

zender Thiophencarbonsäure hergestelltes Gemenge einer vergleichweisen Prüfung unterworfen, wobei constatirt wurde, dass dasselbe genau das gleiche Verhalten wie das aus Isozuckersäure dargestellte schwefelhaltige Präparat zeigte.

Durch Schwefelbestimmungen wurde ermittelt, dass das aus der Isozuckersäure auf obigem Wege bereitete Säuregemenge zu etwa einem Fünftel aus Thiophencarbonsäure und zu vier Fünfteln aus Brenzschleimsäure besteht.

Bei der zuletzt beschriebenen Reaction wird mithin aus der Isozuckersäure als Hauptproduct ebenfalls ein Furfurderivat und nur in untergeordneter Menge eine der Thiophengruppe zugehörige Verbindung erhalten.

Wir haben, um dieser Abhandlung nicht eine allzugrosse Ausdehnung zu geben, es darin absichtlich vermieden, die Isozuckersäure mit den isomeren, aus Kohlehydraten dargestellten, zweibasischen Säuren von der Formel  $C_6H_{10}O_8$  zu vergleichen. Wir werden diesen Vergleich in einer späteren Mittheilung anstellen und im Anschluss daran die Frage erörtern, ob und inwieweit auf Grund der zur Zeit sicher festgestellten Thatsachen die Isomerie der betreffenden Säuren zu deuten ist.

## 271. R. Nietzki und O. Goll: Zur Kenntniss der Azoverbindungen des Naphtalins.

(Eingegangen am 14. Mai.)

Nachdem wir vor einiger Zeit das  $\alpha$ -Azonaphtalin eingehender untersucht haben, lag es im Interesse der Sache, auch die beiden Isomeren desselben, die  $\beta$ - $\beta$ - und die  $\beta$ - $\alpha$ -Verbindung kennen zu lernen. Die  $\beta$ - $\alpha$ -Verbindung kann sowohl aus dem  $\beta$ -Amidoazonaphtalin, als auch aus dem gemischten ( $\beta$ - $\alpha$ )-Amidoazonaphtalin durch Elimination der Amidgruppe entstehen.

Diese beiden Amidoazokörper sind von Nölting<sup>1)</sup> und Wild dargestellt, aber noch nicht eingehender beschrieben worden.

Wir stellten unsere Versuche zunächst mit dem leichter zugänglichen  $\beta$ -Amidoazonaphtalin an. Dieser Körper lässt sich aus  $\beta$ -Naphtyl-

<sup>1)</sup> Moniteur scientifique 1883, 1163.

amin in ähnlicher Weise und mit derselben Leichtigkeit erhalten, wie die  $\alpha$ -Verbindung aus  $\alpha$ -Naphthylamin.

Aus Xylol oder Anilin krystallisirt, bildet es rothe, bei 156° schmelzende Nadeln, welche sich in concentrirter Schwefelsäure mit violetter Farbe lösen.

Das  $\beta$ -Amidoazonaphtalin zeigt im Vergleich zur  $\alpha$ -Verbindung einen auffallend schwachen Basencharakter. Seine alkoholische Lösung wird wie bei dieser durch Säuren violett gefärbt, doch müssen letztere hier in viel grösserer Concentration angewandt werden, und die gebildeten Salze existiren nur in Gegenwart eines grossen Säureüberschusses.

Da die meisten Amine nur in Form ihrer Salze durch salpetrige Säure in Diazoverbindungen übergeführt werden, haben wir zur Darstellung einer solchen in folgender Weise operirt:

15 g  $\beta$ -Amidoazonaphtalin wurden mit einem Gemisch von 90 g Schwefelsäure und 90 g Wasser möglichst fein angeschlämmt und in die mit Eis gut gekühlte Masse eine concentrirte Lösung von 5 g Natriumnitrit allmählich eingetragen. Die schmutzig violette Masse färbte sich hellbraun, aber selbst beim sorgfältigen Kühlen fand eine starke Gasentwicklung statt. Nach etwa dreistündigem Stehen wurde der Niederschlag abfiltrirt und mit siedendem Alkohol zersetzt.

