

225. R. von Rothenburg: Berichtigung.

(Eingegangen am 30. April.)

Hr. Prof. Dr. L. Knorr schreibt in einem der letzten Hefte dieser Berichte (Seite 702, Zeile 1 und 2 v. u. und Seite 703, Zeile 1—3 v. o.) in der Kritik meiner Publicationen:

»Die in den verschiedenen Patentschriften der Farbwerke Höchst enthaltenen entgegenstehenden, experimentell festgestellten Thatsachen werden von ihm als falsche Angaben charakterisirt, welche nur den Zweck haben sollen, eventuelle Umgehungen des ältesten Antipyrinpatentes zu verhindern«.

Die betreffende Stelle in der Originalabhandlung (Journ. f. prakt. Chem. 51, Seite 162, Zeile 1—6 v. u.) um die es sich allein handeln kann, lautet:

»Praktisch erscheint diese Frage (nämlich nach der Constitution der Pyrazolonderivate, die in den D. R.-P. Nr. 64444, 72824 und 77301 beschrieben sind) belanglos, denn es dürfte keinem Zweifel unterliegen, dass alles »Antipyrin«, das als Heilmittel verwendet wird, echtes Antipyrin ist, gewonnen nach dem Verfahren des ältesten Knorr'schen D. R.-P. Nr. 26429. Alle anderen Patente bezwecken nur, Umgehungen zu verhindern«.

226. A. Hantzsch: Ueber Bamberger's »Isomerieerscheinungen auf dem Gebiete der Azokörper«.

(Eingegangen am 10. Mai.)

Ueber die von Hrn. Bamberger schon vor einiger Zeit¹⁾ angekündigten isomeren Azofarbstoffe hat das jüngst erschienene Heft der Berichte²⁾ die wohl von den verschiedensten Seiten mit Spannung erwarteten Details gebracht. Danach entstehen aus Nitrodiazobenzolsalzen, und zwar besonders aus Nitroantidiazobenzolhydrat und α -Naphthol zwei verschiedene Nitrobenzol-azo-naphthole; ebenso aus Nitrodiazotoluolhydrat und α -Naphthol zwei isomere Nitrotoluolazonaphthole. Hr. Bamberger hat eine ganze Reihe von Versuchen angestellt, den einen Farbstoff in den anderen überzuführen, indess ohne Erfolg. Er kommt daher schliesslich auf die Vermuthung, dass Stereoisomerie unwahrscheinlich sei, hat aber die wohl vorher zu erörternde Frage nach ihrer Structurisomerie nicht behandelt und schliesst seine Ab-

¹⁾ Diese Berichte 28, 449.²⁾ S. 837—854.

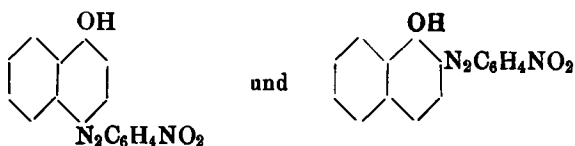
handlung damit, dass er die »Erwägungen über die Ursachen dieser Isomerieerscheinungen auf später verschiebt«.

Welcher Art diese Isomerie sein dürfte, darauf wird der aufmerksame Leser der Bamberger'schen Abhandlung sofort geführt. Diese Vermuthung ist weiterhin so leicht auf ihre Richtigkeit zu prüfen, dass ich, um die Frage zu erledigen, nicht gezögert habe, die betr. Versuche auszuführen.

In den Mittheilungen Hrn. Bamberger's ist ausgesprochen, dass die ihm ihrer Natur nach unbekanntem isomeren Azofarbstoffe aus Nitrodiazobenzol weder durch Combination mit Phenol, noch mit β -Naphthol u. a., sondern nur durch Kupplung mit α -Naphthol entstehen. Damit drängt sich wohl unwillkürlich der Gedanke auf, dass diese Isomerie auf einer specifischen Eigenart des α -Naphthols beruht, und zwar darauf, dass die in den Naphthalinkern eintretende nitrierte Azogruppe, $N_2 \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$, zwei verschiedene Wasserstoffatome dieses Kerns substituieren werde; endlich, dass nach bekannten Analogien hierbei ausser der bevorzugten Parastellung auch die Orthostellung zum Hydroxyl besetzt werden dürfte.

Diese Vermuthung hat sich auf's Einfachste — nämlich durch Reduction der beiden isomeren Azofarbstoffe und Untersuchung ihrer Spaltstücke — bestätigen lassen.

Die von Hrn. Bamberger als α -Isomeres bezeichnete Verbindung liefert hierbei 1.4-Aminonaphthol; das sogen. β -Isomere liefert 1.2-Aminonaphthol. Die beiden Azofarbstoffe sind also structurisomer gemäss den Formeln:



α -Paraverbindung, Schmp. 277—279°. β -Orthoverbindung, Schmp. 235°.

