

Lähmung (Seitenlage), kurze Krämpfe und bald danach ruhiges Verenden. Die Section ergibt nichts. Das Herz unversehrt reizbar.

6. Bastardpinscher von 4700 g bekommt 0.045 g in dem nicht leeren Magen. Ist 15 Min. später träge in seinen Bewegungen, zeigt aber sonst nichts.

Alles in allem scheint man schliessen zu dürfen, dass die Base zuerst und hauptsächlich auf das Grosshirn wirkt und zwar rein lähmend.

190. Paul Matthes: Ueber Azoderivate secundärer β -Naphtylamine und deren Oxydation.

[Aus dem chemischen Institut zu Marburg.]

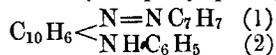
(Eingegangen am 26. April; mitgetheilt von H. Will.)

Die Gesichtspunkte, unter welchen die folgende Arbeit ausgeführt worden ist, sind bereits in der vorhergehenden Arbeit auseinandergesetzt worden, ich kann mich daher auf eine Darlegung der von mir erhaltenen Resultate beschränken.

Die Darstellung der betreffenden Azoverbindungen geschah im Wesentlichen nach dem von Zincke und Lawson¹⁾ angegebenen Verfahren, also in alkoholischer Lösung; nur neigen einige der Verbindungen sehr zur Spaltung in Azin und muss bei deren Bildung ein grösserer Ueberschuss von Säure sowie zu starkes Erhitzen vermieden werden.

Die Oxydation wurde theils mit Chromsäure, theils mit Kaliumbichromat vorgenommen und die entstehenden chromsauren Salze dann mit Hülfe von Alkohol und Salzsäure in die salzsauren Salze übergeführt.

p-Toluolazo- β -naphtylphenylamin.



Aus β -Naphtylphenylamin und *p*-Toluoldiazochlorid dargestellt; man kann die Einwirkung bei 60—65° vor sich gehen lassen und reinigt die abgeschiedene Azoverbindung, welche, wenn nöthig, durch Uebergiessen mit etwas Aether in den krystallinischen Zustand übergeführt werden kann, durch Umkrystallisiren aus heissem Alkohol oder heisser Essigsäure.

¹⁾ Diese Berichte XX, 1168.

Derbe und tiefrothe Nadeln von schönem metallischem Glanz, in Benzol leicht löslich, weniger leicht in Alkohol und Eisessig. Schmelzpunkt 120°.

0.2085 g lieferten 0.624 g Kohlensäure und 0.114 g Wasser.

0.184 g lieferten 19.8 ccm Stickstoff bei 9° und 746 mm Druck.

| | Ber. für $C_{23}H_{19}N_3$ | Gefunden |
|---|----------------------------|------------|
| C | 81.90 | 81.62 pCt. |
| H | 5.63 | 6.07 » |
| N | 12.46 | 12.70 » |

Ammoniumbase aus *p*-Toluolazo- β -naphthylphenylamin.

Die Oxydation gelingt am besten mit chromsaurem Kali; man löst die Azoverbindung in der zehnfachen Menge heissen Eisessigs, lässt auf 40—45° erkalten und setzt in kleinen Antheilen eine concentrirte heisse Lösung von Kaliumbichromat hinzu, bis die Flüssigkeit eine braune Farbe angenommen hat und mit Wasser einen gelben Niederschlag giebt. Man verdünnt jetzt mit Wasser, lässt erkalten, filtrirt das flockig krystallinische Chromat der Base ab und erwärmt es zur Ueberführung in das Chlorid mit Alkohol und Salzsäure.

Die Reduction der Chromsäure tritt rasch ein, aber das salzsaure Salz hat keine guten Eigenschaften, es ist sehr leicht löslich und konnte von dem vorhandenen Chromoxydsalz nicht getrennt werden. Auch das schwefelsaure Salz ist leicht löslich und nur mit Hülfe des schwer löslichen salpetersauren Salzes gelang die Reinigung.

Salpetersaures Salz, $C_{23}H_{18}N_3 \cdot NO_3$. Dasselbe ist in Wasser und in kaltem Alkohol schwer löslich, leichter in heissem Alkohol, aus welchem es in feinen weissen, schwach ins Gelbliche spielenden Nadeln krystallisirt; es schmilzt bei 284—285°, nimmt aber schon bei 140° eine röthliche Färbung an.

