

Nachdem unsere Vermuthung, durch Oxydation des Isomethylhydroxyds zu einer Carbonsäure des Methylpyrrolidins zu gelangen; sich durch den Versuch als nicht bestätigt herausgestellt hatte, wandten wir uns der Oxydation des direct erhaltenen Jodmethylats (Formel I), resp. seines Hydroxyds, zu. Wir begegneten aber dabei besonderen, unerwarteten Schwierigkeiten, sodass unsere Versuche in dieser Richtung noch zu keinem befriedigenden Abschluss gekommen sind. Wir hoffen, bald Näheres darüber berichten zu können.

Genf, Universitätslaboratorium.

389. F. Kehrmann und M. Goldenberg: Ueber Azochinone.

(Eingegangen am 14. August.)

Der Eine von uns hat vor mehreren Jahren¹⁾ mitgetheilt, dass er eine Versuchsreihe zum Zwecke der Darstellung von Farbstoffen begonnen habe, welche neben der Chinon-Gruppe als zweites Chromophor die Azo-Gruppe enthalten. Von den verschiedenen in's Auge gefassten Methoden hatte besonders die Anwendung derjenigen positive Resultate geliefert, welche auf der Einwirkung von Diazolösungen auf Oxychinone beruht.

Eine zweite Versuchsreihe zur Darstellung von Azochinonen durch Combination von Hydrochinonen mit Diazokörpern und nachfolgende Oxydation scheiterte zunächst an der Unmöglichkeit, die Hydrochinone der *p*-Reihe direct mit Diazokörpern zu kuppeln²⁾. Es wurde jedoch schon damals auf die Möglichkeit einer Modification dieser Methode hingewiesen, darauf beruhend, dass man an Stelle der freien Hydrochinone deren Monosäureäther, welche den Charakter einwerthiger Phenole besitzen, zur Anwendung brächte.

Dieser Weg ist nun in der Zwischenzeit von Otto N. Witt und Ed. S. Johnson³⁾ mit schönem Erfolg zur Darstellung einer Reihe von Azohydrochinonen eingeschlagen worden, jedoch erübrigt es noch, die Oxydation dieser Azohydrochinone zu studiren. In der Reihe der β -Chinone ist dieses bereits durch Zincke und Wiegand⁴⁾ geschehen, welche Benzolazo- β -hydronaphtochinon zu dem entsprechenden Chinon oxydirt haben.

Noch ein drittes Verfahren könnte möglicherweise zum Ziele führen, nämlich die Diazotirung von Aminochinonen und deren Combination mit Aminen und Phenolen.

¹⁾ Chem.-Ztg. 1890, No. 7 und 10.

²⁾ Diese Thatsache ist durch Witt und Johnson l. c. bestätigt worden.

³⁾ Diese Berichte 26, 1908.

⁴⁾ Ann. d. Chem. 286, 58.

Indem wir uns vorbehalten, die Versuche in den angedeuteten Richtungen weiterzuführen, erlauben wir uns heute über einige Resultate kurz zu berichten, welche das Studium der Combination des gewöhnlichen Oxynaphtochinons mit Diazokörpern ergeben hat.

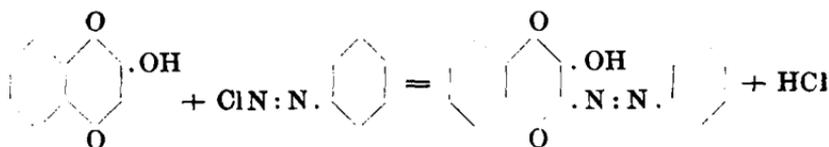
Experimenteller Theil.

Da diese Condensationen am glattesten in schwach essigsaurer Lösung verlaufen, so führt das folgende, allgemein anwendbare Verfahren zum Ziele. Dasselbe bedarf nur selten in speciellen Fällen geringer Modificationen.

