

Selbstverständlich können auch hier die Stickstoffatome einfach an den Rest C_6H_4 gebunden sein und dafür unter sich in Bindung stehen.

Schliesslich möchte ich noch auf die von O. Fischer¹⁾ beobachtete Bildung von Azoniumbasen durch Oxydation von hydrirten Chinoxalinen hinweisen, auch diese Reaction kann mit der Bildung der Triazoliumbasen aus den Azoderivaten verglichen werden; die Salze dieser Azoniumbasen schmecken, wie Kehrmann und Messinger angeben, ebenfalls intensiv bitter.

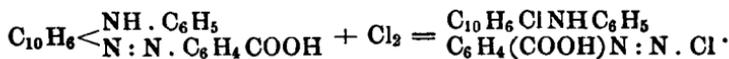
72. J. W. Marshall: Ueber Benzoësäureazo- β -naphtylphenyl- und *p*-tolylamine und deren Oxydationsproducte.

[Aus dem chemischen Institut zu Marburg.]

(Eingegangen am 23. Februar.)

Die leicht darstellbaren Benzoësäureazoderivate des Phenyl- und *p*-Tolyl- β -naphtylamins verhalten sich im Wesentlichen genau so wie die Benzolazoverbindungen der genannten beiden Basen. Beim Kochen mit Mineralsäuren spalten sie Amidobenzoësäure ab und geben Azine. Durch Einwirkung von Brom tritt Spaltung ein, man erhält die Tetrabromderivate des Phenyl- und Tolylnaphtylamins, genau wie bei dem einfacheren Derivat; gleichzeitig wird Brombenzoësäure gebildet, welche leicht isolirt werden konnte.

Der Verlauf dieser Spaltung liess sich nicht verfolgen, da Zwischenproducte nicht isolirt werden konnten. Besser gelang dieses, wie eine Beobachtung von Prof. Zincke zeigte, bei der Einwirkung von Chlor, es stellte sich dabei das überraschende Resultat heraus, dass Diazobenzoësäurechlorid regenerirt wurde. Die Reaction kann also jedenfalls durch die folgende Gleichung ausgedrückt werden:

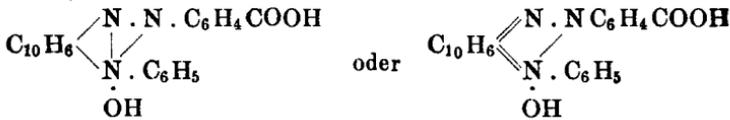


Das gechlorte β -Phenylnaphtylamin konnte leider nicht isolirt werden, es verharzte.

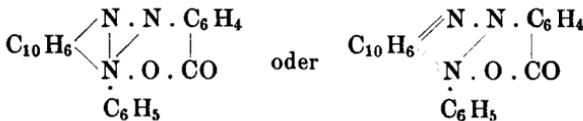
Aehnlich dürfte nun auch die Einwirkung von Brom verlaufen, neben dem Diazobromid entsteht Bromphenyl- β -naphtylamin, welches der weiteren Substitution unterliegt und schliesslich in das Tetrabromid übergeht, während das Diazobromid zunächst das Perbromid bilden wird, welches dann in bekannter Weise das Substitutionsproduct liefert.

¹⁾ Diese Berichte 24, 1871.

Auch in Bezug auf das Verhalten bei der Oxydation schliessen sich die Benzoësäurederivate den Benzolderivaten an; untersucht sind in dieser Beziehung die drei Benzoësäureazo- β -phenylnaphtylamine, alle drei liefern bei der Oxydation Ammoniumbasen von der Formel¹⁾



welche mit Säuren Salze bilden, nicht aber mit Basen; sie gehen in wässriger Lösung auch bei Anwesenheit von Basen leicht in ihre gut charakterisirten Anhydride oder Betaine über:



Durch Reduction mit Schwefelammonium oder Natriumamalgam können aus diesen Betainen die ursprünglichen Azoverbindungen zurückgebildet werden.

Experimenteller Theil.

Die Darstellung der sechs Benzoësäureazoverbindungen wurde in derselben Weise ausgeführt wie die des Benzolazophenyl- β -naphtylamins. Man löst das Phenyl- resp. Toly- β -naphtylamin in 20—25 Thl. warmem Alkohol, kühlt durch Einstellen in kaltes Wasser ab und setzt unter Umrühren die nöthige Quantität einer wässrigen Lösung von Diazobenzoësäurechlorid hinzu. Meist scheidet sich das Azoderivat sofort ab, wenn nicht, so lässt man einige Zeit stehen. Zur Reinigung kann man meistens die schwerlöslichen Natriumsalze benutzen.

p-Benzoësäureazo- β -naphtylphenylamin²⁾,



Mit Hülfe des Natriumsalzes leicht zu reinigen; aus heissem Eisessig in schönen dunkelrothen, metallisch glänzenden Nadeln krystallisirend. In Alkohol schwer löslich, auch in der Hitze, leichter in Eisessig, sehr leicht löslich in Anilin. Schmp. 258°.

