

61. P. Weselsky u. R. Benedikt: Ueber einige Azoverbindungen.
(Eingegangen am 7. Januar; verl. in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Der Eine von uns hat vor nunmehr vier Jahren in einer vorläufigen Notiz ¹⁾ auf die schön rothen Farbstoffe aufmerksam gemacht, welche durch Vermischen der wässrigen Lösungen von Phloroglucin, salpetersaurem Anilin (oder Paratoluidin) und salpetrigsaurem Kali oder der weingeistigen Lösungen von Phloroglucin und Diazoamidobenzol (beziehungsweise Diazoamidotoluol) entstehen.

Die nähere Untersuchung dieser Reaction musste damals verschiedener Umstände wegen verschoben werden, so dass wir sie erst in letzter Zeit zum Abschlusse bringen konnten.

Seitdem hat sich herausgestellt, dass die neuen Körper in eine Klasse mit Kekulé's und Hidegh's Oxyazobenzol und Baeyer's Dioxyazobenzol gehören; auch ist von Typke, Witt, Griess u. A. eine Reihe ähnlicher Farbstoffe durch Einwirkung von Diazobenzol und Diazotoluol (oder deren Derivate) auf verschiedene Körper der aromatischen Reihe dargestellt worden.

Wir halten es trotzdem nicht für überflüssig, in Folgendem eine kurze Beschreibung der von uns erhaltenen Resultate zu geben.

Azobenzolphloroglucin

wird erhalten, wenn man stark verdünnte Lösungen von 1 Mol. Phloroglucin, 2 Mol. salpetersaurem Anilin und 2 Mol. salpetrigsaurem Kali vermischt. Die anfangs klare Flüssigkeit trübt sich nach kurzer Zeit durch Ausscheidung eines schön rothen Körpers, der sich als amorpher Niederschlag zu Boden setzt. Durch Auflösen in conc. Schwefelsäure, Ausfällen mit Wasser und Umkrystallisiren aus Alkohol kann das Azobenzol-Phloroglucin in Form mikroskopischer Krystalle erhalten werden.

In ähnlicher Weise verläuft die Reaction, wenn man Lösungen von schwefelsaurem Diazobenzol und Phloroglucin zusammenbringt.

Am schönsten erhält man die Verbindung jedoch durch Wechselwirkung warmer, alkoholischer Phloroglucin- (1 Mol.) und Diazoamidobenzollösungen (2 Mol.). Die Flüssigkeit färbt sich rasch blutroth und geseht beim Erkalten zu einem Haufwerke von Krystallen, zu deren vollständiger Reinigung ein einmaliges Umkrystallisiren aus Alkohol oder Benzol genügt.

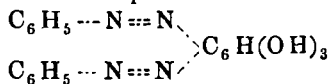
Dieser Farbstoff bildet mikroskopische Blättchen von goldbrauner Farbe, welche sich in conc. Schwefelsäure mit rubinrother Farbe unverändert lösen.

¹⁾ Weselsky: Ueber neue Derivate des Phloroglucins. Diese Berichte VIII, 289; vergl. IX, 216.

Die Analyse der bei 100° getrockneten Substanz ergab folgende Werthe:

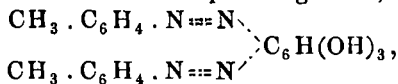
	Gefunden		Berechnet für C ₁₈ H ₁₄ N ₄ O ₃
	I ¹⁾	II ²⁾	
C	64.97	64.87	64.67
H	4.12	4.32	4.19
N	16.65	17.10	16.76

Demnach kommt dem Körper die Formel



zu, und seine Bildung erklärt sich durch die Vereinigung zweier Moleküle Diazobenzol mit einem Molekül Phloroglucin unter Wasseraustritt.

Paraazotoluolphloroglucin,



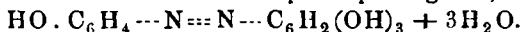
wird auf gleiche Weise erhalten wie das Benzolderivat und unterscheidet sich von demselben nur durch eine lebhaftere rothe Farbe und die Fähigkeit in langen, feinen Nadeln zu krystallisiren. In conc. Schwefelsäure ist diese Verbindung mit carmoisinrother Farbe löslich. Sie hat ein sehr starkes Färbvermögen für Schafwolle und Seide und gibt je nach der Dauer des Ausfärbens gelbe bis zinnoberrothe Töne.