0.218 g lieferten 0.552 g Kohlensäure und 0.099 g Wasser.

0.1723 g lieferten 20.7 ccm Stickstoff bei 8° und 554 mm Druck.

| | Ber. für $C_{23}H_{18}N_3 \cdot NO_3$ | Gefunden |
|---|---------------------------------------|------------|
| C | 69.34 | 69.06 pCt. |
| H | 4.75 | 5.05 » |
| N | 14.07 | 14.39 » |

Aus dem salpetersauren Salz sind die folgenden Verbindungen nach bekannten Methoden dargestellt.

Pikrinsaures Salz, $C_{23}H_{18}N_3OC_6H_2(NO_2)_3$. Lange feine glänzende gelbe Nadeln, welche bei 238—239° schmelzen, in Wasser ist es kaum löslich, in Eisessig schwer, leichter löst es sich in heissem Alkohol.

0.203 g lieferten 0.459 g Kohlensäure und 0.068 g Wasser.

0.174 g lieferten 22.5 ccm Stickstoff bei 9.5° und 757 mm Druck.

| Ber. für $C_{23}H_{18}N_3O C_6H_2(NO_2)_3$ | Gefunden |
|--|------------|
| C 61.70 | 61.62 pCt. |
| H 3.54 | 3.72 » |
| N 14.87 | 15.39 » |

Platinchloriddoppelsalz, $(C_{23}H_{18}N_3Cl)_2PtCl_4$. Hellgelblicher körniger Niederschlag, auch in heissem Alkohol nur wenig löslich.

0.229 g lieferten 0.425 g Kohlensäure und 0.068 g Wasser.

0.1985 g lieferten 13.5 ccm Stickstoff bei 8° und 757 mm Druck.

0.2588 g lieferten 0.047 g Platin.

| Ber. für $(C_{23}H_{18}N_3Cl)_2PtCl_4$ | Gefunden |
|--|------------|
| C 51.06 | 50.67 pCt. |
| H 3.33 | 3.30 » |
| N 7.78 | 8.18 » |
| Pt 18.01 | 18.16 » |

Quecksilberchloriddoppelsalz, $C_{23}H_{18}N_3Cl \cdot HgCl_2$. Weisser, etwas krystallinischer Niederschlag, in viel heissem Alkohol löslich, in Wasser fast unlöslich.

0.582 g lieferten 0.208 g Schwefelquecksilber.

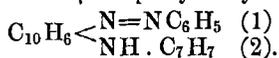
| | Berechnet | Gefunden |
|----|-----------|------------|
| Hg | 31.13 | 30.81 pCt. |

Zinnchlorürdoppelsalz, $C_{23}H_{18}N_3Cl \cdot SnCl_2$. Wird durch Fällung hergestellt, lässt sich aber aus heissem Alkohol umkrystallisiren und bildet kleine, schwach gefärbte Nadelchen, welche bei etwa 145° rothbraun werden und bei $175-176^{\circ}$ schmelzen.

0.325 g gaben 0.086 g Zinnsäure.

| | Berechnet | Gefunden |
|----|-----------|------------|
| Sn | 21.03 | 20.86 pCt. |

Benzolazo- β -naphtyltolylamin,



Wird aus β -Naphtyltolylamin ¹⁾ und Benzoldiazochlorid in derselben Weise dargestellt, wie die vorhergehende Azoverbindung.

Lange derbe tiefrothe metallglänzende Nadeln, in Benzol und heissem Eisessig leicht löslich, schwerer in Alkohol und in Aether; der Schmelzpunkt liegt bei 152° .

0.2632 g lieferten 0.785 g Kohlensäure und 0.1397 g Wasser.

0.192 g lieferten 20.2 ccm Stickstoff bei 8° und 757 mm Druck.

| Ber. für $C_{23}H_{19}N_3$ | Gefunden |
|----------------------------|------------|
| C 81.90 | 81.30 pCt. |
| H 5.63 | 5.90 » |
| N 12.46 | 12.64 » |

¹⁾ O. N. Witt, diese Berichte XX, 578.