Analyse: Ber. für $\text{C}_{23}\text{H}_{17}\text{N}_3\text{O}_2$.

Procente: C 75.16, H 4.64, N 11.47.

Gef. » » 75.30, » 4.52, » 11.63.

¹⁾ Bezüglich der Formeln und einiger allgemeiner Beziehungen vergl. die vorhergehende Mittheilung.

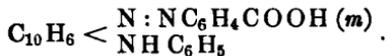
²⁾ Wegen einer andern Auffassung dieser Azoverbindungen vergl. die vorhergehende Abhandlung.

Das Natriumsalz krystallisirt aus heissem Alkohol in schönen tiefrothen Blättchen, in Wasser ist es schwer löslich.

Analyse: Ber. Procente: [Na 5.92.
Gef. » » 5.47

Die Salze von Baryum und Calcium, sowie die der schweren Metalle sind fast unlöslich und können leicht durch Fällung erhalten werden; sie sind roth oder rothbraun.

m-Benzoësäureazo- β -naphtylphenylamin,



Ebenfalls durch das Natriumsalz gereinigt. Hellrothe, glänzende Nadelchen, in heissem Eisessig ziemlich löslich und leicht daraus krystallisirend, weniger löslich in Alkohol. Schmelzpunkt: 235°.

Analyse: Ber. für $\text{C}_{23}\text{H}_{17}\text{N}_3\text{O}_2$.

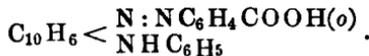
Procente: C 75.16, H 4.64, N 11.47.
Gef. » » 75.53, » 4.47, » 11.62.

Das Natriumsalz krystallisirt aus Alkohol in kleinen hellrothen Blättchen; in kaltem Wasser ist es schwer löslich.

Analyse: Ber. Procente: Na 5.92.
Gef. » » 5.82.

Die Salze der Schwermetalle sind rothe oder rothbraune Niederschläge, ebenso die von Calcium und Baryum.

o-Benzoësäureazo- β -naphtylphenylamin,



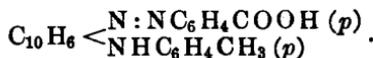
Zur Reinigung löst man das Rohproduct in heissem Alkohol unter Zusatz von genügender Natronlauge, fällt mit Salzsäure aus und krystallisirt aus heissem Alkohol oder heissem Eisessig um. Schöne rothe Nadeln, bei 215° schmelzend, leichter löslich wie die *p*- und *m*-Verbindung.

Analyse: Ber. für $\text{C}_{23}\text{H}_{17}\text{N}_3\text{O}_2$.

Procente: C 75.16, H 4.64, N 11.47.
Gef. » » 75.05, » 5.00, » 11.51.

Die Alkalisalze sind in Wasser und in Alkohol leicht löslich; durch Fällung können die Salze der Schwermetalle erhalten werden.

p-Benzoësäureazo- β -naphtyl-*p*-tolylamin,



Mit Hülfe des Natriumsalzes gereinigt und aus heissem Eisessig umkrystallisirt. Dunkelrothe, kleine, krystallinische Körner oder Nadelchen, bei 262° schmelzend. In Eisessig und in Alkohol sehr schwer löslich.

Analyse: Ber. für $C_{24}H_{19}N_3O_2$.

Procente: C 75.56, H 4.99, N 11.05.

Gef. » » 75.39, » 5.17, » 11.06.

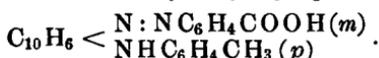
Das Natriumsalz krystallisirt aus heissem Alkohol in schönen dunkelrothen, metallisch glänzenden Blättchen; in Wasser ist es schwer löslich.

Analyse: Ber. Procente: Na 5.71.

Gef. » » 5.29.

Die durch Fällung zu erhaltenden Salze von Baryum, Calcium und den schweren Metallen sind roth oder braunroth.

m-Benzoësäureazo- β -naphtyl-*p*-tolylamin,



Aus dem Natriumsalz abgeschieden, schön rothe, kleine krystallinische Körner bildend, in heissem Alkohol und heisser Essigsäure ziemlich löslich, beim Erkalten sich in kleinen Krystallaggregaten oder Nadelchen abscheidend. Schmelzpunkt: 245° .

