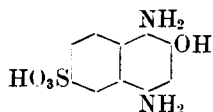


bindungen kuppeln. Durch Reduktion der Azofarbstoffe entsteht eine Diaminonaphtholsulfosäure von folgender Konstitution:



Diese bildet mit Salzsäure ein einbasisches Chlorhydrat, welches ziemlich schwer löslich ist und bei 100° getrocknet wurde.

0.2045 g Sbst.: 0.097 g AgCl.

$C_{20}H_{11}N_2SO_4Cl$. Ber. Cl 12.19. Gef. Cl 11.73.

Beim Erhitzen mit Wasser und schwachen Alkalien entsteht die Diaminonaphthoxazondisulfosäure. Dieser Farbstoff ist schwierig in Wasser löslich und fixiert sich in saurem Bade mit blauer Farbe auf Wolle.

Basel, Universitätslaboratorium.

480. Felix B. Ahrens und August Luther:

Über *o*- und *p*-Nitro- α' -Methyl- α -Stilbazol.

[Mitteilung aus dem landw. technologischen Institut der Universität.]

(Eingegangen am 6. Juli 1907.)

5 g α, α' -Lutidin wurden mit 5 g *o*-Nitrobenzaldehyd und wenig frisch geschmolzenem Chlorzink im Bombenrohr 10 Stunden lang auf 180—190° erhitzt. Das Reaktionsprodukt bildete eine schwarzbraune, teerartige Masse. Sie wurde mit verdünnter, heißer Salzsäure ausgespült und der unveränderte Aldehyd mit Dampf abgetrieben. Hierauf wurde der Rückstand mit Kalilauge versetzt und das Lutidin abgetrieben, bis das Destillat nicht mehr alkalisch war. Der Rückstand wurde abgesaugt und mit Wasser gewaschen. Aus dem Rückstand wurde die Base mit Alkohol ausgekocht, worauf man mit Wasser stark verdünnte. Nach dem Ansäuern mit Salzsäure wurde der Alkohol durch Kochen entfernt und das salzsaure Salz mehrfach aus heißem Wasser umkrystallisiert. Durch Zersetzen mit Kalilauge wurde die Base abgeschieden und aus verdünntem Alkohol das *o*-Nitro- α' -Methyl- α -Stilbazol in feinen, hellgelben Nadeln vom Schmp. 55—57° erhalten.

0.1266 g Sbst.: 0.3236 g CO_2 , 0.0608 g H_2O .

$C_{14}H_{12}N_2O_2$. Ber. C 69.94, H 5.04.

Gef. » 69.71, » 5.37.

Die Base ist in Wasser nahezu unlöslich, leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol. Sie läßt sich im Vakuum unzersetzt destillieren.

Das salzsaure Salz entsteht bei Einwirkung von verdünnter Salzsäure auf die Base. Aus Wasser krystallisiert es in feinen, seidenglänzenden Nadeln. Es schmilzt bei 235—275° unter Zersetzung.

0.3430 g Sbst.: 0.1790 g AgCl.

$C_{14}H_{12}N_2O_2 \cdot HCl$. Ber. Cl 12.81. Gef. Cl 12.90.

Das salpetersaure Salz wurde beim Zersetzen des salzsauren Salzes mit Salpetersäure und Silbernitrat erhalten. Nach dem Abfiltrieren des Chlor-silberniederschlags fiel beim Erkalten der Lösung das salpetersaure Salz in Form von seidenglänzenden, hellgelben Nadeln aus. In warmem Wasser löst es sich leicht. Es schmilzt bei 148—149°.

0.1358 g Sbst.: 0.2734 g CO_2 , 0.0554 g H_2O .

$C_{14}H_{12}N_2O_2$. Ber. C 55.41, H 4.32.

Gef. » 54.91, » 4.56.

Das Pikrat fällt aus alkoholischer Pikrinsäurelösung und alkoholischer Basenlösung bei Zusammenmischen als gelber, flockiger Niederschlag, der sich nicht aus heißem Wasser oder Alkohol umkrystallisieren läßt. Es sintert bei 210° und schmilzt bei 227—228° unter Schwärzung.