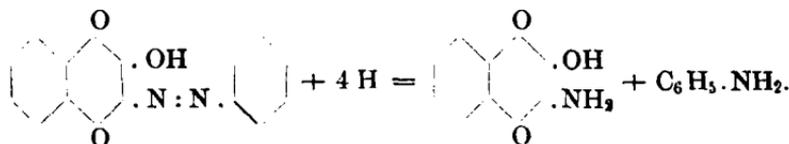
Ein Molekül Oxynaphtochinonnatrium wird in der hinreichenden Menge siedenden Wassers gelöst, abgekühlt, mit Essigsäure eben angesäuert und hierauf sofort die mit einem grossen Ueberschuss von Natriumacetat versetzte Diazo-Lösung hinzugefügt. Der nach 1 bis 2 Stunden entstandene Niederschlag des Azokörpers wird abgesaugt, mit Wasser gewaschen und aus siedendem Eisessig umkrystallisirt. Die wässrigen Mutterlaugen scheiden gewöhnlich nach einiger Zeit noch geringe Mengen sehr unreinen Productes ab.

In allen bisher studirten Fällen wird die in Ortho-Stellung zum Hydroxyl befindliche Stelle 3 des Oxynaphtochinons durch den Azorest substituiert, was daraus geschlossen werden muss, dass diese Oxyazochinone bei der reducirenden Spaltung das bekannte 3-Amino-2-oxy-1.4-naphtochinon neben dem bei der Darstellung verwendeten Amin liefern.

Beispielsweise verläuft also die Condensation von Oxynaphtochinon mit Diazobenzolchlorid entsprechend folgender Gleichung:



und die reducirende Spaltung:



Die nach dem mitgetheilten Verfahren dargestellten, meist ziegelroth bis dunkelroth gefärbten Oxyazochinone liefern mit Basen gut krystallisirende violettbraune Salze. Die weiter unten beschriebenen, besonders charakteristischen Ammoniumsalze wurden durch Kochen der feingepulverten Azokörper mit verdünntem wässrigem Ammoniak und

Umkrystallisiren des nach dem Abkühlen fast vollständig ausgeschiedenen dunkelbraunen Niederschlages aus Alkohol erhalten.

Auf Zusatz alkalischer Hydroxylamin-Lösung zu den Lösungen der Azochinone in sehr verdünnter Natronlauge entstehen sehr glatt gelbgefärbte Monoxime, welche durch Essigsäure ausgefällt, getrocknet und zur Reinigung wiederholt mit siedendem Alkohol extrahirt wurden. Dieselben sind in Lauge leicht, dagegen fast nicht in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln auflöslich.

I. Benzolazo- β -oxynaphthochinon, $C_{10}H_5O_2 \cdot N_2 \cdot C_6H_5$.

Ziegelrothe, bei 225—226° unter Zersetzung schmelzende, zu Büscheln vereinigte Nadelchen aus Eisessig, welche in Wasser unlöslich, in Alkohol und Aether kaum, ziemlich gut in siedendem Eisessig mit intensiv gelbrother Farbe löslich sind. Verdünnte Laugen lösen mit rothbrauner, englische Schwefelsäure mit gelblich blutrother Farbe. Wurde ebenso, wie die nachstehend beschriebenen Körper, bei 110—120° zur Analyse getrocknet.

Analyse: Ber. für $C_{16}H_{10}N_2O_3$.

Procente: C	69.06,	H	3.60;	N	10.07.
Gef. » »	68.64, 69.03,	»	3.61, 3.20;	»	10.40.

Ammoniumsals.

Dunkel violettbraun gefärbte, glänzende Nadelchen, welche sich zwischen 215—217° zersetzen.

Analyse: Ber. für $C_{16}H_{13}N_3O_3$.

Procente: C	65.08,	H	4.40;	N	14.23.
Gef. » »	64.78,	»	4.30,	»	14.00.

Das Silbersalz fällt auf Zusatz von wässriger Silbernitratlösung zur alkoholischen Lösung des Ammonsalzes als schwarzer pulveriger Niederschlag aus.

Analyse: Ber. für $C_{16}H_9N_3O_3Ag$.

Procente: Ag	28.05,
Gef. » »	27.67.

Oxim, $C_{10}H_5O_2 \cdot (N \cdot OH) \cdot N_2 \cdot C_6H_5$.

Schwefelgelbes krystallirisches Pulver, in Wasser unlöslich, in Alkohol wenig, etwas mehr in Eisessig, leicht in verdünnter Lauge löslich. Die alkalische Lösung ist gelblichroth; englische Schwefelsäure löst mit dunkel blutrother Farbe.

Analyse: Ber. für $C_{16}H_{11}N_3O_3$.