Analyse: Ber. für $C_{24}H_{19}N_3O_2$.

Procente: C 75.56, H 4.99, N 11.05.

Gef. » » 75.67, » 4.74, » 11.25.

Das Natriumsalz ist in Alkohol und in Wasser bedeutend leichter löslich wie die vorher beschriebenen. Es krystallisirt in kleinen, lebhaft rothen Blättchen.

Analyse: Ber. Procente: Na 5.71.

Gef. » » 5.47.

Die anderen Salze gleichen denen der entsprechenden Phenylverbindung.

o-Benzoësäureazo- β -naphtyl-*p*-tolylamin,



Wird wie die entsprechende Phenylverbindung gereinigt. Lange rothe Nadeln, bei 221° schmelzend, in heissem Alkohol und heisser Essigsäure ziemlich löslich.

Analyse: Ber. für $C_{24}H_{19}N_3O_2$.

Procente: C 75.56, H 4.99, N 11.05.

Gef. » » 75.68, » 5.32, » 11.29.

Bezüglich der Salze stimmt sie mit der Phenylverbindung überein.

In ihrem Verhalten zeigen die verschiedenen Azoverbindungen, soweit sich beurtheilen lässt, keine nennenswerthen Verschiedenheiten. Die Spaltung in Azine verläuft bei allen leicht und rasch, es genügt ein kurzes Kochen mit Eisessig unter Zusatz von etwas Salzsäure. Aus den Azoverbindungen des β -Naphtylphenylamins entsteht

natürlich Benzonaphtazin $C_{10}H_6N_2C_6H_4$ (Schmelzpunkt 142°), beidene aus der *p*-Tolylverbindung Tolunaphtazin $C_{10}H_6N_2C_6H_3CH_3$ (Schmelzpunkt 169°).

Einwirkung von Brom.

Durch überschüssiges Brom tritt Spaltung der Benzoësäureazoderivate ein; immer wird Monobrombenzoësäure (*o*-, *m*- oder *p*- je nach der angewandten Azoverbindung) und ein Tetrabromderivat des Phenyl- oder Tolyll- β -naphtylamins gebildet, welches leicht in reinem Zustand erhalten werden kann.

Man vertheilt die Azoverbindungen in Eisessig, setzt überschüssiges Brom hinzu und lässt einige Zeit stehen. Das Tetrabromderivat scheidet sich dann ab, während die gebromte Benzoësäure in Lösung bleibt. Man filtrirt, kocht den Rückstand wiederholt mit Alkohol aus und krystallisirt schliesslich aus heissem Eisessig um.

Das so erhaltene Tetrabrom- β -Naphtylphenylamin, $C_{16}H_9Br_4N$, stimmt in allen Eigenschaften mit dem von Zincke und Lawson ¹⁾ beschriebenen überein. Es bildet schöne weisse, glänzende Nadeln, welche bei $202-203^\circ$ schmelzen.

Analyse: Ber. für $C_{16}H_9Br_4N$

Procente: C 35.89, H 1.69, Br 59.80, N 2.62.

Gef. » » 35.72, » 2.11, » 59.02, » 3.03.

Das Tetrabrom- β -Naphtyl-*p*-tolylamin, $C_{17}H_{11}Br_4N$, gleicht im Aeusseren der Phenylverbindung, sie krystallisirt wie diese aus heissem Eisessig in feinen glänzenden Nadeln, welche bei 168° schmelzen.

Analyse: Ber. für $C_{17}H_{11}Br_4N$.

Procente: C 37.17, H 2.00, Br 58.28, N 2.55.

Gef. » » 37.63, » 2.29, » 57.82, » 2.89.

Um die bei diesen Reactionen entstehenden Brombenzoësäuren zu isoliren, destillirt man von dem Filtrat der rohen Tetrabromverbindungen im luftverdünnten Raum den Eisessig ab, setzt zum Rückstand Wasser und schüttelt mit Aether aus. Die so erhaltenen Säuren werden durch Lösen in Soda, Wiederausfällen und Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol unter Zuhülfenahme von Thierkohle gereinigt. Durch Schmelzpunkt und sonstige Eigenschaften liessen sie sich leicht identificiren.

Einwirkung von Chlor.

Die Einwirkung von Chlor ist vorläufig nur bei der *p*-Phenylverbindung studirt worden, sie verdient insofern ein grösseres Interesse, als dabei Diazobenzoësäurechlorid gebildet wird, also eine

¹⁾ Diese Berichte 20, 1170.

einfache Spaltung eintritt. Das auf jeden Fall zugleich entstehende Chlornaphtylphenylamin konnte nicht isolirt werden.