Wasser schied aus der Lösung einen braunen Niederschlag ab.

Die gebildete Substanz wurde zunächst aus Alkohol krystallisirt, und da sie bei weiterer Reinigung ihre Löslichkeit in demselben verlor, wurde später Eisessig und schliesslich Anilin als Lösungsmittel angewandt.

Versetzt man die Lösung des Körpers in Anilin noch warm mit Alkohol, so scheidet sich derselbe beim Erkalten in schönen, rothbraunen Nadeln ab.

Der Körper schmilzt bei 176° und lässt sich in prachtvoll goldglänzenden Nadelchen sublimiren. In concentrirter Schwefelsäure löst er sich mit rothvioletter Farbe.

Die Analyse zeigte, dass hier kein Azonaphtalin, sondern ein Oxyazonaphtalin von der Formel  $C_{20}H_{13}N_2OH$  vorlag.

|   | Berechnet | Gefunden |        |
|---|-----------|----------|--------|
|   |           | I.       | II.    |
| C | 80.54     | 80.36    | — pCt. |
| H | 4.69      | 5.08     | — »    |
| N | 9.39      | —        | 9.93 » |

Wir vermutheten, dass die Substanz mit dem Oxyazonaphtalin, welches sich durch Einwirkung von  $\beta$ -Diazonaphtalin auf  $\beta$ -Naphтол erhalten lässt, identisch sei. Ein directes Vergleichen mit dem auf

letzterem Wege dargestellten Körper hat diese Voraussetzung bestätigt.

Die Bildung des Körpers lässt sich wohl nur so erklären, dass die salpetrige Säure auf das  $\beta$ -Amidoazonaphtalin zunächst unter Bildung eines Diazokörpers reagirt. Diese Diazoverbindung scheint jedoch sehr labiler Natur zu sein und zersetzt sich vermuthlich schon zum Theil beim blossen Stehen, wenigstens lässt die stark auftretende Gasentwicklung eine solche Zersetzung vermuthen. Ob beim späteren Kochen mit Alkohol noch ein Theil davon in das gesuchte Azonaphtalin übergeht, müssen wir vorläufig unentschieden lassen, da die entstandenen Producte schwer zu reinigen waren. Zersetzt man die Diazoverbindung anstatt mit Alkohol mit Wasser, so wird ebenfalls reichlich Oxyazonaphtalin gebildet.

Jedenfalls scheint uns durch die obige Umwandlung des  $\beta$ -Amidoazonaphtalins in Oxyazonaphtalin der Beweis beigebracht, dass ersteres wirklich eine Amidogruppe enthält.

Durch die Arbeiten von Th. Zincke<sup>1)</sup>, Lawson<sup>2)</sup> und Sachs<sup>3)</sup> wird die Existenz einer Amidogruppe in den Orthoamidoazoverbindungen in Zweifel gezogen.

Die Thatsache, dass das  $\beta$ -Amidoazonaphtalin, ebenso wie dieses durch Nölting und Witt vom *o*-Amidoazotoluol constatirt wurde, eine Diazoverbindung bildet, zeigt wohl deutlich, dass ein Unterschied in der Constitution der Ortho- und Paraamidoazokörper, wenigstens im Sinne der von Hrn. Zincke für erstere aufgestellten Formeln, nicht vorliegen kann.

Da diese Frage nicht in der Richtung unserer Arbeit liegt, beabsichtigen wir auch nicht, dieselbe experimentell weiter zu verfolgen.

Basel, Universitätslaboratorium.

---

<sup>1)</sup> Diese Berichte XVIII, 3132 u. 3142.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XVIII, 796 u. 2422.

<sup>3)</sup> Diese Berichte XVIII, 3145.