0.1099 g Sbst.: 0.2048 g CO_2 , 0.0350 g H_2O .

$C_{20}H_{15}N_5O_9$. Ber. C 51.17, H 3.22.

Gef. » 50.82, » 3.50.

Das jodwasserstoffsäure Salz wird durch Vermischen alkoholischer Lösungen der Base und Jodwasserstoffsäure erhalten. Aus heißem Wasser setzen sich gelblich gefärbte Blättchen ab. Sein Schmelzpunkt liegt bei 198—199°.

0.2074 g Sbst.: 0.1311 g AgJ.

$C_{14}H_{12}N_2O_2 \cdot HJ$. Ber. J 34.37. Gef. J 34.15.

Das bromwasserstoffsäure Salz entsteht bei der Einwirkung von Bromwasserstoffsäure auf die Base. Aus heißem Wasser krystallisiert es in zu Büscheln vereinigten, gelben, feinen Nadeln. Es sintert bei 210° und schmilzt unter Zersetzung bei 240—241°.

0.2135 g Sbst.: 0.1245 g AgBr.

$C_{14}H_{12}N_2O_2 \cdot HBr$. Ber. Br 24.9. Gef. Br 24.82.

Das Quecksilberdoppelsalz fällt auf Zusatz von Sublimatlösung zur Lösung des salzsauren Salzes. Hellgelbe Nadeln vom Schmp. 147—148°.

0.2119 g Sbst.: 0.0896 g HgS.

$C_{14}H_{12}N_2O_2 \cdot HCl \cdot HgCl_2$. Ber. Hg 36.54. Gef. Hg 36.44.

Das Gold doppelsalz, aus Goldchloridlösung und salzsaurer Base, schmilzt bei 191—192°.

0.2053 g Sbst.: 0.0696 g Au.

$C_{14}H_{12}N_2O_2 \cdot HCl \cdot AuCl_3$. Ber. Au 33.98. Gef. Au 33.9.

Das Platindoppelsalz, aus Platinchlorid und salzsaurer Base, wird aus Wasser in gelben Blättchen gewonnen.

0.1528 g Sbst.: 0.0331 g Pt.

($C_{21}H_{12}N_2O_2 \cdot HCl$)₂ PtCl₄. Ber. Pt 21.89. Gef. Pt 21.66.

Das saure schwefelsaure Salz entsteht aus verdünnter Schwefelsäure und der Base. Aus heißem Wasser bildet es schöne, gelbe Nadeln, die zu Büscheln vereinigt sind. Sein Schmelzpunkt liegt bei 130—131°.

0.6373 g Sbst.: 0.4408 g BaSO₄.

$C_{14}H_{12}N_2O_2 \cdot H_2SO_4$. Ber. H₂SO₄ 29.01. Gef. H₂SO₄ 29.04.

Das Zinndoppelsalz entsteht aus Zinnchlorürlösung und salzsaurer Base. Aus heißem Wasser krystallisiert es in schwach gelblichen Nadeln, die bei 225—226° schmelzen.

0.1836 g Sbst.: 0.0587 g Sn O₂.

$C_{14}H_{12}N_2O_2 \cdot HCl \cdot SnCl_2$. Ber. Sn 25.50. Gef. Sn 25.2.

Das Zinkdoppelsalz, aus Zinkchloridlösung und salzsaurer Base, krystallisiert aus heißem Wasser in gelben, zu Büscheln vereinigten Nadeln vom Schmp. 195—196°.

0.1457 g Sbst.: 0.085 g Zn O.

$C_{14}H_{12}N_2O_2 \cdot HCl \cdot ZnCl_2$. Ber. Zn 15.84. Gef. Zn 15.75.

Das Bariumdoppelsalz entsteht beim Zersetzen des schwefelsauren Salzes mit Bariumchlorid. Lange, gelbe Nadeln, verkohlt bei 238°.