Procente: C	65.53,	H	3.75,	N	14.33.
Gef. » »	64.82,	»	3.80,	»	14.60.

Reduction des Benzolazo-oxynaphtochinons.

Zum Nachweis der Constitution wurde das Ammonsalz des Farbstoffes in siedendem Alkohol gelöst, mit etwas Ammoniak versetzt und Zinkstaub in kleinen Portionen eingetragen. Die Flüssigkeit färbt sich zunächst violett und beginnt bald sich zu entfärben. In diesem Moment wird filtrirt, mit verdünntem Ammoniak etwas nachgewaschen, das Filtrat mit Essigsäure eben angesäuert, mit Wasser stark verdünnt und Luft durch die Flüssigkeit geblasen. Es entsteht ein reichlicher Niederschlag violettbrauner Nadelchen, welche sich in sämmtlichen Eigenschaften mit der bekannten sogenannten Amidonaphtalinsäure von Diehl und Merz¹⁾ identisch zeigen. Der Benzolazo-Rest befindet sich demnach, wie dies nicht wohl anders erwartet werden konnte, an Stelle 3 des Naphtalin-Kerns.

o-Toluol-azo-oxynaphtochinon, $C_{10}H_5O_3 \cdot N_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$.

Granatrothe, blau metallisch glänzende Nadelchen aus Eisessig, welche bei 205° schmelzen und im Uebrigen dieselben Löslichkeitsverhältnisse und Farbenreactionen zeigen wie die Benzolverbindung.

Analyse: Ber. für $C_{17}H_{12}N_2O_3$.

Procente: C 69.86, H 4.11, N 9.59.

Gef. » » 69.73, » 4.04, » 9.90.

Ammoniumsals. Dunkelrothe glänzende Nadeln, welche sich bei 198° zersetzen.

Analyse: Ber. für $C_{17}H_{15}N_3O_3$.

Procente: C 66.02, H 4.85, N 13.59.

Gef. » » 66.51, » 4.90, » 13.90.

Oxim, $C_{10}H_5O_2(N.OH) \cdot N_2 \cdot C_7H_7$. Orangegelbes krystallinisches Pulver vom Zersetzungspunkt 210—212°.

Analyse: Ber. für $C_{17}H_{13}N_3O_3$.

Procente: C 66.45, H 4.23, N 13.68.

Gef. » » 67.12, » 4.40, » 13.80.

p-Toluol-azo-oxynaphtochinon, $C_{10}H_5O_3 \cdot N_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$.

Hellrothe, bei 205° unter Zersetzung schmelzende Nadelchen aus Eisessig. In Lösungsmitteln etwas schwieriger löslich, als das Ortho-Derivat. Im Uebrigen demselben sehr ähnlich.

Analyse: Ber. für $C_{17}H_{12}N_2O_3$.

Procente: C 69.86, H 4.11, N 9.59.

Gef. » » 69.20, » 4.17, » 9.80.

Oxim. Braungelbes krystallinisches Pulver, welches bei 176—178° unter Zersetzung schmilzt.

¹⁾ Diese Berichte 11, 1319.

Analyse: Ber. für $C_{17}H_{13}N_3O_3$

Procente: C 66.45, H 4.23, N 13.68.

Gef. » » 66.88, » 3.95, » 14.00.

o-Nitrobenzol-azo-oxynaphtochinon, $C_{10}H_5O_3 \cdot N_2 \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$.

Orange gelbe Nadelchen aus Eisessig, welche bei 255—257° unter Zersetzung schmelzen. Die rothe Lösung in verdünnter Natronlauge wird durch Erhitzen violettroth; hierbei scheint eine Veränderung des Körpers statt zu finden, welche näher untersucht werden wird.

Analyse: Ber. für $C_{16}H_9N_3O_5$.

Procente: C 59.44, H 2.78, N 13.00.

Gef. » » 58.90, » 3.04, » 12.70.

p-Nitrobenzol-azo-oxynaphtochinon, $C_{10}H_5O_3 \cdot N_2 \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$.

Orange gelbe Blättchen aus Eisessig vom Zersetzungspunkt 260—261°. Englische Schwefelsäure löst mit gelbrother Farbe; die gelbrothe Lösung in verdünnter Natronlauge wird beim Erhitzen intensiv blauviolett und dann auf Zusatz einer Säure gelb. Die hierbei stattfindende Veränderung des Körpers soll untersucht werden.

