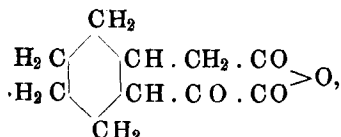


ist. Unter dieser Annahme ergibt sich aber ganz zwanglos die allen sonst constatirten Eigenschaften des Cantharidins gerecht werdende Formel:



welche ich hiermit, indem ich meine Arbeiten auf diesem Gebiete schliesse, zur Discussion stellen möchte.

Berlin, Pharmakologisches Institut der Universität.

## 28. R. Nietzki und Rudolf Zehntner: Ueber Benzol- und Toluolazonaphtalin.

(Eingegangen am 16. Januar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Vor etwa 7 Jahren haben Nietzki und Goll<sup>1)</sup> aus dem  $\alpha$ -Amidazonaphtalin durch Elimination der Amidogruppe das  $\alpha$ -Azonaphtalin dargestellt. Da bisher noch keine einfachen Azokörper bekannt waren, welche ausser dem Naphtalin einen Kohlenwasserstoff der Benzolreihe enthalten, haben wir diese aus ihren leicht zugänglichen Amidoderivaten dargestellt, und gestatten uns die Resultate dieser Arbeit der Gesellschaft vorzulegen.

### Benzol- $\alpha$ -azonaphtalin.

Das von Griess<sup>2)</sup> entdeckte Benzolazo- $\alpha$ -naphtylamin lässt sich, in ähnlicher Weise wie früher beschrieben, in die entsprechende Azoverbindung verwandeln. 1 Theil der Base wurde in 50 Theilen Alkohol gelöst, die Lösung mit 4 Theilen Schwefelsäure versetzt und dann die berechnete Menge Natriumnitrit in concentrirt wässriger Lösung hinzugefügt<sup>3)</sup>.

Zeigt die Lösung nach dem Aufkochen noch die rothviolette Färbung des schwefelsauren Amidoazokörpers, so fügt man so lange

<sup>1)</sup> Diese Berichte 18, 297 und 3252.

<sup>2)</sup> Ann. d. Chem. 137, 60.

<sup>3)</sup> Ich möchte bei dieser Gelegenheit bemerken, dass es nach den gemachten Erfahrungen weder nöthig noch zweckmässig ist, die Zersetzung der Diazokörper unter Ausschluss von Wasser mit absolutem Alkohol vorzunehmen. Es scheint sogar, als ob durch Anwendung gänzlich wasserfreier Materialien die häufig beobachtete Bildung von äthylirten Phenolen begünstigt würde.

R. Nietzki.

Natriumnitritlösung hinzu, bis diese bleibend einer gelbbraunen Platz gemacht hat.

Nach dem Abdestilliren des Alkohols und Versetzen des Restes mit Wasser scheidet sich ein harzartiges Product ab, aus welchem sich durch Krystallisation aus Weingeist das Benzol- $\alpha$ -azonaphtalin in dunkelrothen Krystallblättchen gewinnen lässt. Die Substanz zeigt den auffallend niedrigen Schmelzpunkt von  $63.5^{\circ}$ .

Analyse: Ber. für  $C_{16}H_{12}N_2$  Proc.: C 82.76, H 5.15, N 12.07; gef. Proc.: C 82.52, 82.40, H 5.04, 5.43, N 12.38.

Der Körper löst sich leicht in Alkohol, Aether, Ligroin und Benzol. In concentrirter Schwefelsäure löst er sich mit rothvioletter Farbe.

Durch alkoholisches Schwefelammonium wird die Substanz leicht in die betreffende Hydrazoverbindung:  $C_6H_5NH.NHC_{10}H_7$  übergeführt.

Dieselbe bildet gelbliche bei  $125^{\circ}$  schmelzende Blättchen und ist an der Luft ausserordentlich leicht oxydirbar.

Analyse: Ber. für  $C_{16}H_{14}N_2$  Proc.: C 82.05, H 5.98, N 11.97; gef. Proc.: C 82.33, H 6.02, N 12.38.

Durch Erwärmen mit Essigsäureanhydrid entsteht daraus eine bei  $264^{\circ}$  schmelzende Diacetylverbindung.

#### Diamidophenylnaphtalin.

Aehnlich wie Hydrazobenzol und Hydrazonaphtalin geht das Benzolhydrazonaphtalin bei der Behandlung mit Säuren in eine dem Benzidin analoge Base über. Während aber bei der Umwandlung des  $\alpha$ -Hydrazonaphtalins zwei isomere Basen in annähernd gleichen Quantitäten auftreten, konnte hier nur immer eine Substanz erhalten werden.