0.2143 g Sbst.: 0.1004 g BaSO₄.

$C_{14}H_{12}N_2O_2 \cdot HCl \cdot BaCl_2$. Ber. Ba 27.73. Gef. Ba 27.57.

p-Nitro- α' -Methyl- α -Stilbazol. 5 g α, α' -Lutidin und 5 g *p*-Nitrobenzaldehyd wurden mit wenig Chlorzink 10 Stunden auf 180—190° erhitzt. Das Reaktionsprodukt, das eine braune, bröckliche Masse darstellte, wurde mit heißer, verdünnter Salzsäure ausgespült und mit Wasserdampf der Nitroaldehyd abdestilliert. Dann wurde mit Kalilauge übersättigt, das Lutidin überdestilliert und der Rückstand im Kolben abfiltriert und mit Wasser gewaschen. Nach dem Trocknen des Rückstandes wurde mit Alkohol ausgekocht. Nach Zusatz von Wasser wurde die alkoholische Lösung eingedampft und dann durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus salzsaurer Lösung das salzsaure Salz in langen Nadeln erhalten. Durch Kalilauge wurde die Base abgeschieden, die aus verdünntem Alkohol in langen Nadeln vom Schmp. 131—132° auskrystallisiert.

0.1211 g Sbst.: 0.3114 g CO₂, 0.0572 g H₂O.

$C_{12}H_{12}N_2O_2$. Ber. C 69.94, H 5.04.

Gef. » 70.13, » 5.28.

Das salzsaure Salz wird als Zwischenprodukt bei der Gewinnung der Base gewonnen; aus saurer Lösung wurde es in langen, gelben Nadeln gewonnen, die bei 221—222° schmolzen.

0.1244 g Sbst.: 0.0639 g AgCl.

$C_{14}H_{12}N_2O_2 \cdot HCl$. Ber. Cl 12.81. Gef. Cl 12.7.

Das salpetersaure Salz wurde aus der Base und Salpetersäure gemacht und bildet helle Blättchen, die bei 162–163° schmelzen.

0.1271 g Sbst.: 0.2574 g CO_2 , 0.0492 g H_2O .

$C_{14}H_{12}N_2O_2 \cdot HNO_3$. Ber. C 55.41, H 4.32.

Gef. » 55.23, » 4.33.

Das Platindoppelsalz wurde durch Zufügen von Platinchlorid zu der Lösung des salzsauren Salzes erhalten. Bei 255° zersetzt es sich, ohne zu schmelzen.

0.1678 g Sbst.: 0.0365 g Pt.

$(C_{14}H_{12}N_2O_2)_2 \cdot 2HCl \cdot PtCl_4$. Ber. Pt 21.89. Gef. Pt 21.75.

Das Golddoppelsalz, aus Goldchlorid und dem salzsauren Salz, ist ein goldgelber, flockiger Niederschlag, der bei 225–226° schmilzt.

0.3054 g Sbst.: 0.1033 g Au.

$C_{14}H_{12}N_2O_2 \cdot HCl \cdot AuCl_3$. Ber. Au 33.98. Gef. Au 33.82.

Das Quecksilberdoppelsalz, aus Sublimatlösung und salzsaurer Basenlösung, krystallisiert aus Wasser in langen, gelben Nadeln.

0.1853 g Sbst.: 0.6787 g HgS.

$C_{14}H_{12}N_2O_2 \cdot HCl \cdot HgCl_2$. Ber. Hg 36.54. Gef. Hg 36.6.

o-Nitro- α' -Methyl- α -Stilbazol wurde mit Zinn und Salzsäure reduziert, das Zinndoppelsalz mit Schwefelwasserstoff zersetzt und aus der salzsauren Lösung die Base abgeschieden. Man erhält *o*-Amido- α' -Methyl- α -Stilbazol; feine, glänzende, gelbe Nadeln vom Schmp. 136–137°.

0.1042 g Sbst.: 0.3118 g CO_2 , 0.067 g H_2O .