Ammoniumbase aus Benzolazo- β -naphtyltolylamin.

Die Oxydation wird am besten mit einer wässrigen Lösung von Chromsäure (1:9) bei einer Temperatur von 25–30° vorgenommen. Die Azoverbindung löst man in 15 Theilen warmen Eisessigs. Die weitere Verarbeitung geschieht wie bei der vorhin beschriebenen Verbindung mit Hülfe des salpetersauren Salzes.

Salpetersaures Salz, $C_{23}H_{18}N_3 \cdot NO_3$. Kurze feine Nadeln von schwach gelblicher Färbung; die Lösungsverhältnisse sind dieselben wie bei der isomeren Verbindung, der Schmelzpunkt liegt aber bedeutend höher, es schmilzt noch nicht bei 320°.

0.227 g lieferten 0.5755 g Kohlensäure und 0.0996 g Wasser.

0.185 g lieferten 22.6 ccm Stickstoff bei 9° und 754 mm Druck.

| | Ber. für $C_{23}H_{18}N_3NO_3$ | Gefunden |
|---|--------------------------------|------------|
| C | 69.34 | 69.14 pCt. |
| H | 4.75 | 4.92 » |
| N | 14.07 | 14.57 » |

Pikrinsaures Salz, $C_{23}H_{18}N_3 \cdot O \cdot C_6H_2(NO_2)_3$. Feine gelbe Nadeln, denen des isomeren Salzes sehr ähnlich, aber etwas dunkler von Färbung. Die Lösungsverhältnisse sind annähernd dieselben. Der Schmelzpunkt liegt höher, bei 206–207°.

0.227 g lieferten 0.5115 g Kohlensäure und 0.0776 g Wasser.

0.175 g lieferten 22.6 ccm Stickstoff bei 9° und 754 mm Druck.

| | Berechnet für $C_{23}H_{18}N_3OC_6H_2(NO_2)_3$ | Gefunden |
|---|---|------------|
| C | 61.70 | 61.48 pCt. |
| H | 3.54 | 3.79 » |
| N | 14.87 | 15.31 » |

Platindoppelsalz, $(C_{23}H_{18}N_3 \cdot Cl)_2PtCl_4$. Gelblicher, in Wasser und in Alkohol wenig löslicher Niederschlag. Der Schmelzpunkt liegt sehr hoch.

0.243 g lieferten 0.4547 g Kohlensäure und 0.0765 g Wasser.

0.235 g lieferten 16.4 ccm Stickstoff bei 9° und 748 mm Druck.

0.274 g lieferten 0.050 g Platin.

| | Berechnet für $(C_{23}H_{18}N_3Cl)_2PtCl_4$ | Gefunden |
|----|--|------------|
| C | 51.06 | 51.07 pCt. |
| H | 3.33 | 3.45 » |
| N | 7.78 | 8.26 » |
| Pt | 18.01 | 18.25 » |

Zinnchlorürdoppelsalz, $C_{23}H_{18}N_3Cl \cdot SnCl_2$. Bildet derbe, schwach gelbliche Nadeln, welche sich bei 180° braunroth färben und bei 205–206° schmelzen; im Uebrigen gleicht es der isomeren Verbindung.

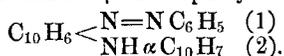
Die Zinnbestimmung liess sich nicht durch Einäschern im Porzellantiegel ausführen, es wurde regelmässig viel zu wenig Zinn gefunden (13.26 pCt. und 10.33 pCt.), sie wurde deshalb durch Fällen mit Schwefelwasserstoff vorgenommen.

0.2170 g lieferten 0.391 g Kohlensäure und 0.0665 g Wasser.

0.2250 g lieferten 0.0775 g SnS_2 .

| Ber. für $\text{C}_{23}\text{H}_{19}\text{N}_3\text{Cl} \cdot \text{SnCl}_2$ | Gefunden |
|--|------------|
| C 48.20 | 48.14 pCt. |
| H 3.20 | 3.41 » |
| Sn 21.07 | 21.20 » |

Benzolazo- $\alpha\beta$ -dinaphtylamin,



Die Darstellung dieser Verbindung aus $\alpha\beta$ -Dinaphtylamin¹⁾ und Benzoldiazochlorid gelingt nicht leicht; die sich abscheidende Azoverbindung ist stets durch eine Beimengung tief violett gefärbt.

