

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 essigsäuren 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.

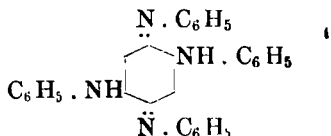
Es ist somit bewiesen, dass durch Einwirkung von α -Naphtylamin auf Bromtoluolazosalicylsäure nur das Bromatom abgeschieden wird, ohne dass eine Verdrängung des Bromtolylrestes durch die Naphtylgruppe bewerkstelligt wird. Ich hoffe, in der nächsten Zeit über die Einwirkung von Basen auf *o*-Chlorbenzolazo-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

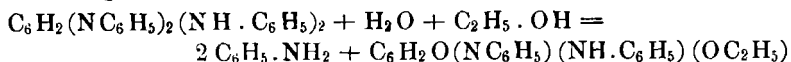


für das Azophenin aufgestellt. Die Hauptstütze dieser Formulirung liegt in der Verseifung durch alkoholische Schwefelsäure, wobei das Aethoxyanilino-chinon-phenylimid von Zincke und Hagen²⁾ gebildet

¹⁾ Diese Berichte 21, 676.

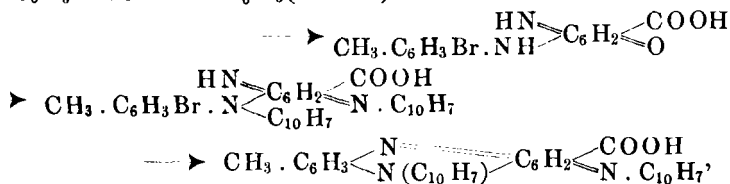
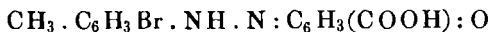
²⁾ Diese Berichte 18, 788.

wird. Die genannten Forscher drücken die Reaction durch die Gleichung

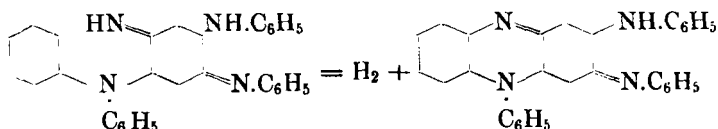


aus.

Es könnte auch eine weniger symmetrisch gebaute Verbindung, das Diphenylamino-anilinochinonimidphenylimid, $\text{C}_4\text{H}_2(\text{:NC}_6\text{H}_5)(\text{:NH})(\text{N}[\text{C}_6\text{H}_5]_2)(\text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5)$, entstehen. In diesem Falle sollte man unter den Spaltungsproducten Ammoniak und Diphenylamin statt Anilin finden. Wir haben die Möglichkeit dieser Formulirung für Azophenin in Betracht gezogen, da wir, wie in der voranstehenden Abhandlung gezeigt worden ist, durch Einwirkung von α -Naphtylamin auf Bromtoluolazosalicylsäure ein Naphtyltoluphenazinderivat erhalten haben. Wir könnten sodann die Ueberführung der Azosäure in das Azinderivat folgendermaassen veranschaulichen:



welcher Reaction die Ueberführung von Azophenin in Phenylindulin nach dem Schema



entsprechen würde.

Eine Untersuchung des Azophenins hat jedoch gezeigt, dass nur die symmetrische Formel von Fischer und Hepp für das Azophenin zulässig ist. Wir haben den Verseifungsversuch genau nach den Angaben der genannten Forscher ausgeführt; bei dem Verdünnen mit Wasser haben wir ebenfalls die Entstehung eines grünen Niederschlags beobachtet. Trotz einer gründlichen Untersuchung konnten wir darin keine Spur von Diphenylamin finden, ebenso wenig konnten wir im Filtrat die Anwesenheit von Ammoniak nachweisen.

Um einen endgültigen Beweis für die Richtigkeit der Fischer-Hepp'schen Auffassung zu bringen, haben wir auch das Hydrazophenin in den Kreis der Untersuchung gezogen. Ist die symmetrische Formel für Azophenin die richtige, so können bei der Reduction nur zwei weitere secundäre Ammoniakgruppen entstehen; käme aber dem Azophenin die oben vermuthete unsymmetrische

Constitution zu, so sollte das Hydrazophenin eine primäre Amino-
gruppe enthalten.

Ein Diazotirungsversuch gab aber ein negatives Resultat. 0.44 g sehr fein vertheiltes Hydrazophenin wurden in einem von Aussen gut gekühlten Gemisch von 1 g concentrirter Salzsäure und 5 g Wasser suspendirt und mit einer Lösung von 1 g Kaliumnitrit in 5 ccm Wasser versetzt. Obwohl die Substanz im Aussehen verändert wurde, blieb sie jedoch ungelöst; die filtrirte Lösung gab mit einer Lösung von 0.15 g β -Naphtol in 10 ccm 10-procentiger Natronlauge keinen Farbstoff. Es ist daher kein Diazoniumsalz gebildet worden, woraus man schliessen kann, dass das Hydrazophenin keine primäre Amino-
gruppe enthält und dem Azophenin die symmetrische Formel zukommt.

Um die Art der Veränderung des Hydrazophenins durch Einwirkung von salpetriger Säure kennen zu lernen, haben wir den Versuch in Essigsäurelösung unter Zugabe von Salzsäure und Anwendung von 4 Molekülen Nitrit wiederholt. Das Reactionsproduct wurde nach dem Waschen und Trocknen mit Chloroform behandelt, wobei etwas in Lösung ging. Der Rückstand wurde wiederholt mit Chloroform ausgezogen und bestand aus grünen Nadeln, welche unscharf gegen $230 - 235^{\circ}$ schmolzen. Bei der Analyse gab die Substanz folgende Zahlen:

C 72.13, 72.88. H 5.47, 5.31. N 11.74, 12.02.

Die Chloroformlösung wurde mit Lignoïn niedergeschlagen, durch öftere Wiederholung dieses Verfahrens wurde endlich eine rothbraune Substanz von constantem Schmp. 222° erhalten.

C 70.59, H 5.95, N 14.75, 15.45.

Die Constitution dieser zwei Substanzen ist nicht ermittelt worden, sie haben uns kein weiteres Interesse geboten.

East London Technical College.

295. Wiktor Syniewski: Ueber die lösliche Stärke. II.

(Eingegangen am 27. Juni.)

In weiterer Verfolgung der Studien über die von mir mittels Natriumsuperoxyd dargestellte Stärke erhielt ich Resultate, die sich wie folgt zusammenfassen lassen.

Durch wiederholte fractionirte Fällung des Körpers aus wässriger Lösung mittels Alkohol und darauffolgende Polarisation überzeugte ich mich, dass die erhaltene lösliche Stärke einen einheitlichen Körper darstellt. Hierauf wandte ich mich der weiteren Untersuchung des Körpers zu.