Die beiden Isomeren, aus Nitroantidiazobenzolhydrat dargestellt und durch siedenden Amylalkohol von einander getrennt, wurden mit Zinnchlorür und Salzsäure bis zur Entfärbung digerirt und in Lösung gebracht, was bei der α -Verbindung erheblich leichter als bei der β -Verbindung gelang. Die verdünnten und entzintten Filtrate wurden — unter Vernachlässigung des *p*-Phenylendiamins — auf die gebildeten Naphthalinderivate hin genauer untersucht. Diese waren durchweg verschieden. Die hellgelbe Lösung aus dem α -Farbstoff wurde mit Soda abgestumpft und ergab im Aetherauszuge das leicht veränderliche und sich verfärbende 1.4-Aminonaphthol. Dasselbe wurde deshalb direct in schwach saurer Lösung mit Eisenchlorid behandelt, und ergab dadurch das für 1.4-Aminonaphthol charakteristische 1.4-Naphtochinon, welches nach dem Sublimiren bei 124° (angegeben 125°) schmolz, und im übrigen alle Eigenschaften desselben aufwies.

Die aus dem β -Farbstoff hervorgegangene salzsaure Lösung, welche bei weiterer Verarbeitung farblos geblieben war, zeigte ein ganz anderes Verhalten. Das zu erwartende 1.2-Aminonaphtol ist zwar ebenfalls nach den Angaben der Literatur direct schwierig zu charakterisiren. Allein es zeigt nach Liebermann und Jacobson¹⁾ eine sehr prägnante Farbenreaction: die saure Lösung färbt sich durch überschüssiges Ammoniak zuerst grünlich, dann von der Oberfläche aus blaviolett und scheidet sodann violette Häutchen von

Imidonaphtochinon, $C_{10}H_6 \begin{matrix} \text{O} \\ \parallel \\ \text{NH} \end{matrix}$ (1) ab. Genau so verhielt sich die

vorliegende Lösung; auch liess sich das entstandene Imidochinon aus alkoholischer Lösung als schwarzblaues Pulver von Sammetglanz erhalten. Die isomeren Nitrobenzolazo- α -Naphtole sind damit als structurisomere *o*- und *p*-Azofarbstoffe nachgewiesen worden. Dasselbe gilt natürlich von den isomeren Nitrotoluolazonaphtolen.

Nur um dem etwaigen Einwurfe des Hrn. B. zu begegnen, dass ich mich mit der Aufklärung einer von ihm entdeckten Isomerie vielleicht nicht hätte befassen sollen, mache ich darauf aufmerksam, dass Hr. B. in seiner ausgedehnten Abhandlung »über Isomerieerscheinungen auf dem Gebiete der Azokörper« die einfachen grundlegenden Versuche nicht einmal angedeutet hat, welche nur einige Tage in Anspruch genommen hätten. Wohl aber führt Hr. B. verschiedene nach meiner Meinung unmögliche Stereoformeln an und bemerkt sogar, dass »diese Isomerie von gleicher Art sein kann wie diejenige der Diazohydrate«.

Unter diesen Verhältnissen war die Aufklärung wohl im Interesse der Sache geboten²⁾.

Für die Ausführung der Versuche habe ich meinem Privatassistenten, Hrn. H. Ley, bestens zu danken.

¹⁾ Ann. d. Chem. 211, 55.

²⁾ Bei dieser Gelegenheit sei ein Zusatz zu meinen Mittheilungen über Diazochloride (diese Berichte 28, 681) gemacht. Wie daselbst erwähnt, hatte ich völlig neutral reagirendes *p*-Brom- und *p*-Nitrodiazobenzolchlorid nicht erhalten können und die sauer reagirende Verunreinigung im ersteren Falle auf *p*-Bromanilinsalz auch deshalb zurückgeführt, weil mein Präparat in verdünnter wässriger Lösung mit Kali eine geringe Fällung von Bisdiazamidobenzol erzeugte. Wie Hr. Bamberger inzwischen nachgewiesen hat, giebt auch das reine Nitrat mit Kali Bisdiazamidobenzol, aber nur in concentrirteren Lösungen, während die verdünnten, wie ich mich wiederum überzeugte, nicht gefällt werden. Hierdurch wird der scheinbare Widerspruch zwischen beiden Beobachtungen beseitigt. Inzwischen habe ich die leichter zu reinigenden, weil schwerer löslichen *p*-Brom- und *p*-Nitrodiazobenzolbromide rein, d. i. von neutraler Reaction gewonnen, sodass damit die Natur der den Chloriden anhaftenden Verunreinigung als bedeutungslos dahingestellt bleiben kann.