Man suspendirt die Azoverbindung in der zehnfachen Menge Chloroform und leitet unter Abkühlung Chlor ein; die Reaction vollzieht sich rasch, die Azoverbindung löst sich und eine weisse krystalinische Masse scheidet sich ab. Man filtrirt, wäscht mit etwas Chloroform, löst in Eisessig und fällt mit Aether aus. Man erhält so weisse, in Wasser leicht lösliche Nadeln, welche *p*-Diazobenzoësäurechlorid sind.

Analyse: Ber. Procente: Cl 19.24.
Gef. » » 19.18.

Beim Erhitzen verpuffen die Krystalle; beim Kochen mit Wasser tritt Entwicklung von Stickstoff ein, wobei *p*-Oxybenzoësäure gebildet wurde, welche mit Aether ausgezogen, nach dem Umkrystallisiren bei 210° schmolz.

Wurde die weisse Verbindung mit Jodwasserstoff behandelt, so trat ebenfalls Stickgasentwicklung ein unter Abscheidung eines Niederschlages, welcher nach dem Reinigen und Umkrystallisiren bei 261° schmolz; er enthielt 50.43 pCt. J (ber. 51.16); es war also *p*-Jodbenzoësäure entstanden.

Oxydation der Azoverbindungen.

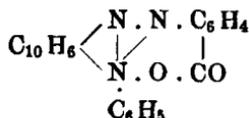
Die Versuche erstrecken sich auf die drei Benzoësäureazonaftylphenylamine, als Oxydationsmittel diente, wie bei früheren Versuchen, Kaliumbichromat bei Gegenwart von Eisessig. Man erhielt Chromate carboxylirter Ammoniumbasen, welche im freien Zustande leicht Wasser verlieren und in charakteristische Betaïne übergehen.

Das Verfahren bei der Oxydation ist bei den drei Azoverbindungen das gleiche; man vertheilt die fein gepulverte, sorgfältig gereinigte Azoverbindung in 10 Th. Eisessig und fügt eine gesättigte wässrige Lösung von Kaliumdichromat im starken Ueberschuss zu. Nun wird im Wasserbade solange erhitzt bis die Azoverbindung fast ganz in Lösung gegangen ist und die Flüssigkeit bräunlich erscheint; gegebenenfalls muss noch etwas Dichromatlösung zugefügt werden. Beim Verdünnen mit Wasser scheidet sich jetzt das Chromsäuresalz der entstandenen Base in gelben Flocken aus, man filtrirt, löst in wässrigem Ammoniak, kocht längere Zeit mit Thierkohle und dampft nach dem Filtriren ein. In der Regel scheidet sich jetzt das Betaïn der entstandenen Ammoniumbase nahezu rein ab und kann durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser leicht vollständig gereinigt werden.

Gelingt die Reindarstellung auf diesem einfachen Wege nicht, so fällt man die ammoniakalische Lösung mit Salzsäure aus und digerirt

das sich ausscheidende Gemenge von salzsaurem und chromsaurem Salz mit wässriger schwefliger Säure, um Chromsäure zu entfernen und löst dann wieder in Ammoniak und kocht.

Die Betaïne entsprechen der Formel:



krystallisiren aber mit Wasser; im Aussehen und Verhalten zeigen sie grosse Aehnlichkeit. Die wässrige Lösung schmeckt intensiv bitter, beim Kochen mit wässrigem Ammoniak oder mit Sodalösung wird die Betaïnbindung nicht gelöst, die Verbindung krystallisirt unverändert wieder aus. Mit Mineralsäuren tritt leicht Salzbildung ein. Reductionsmittel, wie Natriumamalgam, Schwefelammonium führen glatt und leicht Rückbildung der ursprünglichen Azoverbindungen herbei. Beim Erhitzen mit Natronlauge tritt Rothfärbung ein; wahrscheinlich findet auch hierbei eine theilweise Rückbildung der Azoverbindung statt, genauer verfolgt ist die Reaction noch nicht. Beim Erhitzen für sich zersetzen sich die Betaïne unter starker Rothfärbung. Ihre wässrigen Lösungen verändern Lakmuspapier nicht, während die freien Ammoniumbasen, aus den salzsauren Salzen mit Silberoxyd abgeschieden, stark alkalisch reagiren.

Betaïn aus *p*-Azoverbindung, $\text{C}_{23}\text{H}_{16}\text{N}_3\text{O}_2$, $3\text{H}_2\text{O}$ krystallisirt aus heissem Wasser in gut ausgebildeten diamantglänzenden prismatischen Krystallen von schwach gelblicher Farbe, sie sind anscheinend monoklin. In Alkohol und Eisessig ist das Betaïn leicht löslich, weit schwerer löst es sich in Wasser, namentlich in kaltem.