$C_{14}H_{14}N_2$. Ber. C 81.82, H 6.87.

Gef. » 81.45, » 7.18.

Die Base ist in Wasser nahezu unlöslich, leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol. Sie zieht aus der Luft Kohlensäure an.

Das Zinndoppelsalz bildet orangefarbene Nadeln. Schmp. 278°.

0.1946 g Sbst.: 0.0883 g SnO_2 .

$C_{14}H_{14}N_2(HCl)_2 \cdot 2SnCl_2$. Ber. Sn 35.9. Gef. Sn 35.77.

Das kohlensaure Salz entsteht an der Luft.

0.1046 g Sbst.: 0.2776 g CO_2 , 0.058 g H_2O .

$(C_{14}H_{14}N_2)_2 \cdot H_2CO_3$. Ber. C 72.38, H 6.2.

Gef. » 72.14, » 6.2.

Das salzsaure Salz bildet weiße, schwach gelbliche Blättchen. Schmp. 234–235°.

0.1278 g Sbst.: 0.1277 g AgCl.

$C_{14}H_{14}N_2 \cdot 2HCl$. Ber. Cl 25.02. Gef. Cl 24.71.

Das Quecksilberdoppelsalz bildet orangefarbene Nadeln (aus Wasser). Schmp. 164°.

0.1936 g Sbst.: 0.1088 g HgS.

$C_{14}H_{14}N_2(HCl)_2 \cdot 2HgCl_2$. Ber. Hg 48.49. Gef. Hg 48.43.

Platindoppelsalz ist ein flockiger Niederschlag, der sich nicht umkrystallisieren läßt.

0.1328 g Sbst.: 0.042 g Pt.

$C_{14}H_{14}N_2(HCl)_2PtCl_4$. Ber. Pt 31.44 Gef. Pt 31.62.

Das diazotierte, salzsaure Salz gibt in einer alkalischen Lösung von β -Naphthol einen Azofarbstoff, der aus Alkohol in roten Blättchen krystallisiert; er färbt Seide und Wolle rot. Schmp. 157—158°.

0.1657 g Sbst.: 0.0352 g K_2SO_4 .

$C_{24}H_{18}N_8OK$. Ber. K 9.7. Gef. K 9.54.

p-Amido- α' -Methyl- α -Stilbazol. *p*-Nitro- α' -Methyl- α -Stilbazol wird mit Zinn und Salzsäure reduziert und die Amidobase in gewöhnlicher Weise abgeschieden. Hellbraune Nadeln, die bei 139—140° schmelzen.

0.1224 g Sbst.: 0.3664 g CO_2 , 0.0766 g H_2O .

$C_{14}H_{14}N_2$. Ber. C 81.82, H 6.87.

Gef. » 81.64, » 7.00.

Das Zinndoppelsalz bildet braune Nadeln vom Schmp. 188—189°.

0.2336 g Sbst.: 0.1056 g SnO_2 .

$C_{14}H_{14}N_2 \cdot 2HCl \cdot 2SnCl_2$. Ber. Sn 35.9. Gef. Sn 35.63.

Das salzsaure Salz bildet gelbbraune Nadeln, die sich bei 265° zersetzen.

0.1734 g Sbst.: 0.1752 g AgCl.

$C_{14}H_{14}N_2 \cdot 2HCl$. Ber. Cl 25.05. Gef. Cl 24.97.

Das Quecksilberdoppelsalz bildet rotbraune, glänzende Nadeln; schmilzt unter Zersetzung bei 260°.

0.1124 g Sbst.: 0.0634 g HgS.

$C_{14}H_{14}N_2 \cdot 2HCl \cdot 2HgCl_2$. Ber. Hg 48.49. Gef. Hg 48.6.

Das Platinsalz fällt als gelbbrauner Niederschlag.

0.1674 g Sbst.: 0.0524 g Pt.

$C_{14}H_{14}N_2 \cdot 2HCl \cdot PtCl_4$. Ber. Pt 31.44. Gef. Pt 31.32.