Diese Färbung wird, wie ich erst nach Abschluss dieser Versuche und bei Anwendung grösserer Quantitäten gefunden habe²⁾, durch das salzsaure Salz der isomeren α -Azoverbindung

$\text{C}_{10}\text{H}_6 \begin{cases} \text{N}=\text{N} \text{C}_6\text{H}_5 & (4) \\ \text{NH} \beta \text{C}_{10}\text{H}_7 & (1) \end{cases}$ hervorgerufen. Durch Zusatz von Ammoniak wird das Salz zersetzt und die Azoverbindungen dann aus Benzol umkrystallisirt, wodurch es gelingt die β -Verbindung rein abzuscheiden.

Dieselbe bildet, wie sich bei den späteren Versuchen herausstellte, wollig intensiv rothe Nadeln, welche bei 167° schmelzen, während ich ein Product von 144—145° erhielt und mit diesem die Oxydation ausführte, da ich es für rein halten durfte; mit Alkohol und Salzsäure gekocht liefert es das von O. N. Witt³⁾ beschriebene unsymmetrische Azin, dessen Schmelzpunkt ich bei 233—234° (10° höher wie Witt) fand, bei der Analyse erhielt ich die richtigen Zahlen.

0.2234 g lieferten 0.6856 g Kohlensäure und 0.1051 g Wasser.

0.2640 g lieferten 25.6 ccm Stickstoff bei 9° und 752 mm Druck.

| Ber. für $\text{C}_{28}\text{H}_{19}\text{N}_3$ | Gefunden |
|---|------------|
| C 83.69 | 83.71 pCt. |
| H 5.09 | 5.23 » |
| N 11.26 | 11.43 » |

¹⁾ Diese Berichte XVI, 17.

²⁾ Diese Berichte XXII, 3344.

³⁾ Diese Berichte XIX, 2791.

Ammoniumbase aus Benzolazo- α - β -dinaphtylamin.

Die Oxydation dieser Azoverbindung zu einer Ammoniumbase gelingt nur bei grosser Vorsicht; man muss eine verdünnte essigsaure Lösung anwenden und die Chromsäurelösung (1:9) tropfenweise und unter Abkühlung zusetzen, bis durch Wasser ein röthlich gelber Niederschlag abgeschieden wird; man lässt dann noch einige Zeit stehen, fällt mit Wasser aus, wäscht aus, löst wieder in Essigsäure und oxydirt nochmals in gelinder Wärme mit Chromsäure. Auf Zusatz von Wasser fällt jetzt das Chromat in genügend reinem Zustande aus, um es mit Alkohol und Salzsäure reduciren zu können¹⁾.

Zur weiteren Steigerung verdampft man den Alkohol, verdünnt mit Wasser, filtrirt und fällt durch Zusatz von Zinnchlorür das Zindoppelsalz aus, welches durch Schwefelwasserstoff zerlegt wird.

Das salzsaure und schwefelsaure Salz dieser Base ist leicht löslich; das salpetersaure Salz schwer löslich; die Zusammensetzung wurde mit Hilfe des Platindoppelsalzes ermittelt.

Weitere Verbindungen konnten, da die Ausbeute an salzsaurem Salz eine sehr schlechte war, nicht dargestellt werden.

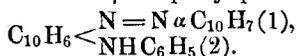
Salpetersaures Salz, $C_{26}H_{18}N_3 \cdot NO_3$. Setzt man zu der Lösung des salzsauren Salzes überschüssige Salpetersäure, so scheiden sich nach einiger Zeit hellbräunliche Körnchen des salpetersauren Salzes aus, die aus Alkohol umkrystallisirt werden können, aber keine charakteristische Form zeigen; sie schmelzen bei 245—250° unter Zersetzung.

