

zu entscheiden, reichen die bis jetzt gemachten Erfahrungen noch nicht aus. Jedenfalls aber steht soviel fest, dass mit steigendem Kohlenstoffgehalt der Alkylreste die Additionsfähigkeit abnimmt.

Freiburg i. Br., im October 1886.

582. Otto N. Witt: Ueber die Eurhodine und Laurent's Naphtase.

(4. Mittheilung über Eurhodine.)

(Eingegangen am 29. October 1886.)

Vor Kurzem habe ich gezeigt¹⁾, dass die Piria'sche Naphtionsäure ($\alpha_1\alpha_2$ -Naphtylaminsulfonsäure) bei ihrer Ueberführung in Azofarbstoffe die substituierende Azogruppe in der β -Stellung empfängt und dass in Folge dessen die so entstandenen Farbstoffe bei der Reduction eine Sulfonsäure des Orthonaphtylendiamins liefern, welche sich durch Behandlung mit Phenanthrenchinon in die Sulfonsäure des Diphenylnaphtazins²⁾ quantitativ überführen lässt.

Es lag nun nahe, zu versuchen diese Sulfonsäure durch die Kalischnmelze in das zugehörige und bis jetzt unbekannte Eurhodol überzuführen. In der That gelingt diese Ueberführung mit ausserordentlicher Leichtigkeit und vollständig quantitativ.

Das beschriebene citronengelbe Natriumsalz der Diphenylnaphtazinsulfonsäure wird in einer Silberschale mit soviel starker Kalilauge und festem Kali versetzt, dass nach der Auflösung des letzteren und Verdampfung des überschüssigen Wassers ein steifer, gelber Brei entsteht. Erhitzt man diesen unter beständigem Umrühren auf offener Flamme, so tritt ein Moment ein, in welchem die gelbe Farbe des Gemisches plötzlich in eine rein zinnoberrothe übergeht. Die Umsetzung ist dann vollendet und jede Spur der Sulfonsäure verschwunden.

¹⁾ Zur Constitution der Naphtionsäure und des Congoroths, diese Berichte XIX, 1719.

²⁾ Der Majorität der über diesen Gegenstand arbeitenden Forscher folgend, werde ich von jetzt an die Körper dieser Klasse als »Azine« bezeichnen, eine Aenderung, welche unabweisbar geworden ist, nachdem die von Hinsberg für die »Chinoxaline« angenommene Constitution sich als die wahrscheinliche Constitution der Ketinbasen erwiesen hat. S. Oeconomides, diese XIX, Berichte 2524.

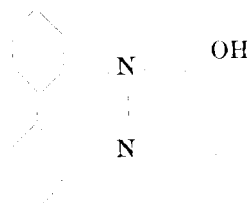
Beim Auflösen der Schmelze in Wasser bleibt das Kaliumsalz des neuen Eurhodols als orangerotes krystallinisches Pulver grösstentheils ungelöst und kann in dieser Form gesammelt werden. Da es sich indessen beim Auswaschen allmählich auflöst, so thut man besser, die mit Wasser mässig verdünnte Schmelze in überschüssige Salzsäure einzutragen, wobei sich das Chlorhydrat des neuen Eurhodols als zinnoberrothes, völlig unlösliches Pulver abscheidet. Nimmt man statt Salzsäure Essigsäure, so fällt das freie Eurhodol in Form orange-gelber krystallinischer Flocken.

Dieses neue Eurhodol ist als solches vollkommen unlöslich in allen mir bekannten Lösungsmitteln. Eine Krystallisation desselben ist mir daher blos auf einem Umwege gelungen. Es zeigte sich nämlich, dass das bereits erwähnte zinnoberrothe Chlorhydrat die Unlöslichkeit seiner Muttersubstanz nicht theilt, sondern sich unzersetzt, mit rother Farbe in siedendem Phenol auflöst, ohne indessen beim Erkalten leicht zu krystallisiren. Lässt man daher eine solche Lösung auf etwa 100° abkühlen und versetzt nun mit siedendem Alkohol, welchem ganz wenig Anilin zugefügt ist, so wird durch das letztere die vorhandene Salzsäure abgesättigt, die Lösung wird gelb und es beginnt die Abscheidung feiner seidenglänzender Nadeln des Eurhodols. Diese werden auf dem Saugfilter gesammelt, mit siedendem Alkohol gewaschen und bei 130 bis 140° getrocknet.