	Gefunden		Berechnet für C ₂₀ H ₁₈ N ₄ O ₃
	I.	II.	
C	66.60	65.94	66.29
H	5.17	5.19	4.97
N	15.62	15.57	15.47
O	—	—	13.26

Paraazophenolphloroglucin.

Salpetersaures Paradiazophenol und Phloroglucin geben einen rothbraunen Niederschlag, welcher ein Gemenge zweier Verbindungen ist, von denen die eine in Weingeist löslich, die andere unlöslich ist. Nach der Trennung mit siedendem Alkohol wurde jedes Produkt mehrmals aus Benzol umkrystallisirt.

1) In Alkohol lösliches Paraazophenolphloroglucin,



Rothes, krystallinisches Pulver, in conc. Schwefelsäure und Alkalien mit dunkel orangerother Farbe löslich.

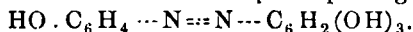
Die Analysen wurden mit der bei 120° C. getrockneten Substanz vorgenommen, bei welcher Temperatur das Krystallwasser noch nicht entweicht.

1) Aus Anilin, Phloroglucin und salpetersaurem Kali.

2) Aus Diazoamidobenzol und Phloroglucin.

	Gefunden	Berechnet für $C_{12}H_{10}N_2O_4 + 3H_2O$
C	48.04	48.00
H	5.48	5.33
N	9.33	9.33
O	—	37.33.

2) In Alkohol unlösliches Paraazophenolphlogucin,



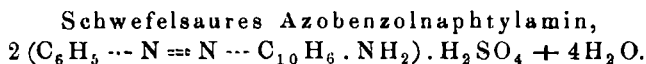
In trockenem Zustande grüne, metallglänzende, amorphe Masse. Zur Reinigung aus der kirschrothen Lösung in conc. Schwefelsäure mit Wasser als rother Niederschlag gefällt. Auch die Lösung in Alkalien ist roth gefärbt.

	Gefunden	Berechnet für $C_{12}H_{10}N_2O_4$
C	58.23	58.54
H	4.11	4.06
N	11.61	11.38
O	—	26.02.

Azoderivate des Naphtylamins.

Azobenzol-, Paraazotoluol- und Paraazophenolnaphtylamin können durch Vermischen der verdünnten weingeistigen Lösungen der schwefelsauren Diazokörper mit alkoholischer Naphtylaminlösung dargestellt werden. Sofort beginnt eine Ausscheidung nadelförmiger, die Flüssigkeit ganz erfüllender Krystalle der Schwefelsäureverbindungen der neuen Azoderivate, welche durch Umkrystallisiren aus Weingeist rein erhalten werden.

Daraus lassen sich die freien Basen durch Zusatz von Ammoniak als gelbbraune Niederschläge abscheiden. Sie werden auf einem Filter gesammelt, gewaschen, abgepresst, getrocknet und aus siedendem Benzol umkrystallisirt.

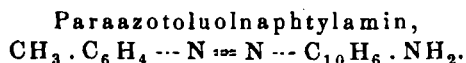


Mikroskopische, sammtschwarze Nadeln, welche sich in Wasser sehr schwer, in Alkohol leichter und mit carmoisinrother Farbe auflösen, von Aether aber gar nicht aufgenommen werden. Alkalien zerlegen das Salz unter Abscheidung der Basis.

	Gefunden	Ber. f. $C_{32}H_{28}N_6SO_4$
C	—	64.86
H	—	4.72
N	14.00	14.19
SO ₄	16.55	16.22.

Die Wasserbestimmung durch Trocknen bei 110° ergab:

		Ber. f. $C_{32}H_{28}N_6SO_4 + 4H_2O$
H ₂ O	10.46	10.84.



Rubinrothe Krystallblätter vom Schmelzpunkte 145°. In Wasser unlöslich, in siedendem Alkohol und Benzol unlöslich.

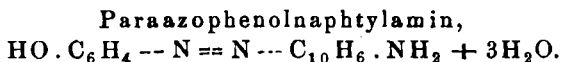
	Gefunden	Berechnet
C	78.08	78.16
H	5.79	5.75
N	16.55	16.09.

Schwefelsaures Salz. Stahlblaue Nadeln, die beim Trocknen auf 105° unter Verlust von 3 Mol. Wasser schön grün werden. Die weingeistige Lösung ist carmoisinroth gefärbt.