Platindoppelsalz, $(C_{26}H_{18}N_3Cl)_2PtCl_4$. Das Salz ist wenig charakteristisch; man erhält es in Form eines schwach graugelb gefärbten Niederschlages, welcher unter dem Mikroskop als aus kleinen Körnchen bestehend erscheint; er ist leichter in Alkohol löslich als die isomere Verbindung, konnte aber doch nicht krystallisirt erhalten werden.

0.2386 g gaben 15.3 cem Stickstoff bei 11° und 748 mm Druck.

0.0806 g gaben 0.0140 g Platin.

| Ber. für $(C_{26}H_{18}N_3Cl)_2PtCl_4$ | | Gefunden |
|--|-------|-----------|
| N | 7.28 | 7.50 pCt. |
| Pt | 17.05 | 17.37 » |

 α -Naphthalinazo- β -naphthylphenylamin,

Bei der Darstellung dieser Azoverbindung aus β -Naphthylphenylamin und Naphthalin- α -diazochlorid muss Erwärmung

¹⁾ Zum Theil werden die ungünstigen Resultate wohl dadurch bedingt sein, dass ich kein reines Material verwenden konnte; wiederholt habe ich die Versuche nicht, da die angeregte Frage durch die Oxydation der anderen Azoverbindungen entschieden sein dürfte.

vermieden werden, die Ausbeute ist dann nahezu quantitativ und die Reinigung leicht.

Die Verbindung bildet schöne dunkelrothe, metallglänzende Nadeln, welche bei 140° schmelzen; in Alkohol ist sie schwer, in Benzin, Benzol und Eisessig leichter löslich. Zum Umkrystallisiren eignet sich am besten Eisessig.

0.2246 g lieferten 0.6877 g Kohlensäure und 0.1056 g Wasser.

| | | |
|---|----------------------------|------------|
| | Ber. für $C_{26}H_{19}N_3$ | Gefunden |
| C | 83.69 | 83.51 pCt. |
| H | 5.09 | 5.21 » |

Ammoniumbase aus α -Naphtalinazo- β -naphtylphenylamin.

Zur Oxydation löst man die Azoverbindung in der 15fachen Menge Eisessig in der Wärme, lässt vollständig erkalten und fügt nun nach und nach in kleinen Antheilen soviel feste Chromsäure zu, als Azoverbindung angewandt wurde. Nach einiger Zeit tritt Erwärmung ein; hat dieselbe nachgelassen, so setzt man überschüssige Chromsäurelösung zu und fällt dann mit Wasser aus.

Die Reduction des Chromats mit Alkohol und Salzsäure verläuft wenig glatt, das Salz resp. die Base scheint sich theilweise zu zersetzen und darf man nicht unnöthig lange erwärmen. Zu der alkoholhaltigen Flüssigkeit setzt man Salpetersäure, wodurch das salpetersaure Salz ausgefällt wird, während das stets in mehr oder minder

grosser Menge vorhandene Azin $C_{10}H_6$  C_6H_4 grösstentheils in Lösung bleibt; durch Auswaschen mit Alkohol kann man den Rest entfernen.

Salpetersaures Salz, $C_{26}H_{18}N_3NO_3$. Krystallisirt aus heissem Alkohol in weissen Nadeln, welche einen schwachen Stich in's Gelbliche besitzen. Der Schmelzpunkt liegt über 320° und unterscheidet es sich hierdurch wesentlich von der isomeren Verbindung.

| | | |
|---|--------------------------------|------------|
| | Ber. für $C_{26}H_{18}N_3NO_3$ | Gefunden |
| C | 71.89 | 71.49 pCt. |
| H | 4.15 | 4.43 » |

Pikrinsaures Salz, $C_{26}H_{18}N_3NO_3$. Man stellt es am besten aus dem salpetersauren Salz durch Fällen mit Pikrinsäure dar. Es ist in Alkohol nur wenig löslich, leichter in heisser Essigsäure, aus welcher es in kurzen feinen gelben bei 270—271° schmelzenden Nadeln krystallisirt.

0.2013 g lieferten 0.4707 g Kohlensäure und 0.0713 g Wasser.