Die Diazoverbindung des salzsauren Salzes gibt in alkalischer Lösung mit β -Naphthol einen dunkelrotbraunen Azofarbstoff. Blätter vom Schmp. 248—249°. Färbt Wolle, Seide, Baumwolle rot.

0.2108 g Sbst.: 0.0376 g Na_2SO_4 .

$C_{24}H_{18}N_8ONa$. Ber. Na 5.95. Gef. Na 5.79.

o-Amido- α' -Methyl- α -Stilbazol wird mit der Diazoverbindung der Sulfanilsäure in alkalischer Lösung gekuppelt; es fällt ein gelbbrauner Farbstoff, der aus Alkohol umkrystallisiert werden kann.

0.1518 g Sbst.: 0.0242 g Na_2SO_4 .

$\text{C}_{20}\text{H}_{17}\text{N}_4\text{SO}_3\text{Na}$. Ber. Na 5.52. Gef. Na 5.17.

Der Farbstoff wird mit Zinnchlorür und Salzsäure gespalten; durch Aufnehmen von 4 Wasserstoffen entsteht Sulfanilsäure und

Diamido- α' -Methyl- α -Stilbazol. Aus verdünntem Alkohol krystallisiert die Base in langen Nadeln vom Schmp. 148—149°.

0.1325 g Sbst.: 0.3614 g CO_2 , 0.0811 g H_2O .

$\text{C}_{14}\text{H}_{15}\text{N}_3$. Ber. C 74.60, H 6.71.

Gef. » 74.39, » 6.85.

Das Zinndoppelsalz bildet glänzende, gelbbraune Nadeln. Unter Zersetzung schmelzen sie bei 245—246°.

0.1398 g Sbst.: 0.0697 g SnO_2 .

$\text{C}_{14}\text{H}_{15}\text{N}_3 \cdot 3\text{HCl} \cdot 3\text{SnCl}_2$. Ber. Sn 39.48. Gef. Sn 39.29.

Das salzsaure Salz bildet Nadeln; es schmilzt unter Zersetzung bei 249—250°.

0.1462 g Sbst.: 0.1815 g AgCl .

$\text{C}_{14}\text{H}_{15}\text{N}_3 \cdot 3\text{HCl}$. Ber. Cl 31.79. Gef. Cl 31.47.

Das Quecksilberdoppelsalz bildet gelbe Nadeln. Schmp. 179—180°.

0.1743 g Sbst.: 0.1059 g HgS .

$\text{C}_{14}\text{H}_{15}\text{N}_3 \cdot 3\text{HCl} \cdot 3\text{HgCl}_2$. Ber. Hg 52.3. Gef. Hg 52.38.

Das Platindoppelsalz ist ein flockiger Niederschlag.

0.1634 g Sbst.: 0.0565 g Pt.

$(\text{C}_{14}\text{H}_{15}\text{N}_3 \cdot 3\text{HCl})_2 \cdot 3\text{PtCl}_4$. Ber. Pt 34.81. Gef. Pt 34.58.

Die Tetrazoverbindung der Base kuppelt sich in alkalischer Lösung von β -Naphthol zu einem hellroten Farbstoff, der aus Alkohol Blättchen bildet vom Schmp. 180—181°.

0.1314 g Sbst.: 0.0293 g Na_2SO_4 .

$\text{C}_{34}\text{H}_{23}\text{O}_2\text{N}_4$. Ber. Na 7.54. Gef. Na 7.23.

Die Tetrazoverbindung gibt mit β -Naphtholdisulfosäure (R-Säure) in Natronlauge einen braunroten Farbstoff, der aus Wasser in Blättchen krystallisiert.

0.2411 g Sbst.: 0.0736 g Na_2SO_4 .

$\text{C}_{34}\text{H}_{23}\text{N}_5\text{S}_4\text{O}_{14}\text{Na}_4$. Ber. Na 9.75. Gef. Na 9.9.