	Gefunden	Berechnet für
		$2(\text{C}_{17}\text{H}_{15}\text{N}_3)\text{H}_2\text{SO}_4 + 3\text{H}_2\text{O}$
H_2O	8.79	8.01.

Die bei 110° getrocknete Substanz ergab bei der Analyse folgende Zahlen:

	Gefunden	Berechnet für
		$2(\text{C}_{17}\text{H}_{15}\text{N}_3)\text{H}_2\text{SO}_4$
C	65.80	—
H	5.16	—
N	13.55	13.95
SO_4	15.48	15.56.



Orangefarbige, zu Büscheln vereinigte, mehrere Linien lange Nadeln vom Schmelzpunkte 170°.

Beim Trocknen verlieren sie zwei Moleküle Krystallwasser und werden dabei dunkelbraun, das dritte Molekül geht bei 100° noch nicht fort.

	Gefunden	Berechnet für
		$(\text{C}_{16}\text{H}_{13}\text{N}_3\text{O} + \text{H}_2\text{O}) + 2\text{H}_2\text{O}$
H_2O	11.78	11.35.

Für die bei 100° getrocknete Substanz:

	Gefunden	Ber. f. $\text{C}_{16}\text{H}_{13}\text{N}_3\text{O} + \text{H}_2\text{O}$
C	68.16	68.33
H	5.35	5.33
N	15.26	14.95
O	—	11.39.

Schwefelsaures Salz, $2(\text{C}_{16}\text{H}_{13}\text{N}_3\text{O})\text{H}_2\text{SO}_4 + 6\text{H}_2\text{O}$. Grüne Nadeln. In Weingeist mit blauer, in verdünnter Essigsäure mit blauvioletter Farbe löslich. In Wasser nahezu unlöslich.

	Gefunden	Berechnet für
		$2(\text{C}_{16}\text{H}_{13}\text{N}_3\text{O})\text{H}_2\text{SO}_4 + 6\text{H}_2\text{O}$
H_2O	15.00	14.75.

Das Wasser wurde durch Trocknen auf 120° bestimmt. Die trockene Substanz ergab folgende Zahlen:

	Gefunden	Berechnet für $2(C_{16}H_{13}N_3O)H_2SO_4$
C	—	61.54
H	—	4.49
N	13.13	13.47
O	—	5.12
SO ₄	15.84	15.38.

62. Zd. H. Skraup: Oxydationsprodukte der Chinabasen.

Vorläufige Mittheilung.

(Eingegangen am 8. Februar; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Im letzten Hefte dieser Berichte veröffentlicht Hr. Königs eine Untersuchung über die Oxydation des Cinchonins mittelst Chromsäure, die von mir erzielte Resultate so nahe berührt, dass ich mich veranlasst sehe, über meine Arbeit schon heute zu berichten, so ungeschlossen deren Ergebnisse in mehr als einer Richtung auch sind.

Frühere Untersuchungen über die Zusammensetzung des Cinchonins, sowie über dessen Spaltung in Ameisensäure und Cinchotenin machten es mir wahrscheinlich, dass die Cinchoninsäure Weidel's, falls sie überhaupt ein Zerfallsprodukt und nicht etwa ein durch Kohlenstofffixirung entstandenes Derivat ist, die ihr von Weidel beigelegte Formel nicht besitzen dürfte.

Zunächst habe ich die Säure untersucht, die sich unter den Produkten der Einwirkung von Kaliumpermanganat auf die erwähnte Chinabase findet, die von Caventou und Willm als Carboxycinchoninsäure zuerst beschrieben wurde, von der Weidel annahm, dass sie Cinchoninsäure sei, und von der ich schon früher mitgetheilt habe, dass sie erst bei energischerer Operation also aus dem Cinchotenin entstehe.

Weidel's Vermuthung hat sich bestätigt, nur habe ich die caffeinartig krystallisirende Säure, die nach jenem wasserfrei sein soll, auch nach wochenlangem Liegen an freier Luft wasserhaltig gefunden. Der Trockenverlust war jedoch bei verschiedenen Präparaten nicht ganz constant und schwankte zwischen 7.4—8.2 pCt., welche Zahlen der Formel $C_{10}H_7NO_2 + H_2O$, die 9.4 pCt. verlangt, am nächsten kommen, jedenfalls aber darthun, dass auch die freien Krystallnadeln der Cinchoninsäure mit Wasser anschliessen, welches an trockener Luft theilweise entweicht. Saure Salze der Cinchoninsäure darzustellen, wollte mir nicht gelingen.