Das entstandene Diamidophenylnaphtalin krystallisirt aus Ligroin in kleinen bei  $64^{\circ}$  schmelzenden grauweißen Blättchen. Das Chlorhydrat wird aus der wässerigen Lösung durch Zusatz von Salzsäure in kleinen farblosen Krystallen abgeschieden. Bei  $100^{\circ}$  getrocknet entspricht seine Zusammensetzung der Formel:  $C_{16}H_{16}N_2Cl_2$ .

Analyse: Ber. Proc.: C 62.54, H 5.21, N 9.12, Cl 23.13; gef. Proc.: C 62.39, H 5.25, N 8.96, Cl 22.98.

Das Sulfat ist fast so schwer löslich, wie das des Benzidins und fällt aus den Lösungen der übrigen Salze auf Zusatz von Schwefelsäure.

Es wurde ferner das in bei  $285^{\circ}$  schmelzenden Nadeln krystallisirende Diacetylderivat analysirt.

Analyse: Ber. für  $C_{20}H_{18}N_2O_2$  Proc.: C 75.47, H 5.66, N 8.80; gef. Proc.: C 75.12, H 5.96, N 9.04.

Analog dem Benzidin wird das Diamidophenylnaphtalin durch salpetrige Säure in eine Tetrazoverbindung übergeführt, welche sich

mit Naphtionsäure, Salicylsäure, Naphtolsulfosäuren etc. leicht zu Disazofarbstoffen condensirt. Diese stehen etwa in der Mitte zwischen denen des Benzidins und des Naphtidins. Während die Ersteren sich sehr stark, die Letzteren fast gar nicht auf ungebeizter Baumwolle fixiren, zeigen die entsprechenden Phenylnaphtalinfarbstoffe zwar einige Verwandtschaft zur Pflanzenfaser, stehen aber sowohl hierin, als auch in der Reinheit der Nuance den Benzidin- und Tolidinfarbstoffen bedeutend nach.

Ein Versuch, dasselbe durch Kochen der Tetrazoverbindung mit Alkohol in das entsprechende Phenylnaphtalin überzuführen, führte bisher zu keinem positiven Resultat.

*o*-Toluol- $\alpha$ -azonaphtalin.

Dieser Körper lässt sich in gleicher Weise, wie die entsprechende Benzolverbindung, aus *o*-Toluol- $\alpha$ -azonaphtylamin darstellen. Er krystallisirt aus Alkohol in kleinen rothen, bei 52° schmelzenden Blättchen.

Analyse: Ber. für  $C_{10}H_7N_2 \cdot C_7H_7$  Proc.: C 82.93, H 5.69, N 11.38; gef. Proc.: C 82.92, H 5.89, N 11.46.

Die durch Reduction mit alkoholischem Schwefelammonium erhaltene Hydroverbindung schmilzt bei 107°.

Analyse: Ber. für  $C_{17}H_{16}N_2$  Proc.: C 82.26, H 6.46, N 11.29; gef. Proc.: C 82.15, H 6.31, N 11.49.

Das Acetylderivat schmilzt bei 252°.

Durch Behandeln mit Säuren wird die Hydrazoverbindung in das entsprechende Diamidotolynaphtalin übergeführt.

Diese Base, welche sich auch leicht durch Reduction des Azokörpers mit Zinnchlorid erhalten lässt, schmilzt bei 76°.

Sie bildet ein schwerlösliches Sulfat.

Die Analyse des Chlorhydrats bestätigte die Formel  $H_2N \cdot C_7H_6 \cdot C_{10}H_6NH_2 (HCl)_2$ .

Analyse: Ber. Proc.: C 63.55, H 5.61, N 8.73, Cl 22.12; gef. Proc.: C 63.86, H 5.95, N 8.88, 22.10.

Durch Behandlung der Base mit Essigsäureanhydrid entsteht ein bei 261° unter partieller Zersetzung schmelzendes Diacetylderivat.

Analyse: Ber. für  $C_{21}H_{20}N_2O_2$  Proc.: C 75.00, H 6.03, N 8.43; gef. Proc.: C 76.20, H 6.46, N 8.54.

Das Diamidotolynaphtalin wird, wie alle analogen Basen, durch salpetrige Säure leicht in eine Tetrazoverbindung übergeführt. Ueber die aus derselben erhaltenen Disazofarbstoffe lässt sich ungefähr dasselbe sagen, wie über die aus dem Benzolnaphtalinderivat erhaltenen Producte. Ihre Nuance ist blautichiger, aber gleichzeitig trüber, als diejenige der Benzidin- und Tolidinfarbstoffe, während ihre Verwandtschaft zur Pflanzenfaser erheblich geringer ist, als bei den Letzteren.

Basel, Universitätslaboratorium.