schmelze eine reine purpurne Färbung zeigte, wurde die Reaction beendet. Dieselbe nimmt $\frac{3}{4}$ bis 1 Stunde in Anspruch. Behufs Reinigung der Schmelze wurde sie mehrmals mit verdünnter Salzsäure ausgekocht, bis eine Probe des Filtrats nicht mehr einen Naphtylamingehalt zeigte; dann wurde sie zunächst mit kochender verdünnter Natronlauge wiederholt behandelt, um etwas alkalilösliche Substanz zu entfernen, mit kochendem Wasser ausgewaschen, getrocknet und aus Alkohol umkrystallisirt. Die Substanz zeigte noch einen Halogengehalt; durch fractionirte Ausscheidung aus alkoholischer oder aus Essigsäurelösung konnten wir keine halogenfreie Verbindung erhalten.

Als wir jedoch erkannten, dass das Halogen nicht Brom, sondern Chlor war, folgerten wir, dass hier das Halogen nicht im Kerne, sondern am Stickstoff gebunden sein musste. Wir fanden so gleich eine leichte Reinigungsmethode dieser Substanz, welche nur mit geringem Verluste verbunden ist. Das Chlorid wird durch kurzes Kochen mit alkoholischem Kali und Eingiessen in Wasser in einen halogenfreien Niederschlag verwandelt; das Kali ist aber durch

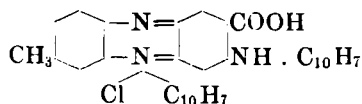
¹⁾ Wir halten es jetzt für wahrscheinlicher, dass das am Kerne gebundene Hydroxyl durch einen Anilinrest ersetzt wird, von dieser Möglichkeit wird später die Rede sein.

tüchtiges Waschen, selbst bei längerem Kochen mit Wasser nicht zu entfernen, diese Thatsache spricht für die Bildung eines schwerlöslichen Kaliumsalzes. Wird nun der Niederschlag in Eisessig aufgenommen und mit Wasser versetzt, so wird eine Ausscheidung nur durch ziemlich grossen Wasserzusatz hervorgerufen, das Chlorid wird aber durch Zusatz von concentrirter Salzsäure momentan und fast vollständig als deutlich krystallinischer, schwerer Niederschlag ausgeschieden. Nach dem Waschen und Trocknen stellt dasselbe ein violettes Krystallpulver dar. Die Analyse zeigte, dass die Substanz die Zusammensetzung $C_{34}H_{24}ClN_3O_2$ besitzt.

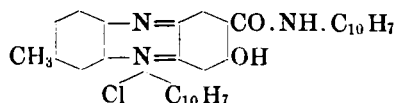
Ber. C 75.35, H 4.43, N 7.76, Cl 6.56.

Gef. » 76.14, 76.20, » 4.69, 4.41, » 7.80, 7.77, » 6.99.

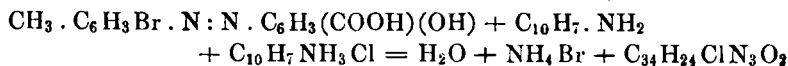
Wir hatten freilich eine Substanz von der Formel $C_{34}H_{23}N_3O_2$ oder $C_{37}H_{35}N_3O_2$ erwartet, statt dieser haben wir das Chlorhydrat der ersteren erhalten. Die Festigkeit, mit welcher die Säure gebunden ist, erinnert sowohl an die Safranine, als auch an die von Kehrman entdeckten Phenylphenazoniumverbindungen¹⁾, wir sind daher geneigt, der Substanz die Formel



und nicht



zu ertheilen und ihre Entstehung durch die Gleichung



darzustellen²⁾. Bei dem Auskochen mit Salzsäure wird etwa vorhandenes Brom zum grössten Theile durch Chlor ersetzt, die vollständige

¹⁾ Diese Berichte 29, 2316, 2967.

²⁾ Fischer und Hepp (diese Berichte 29, 2755) betonen ebenfalls auf Grund der schwachen Basicität der Indone, dass das am Kerne gebundene Hydroxyl durch einen Aminorest ersetzt wird, und nicht die Carboxylgruppe in aliphylirtes Amid übergeführt wird, was eine weitere Stütze in der Einwirkung von α -Naphtylamin auf Bromtoluolazophenol erhält.

5 g des betreffenden Azophenols wurden während 2 Stunden mit 20 g Naphtylamin und 5 g seines Chlorhydrates geschmolzen. Nach dem Erkalten wurde wiederholt mit Salzsäure ausgekocht, um die Entfernung des überschüssigen Naphtylamins zu bewirken. Der Rest wurde zunächst mit Wasser gewaschen, in einem Mörser mit Ammoniaklösung zerrieben, wieder gewaschen und aus Alkohol umkrystallisirt. Die Anwesenheit von Chlor wurde

Umwandlung in das Chlorid wird natürlich bei dem Versetzen der Essigsäurelösung der Base mit Chlorwasserstoff bewerkstelligt. Das Salz ist in Wasser und in Kohlenwasserstoffen so gut wie unlöslich, wird dagegen von Aceton mit röthlicher und von Anilin, Eisessig und Alkohol mit violetter Farbe aufgenommen. Die alkoholische Lösung ist aber fast blau, während die Lösung in Nitrobenzol einen noch reineren blauen Ton zeigt.