Analyse: Ber. für $C_{16}H_9N_3O_5$.

Procente: C 59.44, H 2.78, N 13.00.

Gef. » » 59.87, » 3.32, » 13.40.

p-Sulfobenzol-azo-oxynaphtochinon, $C_{10}H_5O_3 \cdot N_2 \cdot C_6H_4 \cdot SO_3H$.

Das primäre Natriumsalz fällt auf Zusatz von festem Kochsalz zu der gemischten, schwach essigsäuren Lösung von Oxynaphtochinon-natrium mit diazosulfonilsäurem Natrium in gelblichrothen Blättchen aus, welche zur Reinigung wiederholt aus wenig reinem Wasser umkrystallisirt wurden. Die wässrige Lösung ist schön rothgelb gefärbt. Aetznatron löst mit dunkelrother Farbe, indem das secundäre Salz entsteht. Wurde zur Analyse bei 100° getrocknet.

Analyse: Ber. für $C_{16}H_{10}N_2SO_6Na$.

Procente: Na 6.04.

Gef. » » 6.07.

p-Sulfonaphtalin-azo-oxynaphtochinon,

$C_{10}H_5O_3 \cdot N_2 \cdot C_{10}H_6 \cdot SO_3H$.

Das Na-Salz entsteht genau wie das Sulfanilsäure-Derivat unter Anwendung von Naphtionsäure. Dunkelbraune, in heissem Wasser schwer lösliche Nadelchen. Verdünnte Natronlauge löst mit dunkelrother, englische Schwefelsäure mit violetter Farbe.

Analyse: Ber. für $C_{20}H_{12}N_2SO_6Na$.

Procente: Na 5.34.

Gef. » » 5.61.

β -Naphthalin-azo-oxynaphtochinon, $C_{10}H_5O_3 \cdot N_2 \cdot C_{10}H_7$.

Wurde aus β -Naphtylamin in derselben Weise dargestellt, wie das entsprechende Benzol-Derivat. Granatrothe Nadelchen vom Zersetzungspunkt 247—248° aus Eisessig. Englische Schwefelsäure löst mit dunkelrother Farbe.

Analyse: Ber. für $C_{20}H_{12}N_2O_3$.

Procente: C 73.17, H 3.66, N 8.53.

Gef. » » 73.43, » 4.16, » 8.90.

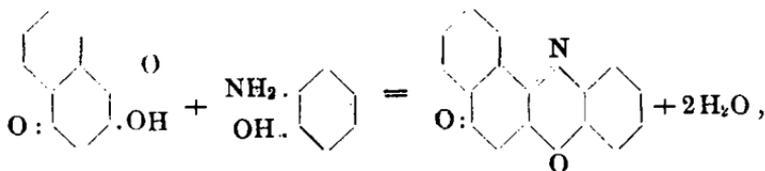
Genf, Universitätslaboratorium, 7. August 1897.

390. F. Kehrman und Ernst Gauhe: Ueber einige Nitro- und Amino-Derivate des Phenonaphtoxazons.

(Eingegangen am 14. August.)

Die nachstehend beschriebenen Substanzen haben wir dargestellt, um den Einfluss der Gegenwart von Amino-Gruppen an verschiedenen Stellen des Moleküls auf die Farbe und die tinctoriellen Eigenschaften des Phenonaphtoxazons kennen zu lernen.

Zu diesem Zwecke bedienten wir uns der von dem Einen von uns und J. Messinger mitgetheilten Methode zur Darstellung von Oxazon-Derivaten, welche auf der Kondensation von Oxychinonen mit *o*-Aminophenolen beruht¹⁾. Da Pheno-naphtoxazon selbst aus *o*-Aminophenol und Oxynaphtochinon entsprechend folgender Gleichung entsteht:



so sollte man zu Nitro- bzw. Amino-Derivaten desselben von bekannter Stellung der Substituenten gelangen können, indem man entweder *o*-Aminophenol, oder Oxynaphtochinon, oder endlich beide Substanzen durch deren Nitro-Derivate ersetzte. Wir haben diesen Weg eingeschlagen und sind so bisher zu 2 isomeren Nitrophenonaphtoxazonen gelangt, welche durch Reductionsmittel in die zu-

¹⁾ Diese Berichte 26, 2375.