Die Analyse bestätigte die erwartete Zusammensetzung $C_{24}H_{14}N_2O$.

Gefunden		Berechnet	
C	83.24	I. 82.82	II. —
H	4.05	4.27	—
N	8.09	—	8.20
N	4.62	—	—
100.00			

Ueber die Constitution dieses Körpers kann kein Zweifel obwalten. Dieselbe ist, der Sulfonsäure entsprechend, welche als Ausgangsmaterial diente:



Der neue Körper bildet rein gelbe, aus feinen Nadeln zusammengesetzte, wollige Flocken. Für sich erhitzt sublimirt er, unter partieller Verkohlung, in der allen Eurhodinkörpern eigenen lockeren Form.

Er löst sich in siedender rauchender Salpetersäure unter Bildung eines Nitroderivates.

Ganz ausserordentlich schön und charakteristisch ist die Schwefelsäurereaction des neuen Körpers. In concentrirter Schwefelsäure löst er sich nämlich mit tiefreinblauer Farbe, welche so intensiv ist, dass die allergeringsten Spuren zu ihrer Entstehung ausreichen. Es bildet sich offenbar das zweifach schwefelsaure Salz. Da dasselbe aber nur bei fast vollständiger Abwesenheit von Wasser existenzfähig ist, so genügt ein sehr geringer Wasserzusatz zu der blauen Lösung, um die Farbe derselben aus blau in das prachtvolle Carminroth des einfach sauren Sulfates umschlagen zu lassen, welches sich als fein krystallinische Fällung abscheidet. Der Farbenwechsel ist nicht, wie bei den meisten andern Eurhodinkörpern, ein allmählicher, sondern ein ganz plötzlicher, aus tiefem Blau in leuchtendes Roth.

Erhitzt man die blaue Schwefelsäurelösung dieses Eurhodols, so tritt ein Punkt ein, wo die Farbe aus blau durch violett und roth rasch in gelb übergeht. Es entsteht eine Sulfosäure, welche Wolle schwefelgelb färbt. Eine andere, wahrscheinlich Monosulfosäure entsteht beim Erwärmen des Eurhodols mit rauchender Schwefelsäure auf dem Wasserbade, wobei die Lösung rein violett wird. Beim Verdünnen mit Wasser und Zusatz von essigsauerm Natrium scheidet sich das (saure) Natriumsalz dieser Sulfosäure als gelatinöser rother Niederschlag aus.

Es sei hier noch bemerkt, dass das neue Eurhodol, wie viele Eurhodinkörper in hohem Grade die Eigenschaft zeigt, beim Reiben elektrisch zu werden. Versucht man dasselbe in trockenem Zustande im Achatmörser zu verreiben, so geräth die ganze Masse in hüpfende Bewegung und wird weithin zerstreut. Seine Muttersubstanz, die Diphenylnaphtazinsulfosäure ist ziemlich lichtempfindlich. Die citronengelben Nadeln ihres Natriumsalzes werden schon durch zerstreutes Tageslicht roth gefärbt.

Ersetzt man in den beschriebenen Versuchen das Phenanthrenchinon durch β -Naphtochinon, so verlaufen dieselben ganz ähnlich, dagegen sind die Ausbeuten, wie immer, wenn β -Naphtochinon zur Azinbereitung dient, kümmerliche. Die entstandene α - β -Naphtazinsulfosäure liefert in der Kalischmelze ein Eurhodol, welches dem beschriebenen ähnlich und ohne weiteres Interesse ist, diese Reaction wurde daher nur qualitativ verfolgt.

Dagegen erwies sich das diesen Substanzen zu Grunde liegende Naphtazin als ein interessanter Körper. Derselbe ist nämlich identisch mit der von Laurent entdeckten Naphtase.