Sulfanilsäure wird diazotiert und mit p -Amido- α' -Methyl- α -Stilbazol gekuppelt. Es gibt einen Farbstoff, der aus Alkohol in gelbbraunen Blättchen krystallisiert. Seine Lösung färbt Seide, Wolle und Baumwolle gelb.

0.1355 g Sbst.: 0.0234 g Na_2SO_4 .

$\text{C}_{20}\text{H}_{17}\text{N}_4\text{SO}_3\text{Na}$. Ber. Na 4.52. Gef. Na 4.6.

Die Diazolösung von Sulfanilsäure wurde mit p -Amido- α -Stilbazol gekuppelt und gab einen gelben Farbstoff.

0.1372 g Sbst.: 0.0232 g H_2SO_4 .

$\text{C}_{19}\text{H}_{15}\text{N}_4\text{SO}_3\text{K}$. Ber. K 9.34. Gef. K 9.15.

Der Farbstoff wurde mit Zinnchlorürlösung in Salzsäure reduziert und lieferte Sulfanilsäure und Diamido- α -Stilbazol. Die Base bildet lange, gelbe Nadeln vom Schmp. 126—127°.

0.1067 g Sbst.: 0.2884 g CO_2 , 0.0613 g H_2O .

$\text{C}_{13}\text{H}_{13}\text{N}_3$. Ber. C 73.86, H 6.20.

Gef. » 73.72, » 6.43.

Die Base ist unlöslich in Wasser, leicht in Alkohol, Äther, Benzol.

Das Zinndoppelsalz bildet lange, rote Nadeln vom Schmp. 240—241°.

0.1642 g Sbst.: 0.0833 g SnO_2 .

$\text{C}_{13}\text{H}_{13}\text{N}_3 \cdot 3\text{HCl} \cdot 3\text{SnCl}_2$. Ber. Sn 40.1. Gef. Sn 39.98.

Das salzsaure Salz gibt gelbrote, glänzende Nadeln.

0.1152 g Sbst.: 0.1526 g AgCl .

$\text{C}_{13}\text{H}_{13}\text{N}_3 \cdot 3\text{HCl}$. Ber. Cl 33.17. Gef. Cl 32.75.

Das Quecksilberdoppelsalz gibt aus Wasser glänzende, rote Nadeln.

0.1074 g Sbst.: 0.0662 g HgS .

$\text{C}_{13}\text{H}_{13}\text{N}_3 \cdot 3\text{HCl} \cdot 3\text{HgCl}_2$. Ber. Hg 52.96. Gef. Hg 53.11.

481. Otto Fischer und Fritz Römer: Über die Einwirkung von Hydroxylamin auf Safranone.

[Mitteilung aus dem Chemischen Laboratorium der Universität Erlangen.]

(Eingegangen am 23. Juli 1907.)

Vor einiger Zeit¹⁾ wurde nachgewiesen, daß der aus Isorosindon und Hydroxylamin in alkalischer Lösung entstehende Körper ein Aminoisosindon ist. Denn dieser lieferte bei der Säurespaltung ein Oxyisosindon, das damals als symmetrisch angenommen wurde, weil sein Methyläther mit Naphthosafranolmethyläther identisch zu sein schien. Die beiden Äther lösen sich mit derselben Farbe in konzentrierter Schwefelsäure und in Salzsäure, bilden aus Alkohol feine hochrote Nadeln und zeigten auch wenigstens annähernd denselben Schmelzpunkt.

Jedoch konnte nie durch Umkrystallisieren der Schmp. 308°, der für den Naphthosafranoläther von E. Hepp und O. Fischer festgestellt war, erreicht werden. Die nähere Untersuchung hat dann auch noch andere Unterschiede beider Verbindungen ergeben, so daß die Annahme ihrer Identität nicht mehr aufrecht gehalten werden kann. Namentlich ist das Methoxyisosindon beträchtlich löslicher in Alkohol, auch etwas rotstichiger als der Naphthosafranolmethyläther, und zeigt

¹⁾ Diese Berichte 39, 3807 [1906].