Analyse: Ber. für $\text{C}_{23}\text{H}_{16}\text{N}_3\text{O}_2$, $3\text{H}_2\text{O}$.

Procente: C 65.86, H 5.01, N 10.04.

Gef. » » 65.94, » 4.98, » 10.15.

Wasserbestimmung: ber. 12.87, gef. 12.91.

Das Chlorid, $\text{C}_{23}\text{H}_{16}\text{N}_3\text{O}_2 \cdot \text{Cl}$ krystallisirt aus heissem Wasser oder aus Alkohol in schwach gelblichen Nadeln oder Blättern.

Analyse: Ber. für $\text{C}_{23}\text{H}_{16}\text{N}_3\text{O}_2\text{Cl}$.

Procente: C 68.73, H 3.99, N 10.42, Cl 8.82.

Gef. » » 69.07, » 4.21, » 10.93, » 9.01.

Mit Platinchlorid entsteht ein schwer löslicher, gelblicher Niederschlag, mit Quecksilberchlorid rein weisser krystallinischer Niederschlag.

Das Nitrat bildet weisse Nadeln. Das Sulfat krystallisirt in sternförmig gruppirten Nadeln mit einem Stich ins Gelbliche.

Betaïn aus *m*-Azoverbindung, $\text{C}_{23}\text{H}_{16}\text{N}_3\text{O}_2$, $3\text{H}_2\text{O}$ krystallisirt aus heissem Wasser in stark glänzenden dicken, gelbstichigen Nadeln von monoklinem Habitus. Es ist leichter löslich wie die *p*- und *o*-Verbindung.

Analyse: Ber. Procente: C 65.86, H 5.01, N 10.04.
 Gef. » » 65.33, » 5.37, » 10.32.

Das Chlorid, $C_{23}H_{16}N_3O_2 \cdot Cl$ krystallisirt aus heissem Wasser in grossen Nadeln von schwach gelblicher Farbe.

Analyse: Ber. Procente: Cl 8.84.
 Gef. » » 9.24.

Gegen Platinchlorid und gegen Quecksilberchlorid verhält es sich wie die *p*-Verbindung.

Das Nitrat aus dem Betaïn mit verdünnter Salpetersäure dargestellt, bildet breite lange, etwas in's Gelbliche gehende Nadeln.

Betaïn aus *o*-Azoverbindung, $C_{23}H_{16}N_3O_2, 2 H_2O$ bildet kleine monokline Krystalle, welche starken Diamantglanz zeigen; es ist ebenfalls schwach gefärbt, doch weniger als die beiden anderen Verbindungen. In den Löslichkeitsverhältnissen gleicht es der *p*-Verbindung.

Analyse: Ber. für $C_{23}H_{16}N_3O_2 \cdot 2 H_2O$.

Procente: C 68.80, H 4.74, N 10.49.
 Gef. » » 68.84, » 4.74, » 10.74.

Das Chlorid, $C_{23}H_{16}N_3O_2 \cdot Cl$ scheidet sich zunächst meist harzartig ab, wird aber beim Stehen der Flüssigkeit krystallinisch und bildet dann fast weisse, aus kleinen Blättern bestehende Aggregate.

Analyse: Ber. Procente: Cl 8.84.
 Gef. » » 8.85.

Gegen Platinchlorid und gegen Quecksilberchlorid verhält es sich wie die *p*- und *m*-Verbindung.

Das Nitrat und das Sulfat sind nur schwer krystallisirt zu erhalten, sie bleiben meist lange harzartig. Ersteres geht allmählich in Krystallwarzen über, letzteres bildet Nadeln.

73. F. Kehrman: Ueber raumisomere Ester von Chinondioximen.

(Eingegangen am 21. Februar.)

Nachdem die von Bridge¹⁾ entdeckten isomeren Ester und Aether des 2-Chlor-1.4-Chinonoxims als raumisomer erkannt waren²⁾, habe ich nach neuen Fällen gesucht. Bis heute haben diese Forschungen bereits eine ansehnliche Reihe von Thatsachen zu Tage gefördert, welche die Raumisomerie der Chinonmonoxime sicher begründen. An den betreffenden Versuchen haben sich die HH. C. Rüst, H. Grab und M. Tikhvinsky betheiligt und sind z. Th. noch damit beschäftigt.

¹⁾ Ann. d. Chem. 277, 79.

²⁾ Diese Berichte 27, 217.