Dieser Körper wurde von Laurent¹⁾ bei der Destillation von α -Nitronaphtalin mit gebranntem Kalk erhalten. Doerr²⁾ erhielt den gleichen Körper ebenfalls mit sehr schlechten Ausbeuten durch Destillation von Nitronaphtalin mit Zinkstaub und Schichuzky³⁾ durch Destillation von α -Naphtylamin mit Bleioxyd. Klobukowski⁴⁾ studirte den Körper und seine Bildungsweisen näher und bestätigte die schon von Doerr gemachte Angabe, dass in der Naphtase das bis dahin unbekannte α -Azonaphtalin vorliege. Keiner dieser Forscher scheint versucht zu haben, diese Ansicht durch Reduction des Azokörpers zu α -Naphtylamin zu bestätigen. Als nun später Nietzki und Goll⁵⁾ das wahre α -Azonaphtalin darstellten und zeigten dass dasselbe von dem Laurent'schen Körper durchaus verschieden sei, wurde die Constitution dieses letzteren wieder ebenso räthselhaft wie sie es Anfangs gewesen war.

Es hat sich nun herausgestellt, das die Naphtase nichts anderes ist, als α - β -Naphtazin



und dass der Bruttoformel derselben 2H weniger zukommen, als bisher angenommen wurde. Dass dieser Umstand in den vorliegenden Analysen nicht zum Ausdruck kommt, ist bei einem so hoch molekularen, wasserstoffarmen Körper, welcher ausserdem noch seines Stickstoffgehaltes wegen mit vorgelegten Kupferspiralen verbrannt werden muss, nicht zu verwundern. Auffallender ist es dagegen, dass seine deutlich basischen Eigenschaften bisher unbeachtet geblieben sind. Der Körper löst sich in concentrirter Schwefelsäure mit rein violetter Farbe. Beim Zusatz von Wasser aber wird er nicht, wie die bisherigen Autoren angeben, ohne weiteres gefällt, sondern es tritt zunächst eine Farbenänderung der Lösung in intensives Orangegelb ein und erst weiterer Zusatz von viel Wasser wirkt fällend. Ebenso ist es Klobukowski, welcher eine Methode zur Krystallisation des Körpers durch Zusatz von Wasser zu einer eisessigsalpetersauren

¹⁾ Laurent, Ann. chem. pharm. IX, 384.

²⁾ Doerr, diese Berichte III, 291; X, 772.

³⁾ Schichuzky, diese Berichte VII, 1454.

⁴⁾ Klobukowski, diese Berichte X, 570.

⁵⁾ Nietzki und Goll, diese Berichte XVIII, 297.

Lösung desselben angiebt, nicht aufgefallen, dass diese Lösung eine intensiv gelbe Farbe besitzt.

Zur Darstellung des Körpers lässt man β -Naphtochinon auf Orthonaphtylendiamin in essigsaurer Lösung einwirken. Die Reaction erfolgt nicht glatt, sondern ist von der Bildung dunkler Nebenproducte begleitet.

4.6 g reines Orthonaphtylendiamindichlorhydrat (durch Reduction von Phenylazo- β -Naphtylamin dargestellt), werden in möglichst wenig heissem Wasser gelöst. Diese Lösung wird nach dem Erkalten mit 5 g krystallisirtem Natriumacetat und 50 ccm Eisessig versetzt und in einer Kältemischung abgekühlt. Sie wird alsdann mit einer ebenfalls abgekühlten Lösung von 3.2 g β -Naphtochinon in 50 ccm Eisessig vermischt und einige Stunden sich selbst überlassen. Aus der sehr dunklen Lösung scheidet sich das neue Azin als schwarzbrauner Krystallniederschlag aus, welcher abgesaugt, mit heissem Alkohol gewaschen und der Sublimation oder Destillation unterworfen wird. Das Azin ist ganz unzersetzt flüchtig, während die begleitenden Farbstoffe verkohlen.