0.2650 g lieferten 31.8 ccm Stickstoff bei 9° und 747 mm Druck.

| | |
|--|------------|
| Ber. für $C_{26}H_{18}N_3O C_6H_2(NO_2)_3$ | Gefunden |
| C 64.00 | 63.72 pCt. |
| H 3.33 | 3.54 » |
| N 14.00 | 14.21 » |

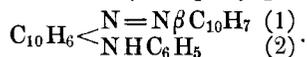
Platindoppelsalz, $(C_{26}H_{18}N_3Cl)_2PtCl_4$. Wird durch Fällen des salpetersauren Salzes mit Platinchlorid als ein hellgelber Niederschlag erhalten; in heissem Alkohol und noch besser in heisser Essigsäure löst es sich auf und scheidet sich körnig krystallinisch wieder aus.

0.2518 g Substanz lieferten 16 cem Stickstoff bei 9° und 747 mm Druck.

0.2150 g Substanz lieferten 0.0365 g Platin.

| | |
|--|-----------|
| Ber. für $(C_{26}H_{18}N_3Cl)_2PtCl_4$ | Gefunden |
| N 7.28 | 7.51 pCt. |
| Pt 17.05 | 16.97 » |

β -Naphthalinazo- β -naphthylphenylamin,



Bei der Darstellung aus β -Naphthylphenylamin und β -Naphthalindiazochlorid kann eine warme alkoholische Lösung der ersteren Verbindung angewendet werden, doch darf das Diazosalz nur langsam zugesetzt werden, da sonst leicht Verharzung eintritt.

Aus heissem Alkohol umkrystallisirt, bildet die Verbindung lange, feine, ziegelrothe Nadeln, welche bei 154—155° schmelzen; in Benzol ist sie leicht löslich, ebenso in heissem Eisessig.

0.2133 g Substanz lieferten 0.6525 g Kohlensäure und 0.1002 g Wasser.

| | |
|----------------------------|------------|
| Ber. für $C_{26}H_{19}N_3$ | Gefunden |
| C 83.69 | 83.44 pCt. |
| H 5.09 | 5.22 » |

Ammoniumbase aus β -Naphthalinazo- β -naphthylphenylamin.

Bei der Oxydation verfährt man am besten ebenso wie beim Benzolazo- β -naphthyltolylamin und scheidet dann die Base nach erfolgter Reduction der Chromsäure in Form des salpetersauren Salzes ab.

Salpetersaures Salz, $C_{26}H_{18}N_3 \cdot NO_3$. Krystallisirt aus heissem Alkohol in feinen, schwach gelblichen Nadeln, deren Schmelzpunkt über 320° liegt. In Wasser ist das Salz schwer löslich.

0.2372 g Substanz lieferten 0.6244 g Kohlensäure und 0.0938 g Wasser.

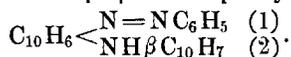
| | |
|---------------------------------------|------------|
| Ber. für $C_{26}H_{18}N_3 \cdot NO_3$ | Gefunden |
| C 71.89 | 71.79 pCt. |
| H 4.15 | 4.35 » |

Pikrinsaures Salz, $C_{26}H_{18}N_3O C_6H_2(NO_2)_3$. Wird am besten aus dem salpetersauren Salz dargestellt. Aus heissem Alkohol krystallisirt es in feinen, gelben Nadeln, welche bei 214° schmelzen.

0.2350 g Substanz lieferten 0.5501 g Kohlensäure und 0.0782 g Wasser.
0.1710 g Substanz lieferten 21.9 ccm Stickstoff bei 15° und 730 mm Druck.

| Ber. für $C_{26}H_{18}N_3O$ | | Gefunden | |
|-----------------------------|-------|----------|------|
| C | 64.00 | 63.79 | pCt. |
| H | 3.33 | 3.70 | » |
| N | 14.00 | 14.43 | » |

Benzolazo- β - β -dinaphtylamin,



Die Darstellung dieser Verbindung gelingt nur, wenn jede Erwärmung vermieden wird und die Lösung des Diazosalzes nicht zu viel freie Säure enthält, anderenfalls wird die entstehende Azoverbindung sofort zersetzt und man erhält das zugehörige β - β -Naphhtazin (vergl. unten).