Die Isolirung der freien Base in reinem Zustande gelang uns nicht. Kocht man das Chlorhydrat mit alkoholischem Kali, so wird beim Eingiessen in Wasser ein Niederschlag erhalten, die Lösung wird immer blau. Obwohl der Niederschlag sich als halogenfrei erweist, enthält er noch immer anorganische Bestandtheile, welche auf keine Weise zu entfernen sind, ohne dass man die Base in ein Salz überführt. Wir haben das Halogen auch durch Zusammenreiben mit feuchtem Silberoxyd entfernt und die freie Base mit Alkohol aufgenommen; auch auf diese Weise haben wir keine aschefreie Verbindung erhalten. Auf die Darstellung der Base in reinem Zustande haben wir daher verzichtet.

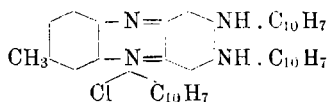
Für die Darstellung der unten beschriebenen Salze haben wir die mit alkoholischem Kali erhaltene Substanz in Essigsäure gelöst und mit Säuren versetzt.

Bromid. Durch Versetzen einer Eisessiglösung der Base mit Bromwasserstoff wird das Bromid als Krystallpulver gefällt, anscheinend mit etwas Acetat gemischt. Wird dasselbe jedoch abfiltrirt, mit überschüssiger Bromwasserstoffsäure angerührt, wieder abfiltrirt und bei 110° getrocknet, so erhielt man das reine Bromid.

$C_{34}H_{24}N_3O_2Br$. Ber. Br 13.65. Gef. Br 14.47, 13.04.

In kaltem Wasser unlöslich, in heis-em sehr schwer löslich.

qualitativ nachgewiesen; bei der Verbrennung erhielten wir Zahlen, welche auf die Formel



stimmen.

$C_{43}H_{31}N_4Cl$. Ber. C 80.81, H 4.85.
Gef. » 80.94, 80.27, » 4.70, 5.13.

Die Substanz zeigte Eigenschaften, welche denen des Phenylindulinchlorhydrats entsprechen.

Es wird hier wahrscheinlich ein Naphtalido-naphtyl-toluphenazoniumsalz gebildet, in welchem das orthoständige Wasserstoffatom durch eine Naphtylaminogruppe ersetzt ist. Die aus der Azosalicylsäure entstehende Substanz erleidet diese weitere Ersetzung nicht, weil sie durch die o-Carboxylgruppe geschützt wird.

Jodid. Ebenfalls als ein violetter, krystallinischer, in Wasser unlöslicher Niederschlag erhalten. Demselben haftet Jod sehr stark an; selbst bei Benutzung einer frisch dargestellten Jodwasserstofflösung ist ein zu hoher Jodgehalt nicht zu vermeiden.

Nitrat. Durch Versetzen der essigsauren Lösung der Base mit Salpetersäure als krystallinischer Niederschlag erhalten. In Wasser sehr schwer löslich.

$C_{34}H_{24}N_4O_5$. Ber. N 9.86. Gef. N 10.53.

Sulfat. Die Base oder ihre Salze lösen sich in concentrirter Schwefelsäure mit grünstichiger Indigofarbe. Beim Verdünnen mit Wasser geht die Farbe in rothviolet über, schliesslich wird bei genügendem Wasserzusatz das Sulfat in Form violetter Kryställchen erhalten. Dieser Farbenwechsel zeigt eine gewisse Analogie mit den bei den Safraninen beobachteten Veränderungen. Das ausgefällte Salz wurde für die Analyse abfiltrirt, gut ausgewaschen, wieder mit viel Wasser ausgekocht, abfiltrirt, gewaschen, auf Thon gestrichen und bei 110° getrocknet. Das so erhaltene neutrale Sulfat ist in Wasser nur wenig löslich.

$(C_{34}H_{23}N_3O_2)_2SO_4$. Ber. S 2.89. Gef. 2.85.

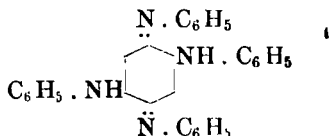
Es ist somit bewiesen, dass durch Einwirkung von α -Naphtylamin auf Bromtoluolazosalicylsäure nur das Bromatom abgeschieden wird, ohne dass eine Verdrängung des Bromtolylrestes durch die Naphtylgruppe bewerkstelligt wird. Ich hoffe, in der nächsten Zeit über die Einwirkung von Basen auf *o*-Chlorbenzolazo- α -naphтол berichten zu können.

East London Technical College.

294. J. T. Hewitt und H. E. Stevenson: Notiz über Azophenin.

(Eingegangen am 25. Juni).

Bekanntlich haben Fischer und Hepp vor mehreren¹⁾ Jahren die Structurformel



für das Azophenin aufgestellt. Die Hauptstütze dieser Formulirung liegt in der Verseifung durch alkoholische Schwefelsäure, wobei das Aethoxyanilino-chinon-phenylimid von Zincke und Hagen²⁾ gebildet

¹⁾ Diese Berichte 21, 676.

²⁾ Diese Berichte 18, 788.