Obgleich die Substanz keineswegs so total unlöslich ist, wie Klobukowski angiebt, so war es doch ziemlich schwierig, ein passendes Medium für die Krystallisation desselben zu finden, weil die meisten Lösungsmittel in der Wärme nur wenig mehr von demselben aufnehmen als in der Kälte. Ein bequemer Weg zur Erreichung des gesuchten Zweckes ergab sich schliesslich in der Verwendung von Naphtalin, welches bei seinem Siedepunkte grosse Mengen des Azins aufzunehmen im Stande ist. Man lässt vollständig erkalten und kocht den erhaltenen Krystallkuchen mit Alkohol oder Benzol aus, wobei das Azin in Form schöner gelber Nadeln ungelöst zurückbleibt. Dasselbe wurde bei 130—140° getrocknet und analysirt.

	Berechnet		Gefunden	
	für $C_{20}H_{14}N_2$	für $C_{20}H_{12}N_2$	I	II
C	85.10	85.71	85.79	—
H	4.97	4.29	5.06	—
N	9.93	10.00	—	10.17
	100.00	100.00		

Die gelben Nadeln dieses Körpers schmelzen bei 275° scharf. In Alkohol, Benzol und Eisessig lösen sie sich spärlich, mit schwacher violetter Fluorescenz, Phenol und Anilin lösen reichlicher. Concentrirte Schwefelsäure löst mit reinvioletter Farbe, beim Verdünnen wird die Lösung orangegelb und lässt schliesslich unter Entfärbung die freie Base fallen. Das $\alpha\beta$ -Naphtazin ist unzersetzt flüchtig und sublimirt leicht in Form langer, gelber Nadeln oder wolliger Flocken. Bei raschem Erhitzen destillirt es als rasch erstarrendes gelbes Oel.

Zum Vergleich habe ich Naphtase aus α -Nitronaphtalin nach der Methode von Doerr dargestellt. Ich habe die Reactionen derselben mit den angegebenen Reactionen des α - β -Naphtazins verglichen und gefunden, dass beide Körper sowohl in diesen Reactionen, als auch in ihrem ganzen Habitus genau übereinstimmen.

Bei allen bisher beobachteten Bildungsweisen der Naphtase entsteht dieselbe, wie schon Klobukowski angiebt, der dieselben vergleichend studirt hat, nur in verschwindenden Mengen. Es wäre daher müßig, theoretische Speculationen über die Bildungsweise derselben anzustellen. Nur soviel läßt sich sagen, dass der Sauerstoff des Nitronaphtalins bei hoher Temperatur oxydirend auf dasselbe einwirkt und dass dabei eine Condensation zu Naphtazin stattfindet. Die von den verschiedenen Experimentatoren zugesetzten unorganischen Substanzen dienen einfach zur Ueberhitzung des Nitronaphtalins und zur Verhinderung allzurachen Verdampfens; und es ist daher ganz gleichgültig, ob man Aetzkalk oder Zinkstaub anwendet.

Organisches Laboratorium der Königl. techn. Hochschule zu
Berlin, den 27. October 1886.

**583. B. Rathke: Bemerkungen zu einer Abhandlung des
Herrn Merling.**

[Aus dem chemischen Institut zu Marburg.]

(Eingegangen am 29. October.)

Das letzte Heft dieser Berichte enthält eine Publication des Herrn Merling, welche mir ein wesentliches Verdienst an der richtigen Deutung seines Bromdimethylpiperidinanmoniumbromids zuweisen will, und aus welcher leicht ein Vorwurf für Herrn Roser herausgelesen werden könnte, als ob derselbe geistiges Eigenthum, das ihm nicht gebührte, für sich in Anspruch genommen habe. Ich habe darauf in Herrn Roser's wie in meinem eigenen Interesse einige Worte zu erwidern.

Es geschieht wohl in jedem Laboratorium, dass die daselbst Arbeitenden ihren Untersuchungen gegenseitiges Interesse zuwenden und ihre Meinungen über dieselben austauschen. So sind auch hier die Arbeiten des Herrn Merling seiner Zeit zwischen ihm und den Herren Zincke, Roser und mir selbst häufiger besprochen worden, und es