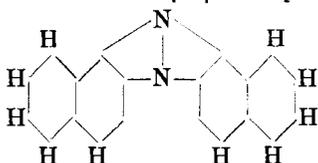
Die Azoverbindung bildet schöne rothe Nadeln und Blättchen, welche in Alkohol, Benzol und Benzin ziemlich löslich sind und bei 139° schmelzen.

0.2064 g Substanz lieferten 0.6352 g Kohlensäure und 0.0945 g Wasser.

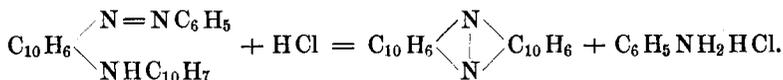
| Ber. für $C_{26}H_{19}N_3$ | | Gefunden | |
|----------------------------|-------|----------|------|
| C | 83.69 | 83.48 | pCt. |
| H | 5.09 | 5.09 | » |

Die Ueberführung dieser Azoverbindung in eine Ammoniumbase ist nicht gelungen, bei allen dahin gehenden Versuchen wurde stets das Azin erhalten.

Symmetrisches β - β -Naphhtazin.



Dieses bis jetzt noch nicht beschriebene Azin bildet sich ausserordentlich leicht; es entsteht schon, wenn eine stark saure, wässrige Lösung von Benzoldiazochlorid zu einer warmen Lösung von β - β -Dinaphtylamin hinzugegeben wird. Die zunächst entstehende Azoverbindung zersetzt sich nach der Gleichung:



Bei der Darstellung grösserer Mengen vermeidet man aber doch zweckmässig zu grosse Erwärmung und erhitzt besser erst dann, wenn alles Diazosalz eingetragen ist.

Das abgeschiedene Azin wird aus heissem Alkohol oder heisser Essigsäure umkrystallisirt.

Lange, gelbe, wollig zusammengeballte feine Nadeln, welche häufig wie Wollfäden die ganze Flüssigkeit durchziehen. Der Schmelzpunkt liegt bei 242—243°. Die Lösung in Alkohol und in Benzol zeigt starke blaue Fluorescenz, die in Essigsäure eine grüne.

0.1692 g Substanz lieferten 0.5291 g Kohlensäure und 0.0768 g Wasser.

0.2032 g Substanz lieferten 15.4 ccm Stickstoff bei 14° und 747 mm Druck.

| | Ber. für C ₂₀ H ₁₂ N ₂ | Gefunden |
|---|---|------------|
| C | 85.11 | 85.28 pCt. |
| H | 4.96 | 5.04 » |
| N | 9.93 | 10.39 » |

191. Th. Zincke: Ueber Hexachlor- α -diketo-R-hexen.

[Vorläufige Mittheilung aus dem chemischen Institut zu Marburg.]

(Eingegangen am 26. April; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

Die von Cooksey und mir veröffentlichte Untersuchung ¹⁾ über das Chloradditionsproduct des Dichlor- α -naphtochinons, welches

wir durch die Formel: $C_6H_4 \begin{matrix} \diagup & CO-CCl_2 \\ & | \\ \diagdown & CO-CCl_2 \end{matrix}$, ausdrücken, hat Claus ²⁾

Veranlassung gegeben, seine abweichenden Ansichten über diese Verbindung darzulegen. Ich möchte mich aber jetzt nicht in eine theoretische Auseinandersetzung mit Claus einlassen, ich hoffe bei der fortgesetzten Untersuchung jener Verbindung genügend experimentelles Material zu gewinnen, um selbst Claus überzeugen zu können, dass es sich hier um eine Diketochlorverbindung handelt, und nicht, wie er meint, um den Unterchlorigsäureäther des Dichlorhydro-naphtochinons, denn etwas anderes ist sein Dichlor- α -naphtochinondichlorid, trotz aller Paraständigkeit der Sauerstoffatome, nun einmal nicht.

Die Veranlassung zu dieser kurzen Mittheilung giebt vielmehr die Bemerkung von Claus, dass er auch andere Chinone und Chinonderivate in den Kreis der Untersuchung hineinziehen werde.

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. **255**, 356.

²⁾ Journ. für prakt. Chem. (N. F.) **41**, 285.