

angenommen, eine Aufeinanderwirkung, welche sich in intensiven Fällen in der Form einer Verbindung der lösenden und aufzulösenden Substanz ausdrückt. Während für Wasser, Ammoniak und einige organische Substanzen der Chemismus der Reaction durch die erhaltenen Doppelverbindungen aufgeklärt werden konnte, war dies bei dem grössten Theil der organischen Flüssigkeiten bisher nicht möglich. Die von mir entdeckten Thatsachen füllen nunmehr diese Lücke aus.

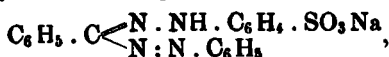
Odessa, Universität.

120. Fr. Fichter und Em. Schiess: Ueber einige Farbstoffe der Formazylreihe.

(Eingegangen am 6. März; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Marckwald.)

Seit den grundlegenden Untersuchungen von v. Pechmann¹⁾ und Bamberger²⁾ über die Formazylverbindungen ist eine grosse Zahl von Formazylderivaten beschrieben worden; aber die Sulfosäuren diesser Körperklassen sind, wenn wir von einer kurzen Notiz von W. Wislicenus³⁾ absehen, noch keiner Untersuchung unterzogen worden, obschon gerade diese Abkömmlinge wegen ihres Farbstoffcharakters ein grosses Interesse beanspruchen. Wir haben nun drei isomere Sulfosäuren des Formazylbenzols dargestellt und dieselben durch verschiedene Reactionen als Formazylverbindungen zu charakterisiren gesucht: bei den Spaltungen der drei Isomeren sind uns ähnliche merkwürdige Verhältnisse entgegengetreten, wie sie schon v. Pechmann⁴⁾ beim Studium der »gemischten« Formazylverbindungen feststellte.

Formazylbenzol-II-*p*-sulfosaures Natrium⁵⁾,



wird dargestellt durch Combination von benzylidenphenylhydrazon-*p*-sulfosaurem Natrium mit Diazobenzol bei Gegenwart von Natriumcarbonat; die Operation wird in der Kälte und unter starkem Rühren durchgeführt.

¹⁾ Diese Berichte 25, 3175.

²⁾ Diese Berichte 25, 3201.

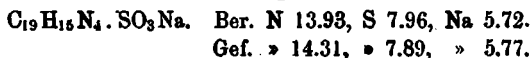
³⁾ Diese Berichte 25, 3458.

⁴⁾ Diese Berichte 27, 1679.

⁵⁾ Wir benutzen zur Nomenclatur das Schema von E. Wedekind:

Ph(I) . $\begin{cases} \text{N} \cdot \text{NH} \cdot \text{Ph(II)} \\ \text{N} : \text{N} \cdot \text{Ph(III)} \end{cases}$, diese Berichte 31, 474 (Fussnote).

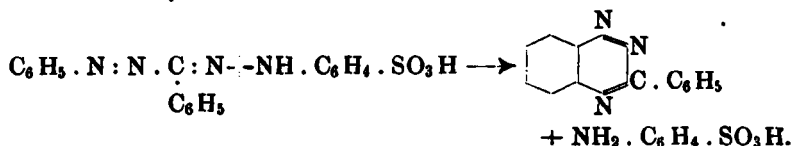
Das Product krystallisirt aus Alkohol in dunkelrothen feinen Nadelchen, die beim Reiben Metallglanz annehmen.



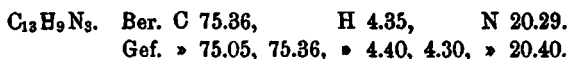
Auf dem Uhrglas im Trockenschrank erhitzt, zersetzt sich das Salz bei ca. 135°. In concentrirter Schwefelsäure löst es sich zunächst mit blaugrüner Farbe, die aber bald in Braun umschlägt.

In wässriger, schwach essigsaurer Lösung zieht das formazylbenzol-II-*p*-sulfosaure Natrium mit dunkelrother Farbe auf Seide und Wolle.

Bei der nach Bamberger und Wheelwright¹⁾ durch Erwärmen mit (durch Eisessig verdünnter) Schwefelsäure durchgeführten »Triazin-spaltung« dürfte man die Bildung von Phenphenyltriazin neben Sulfanilsäure voraussehen.

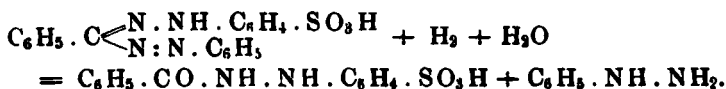


In der That wurde auch das Phenphenyltriazin vom Schmp. 123° erhalten.



Daneben aber konnte nur noch Anilin nachgewiesen werden: Sulfanilsäure war nicht aufzufinden.

Die »Hydrazonspaltung« durch Behandlung mit Zinkstaub und Schwefelsäure konnte nach den Beobachtungen, welche v. Pechmann²⁾ bei den gemischten Phenyltolylformazylbenzolen gemacht hat, in zwei Richtungen verlaufen: als Producte waren zu erwarten einerseits Phenylhydrazin und Benzoylphenylhydrazinsulfosäure, andererseits Phenylhydrazinsulfosäure und Benzoylphenylhydrazin. Der Versuch ergab aber nur symm. Benzoylphenylhydrazinsulfosäure und Phenylhydrazin, nach der Gleichung:

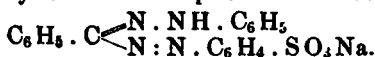


Die symm. Benzoylphenylhydrazin-*p*-sulfosäure ist in kaltem Wasser schwer, in heissem etwas leichter löslich: sie wird aus Wasser in Form dünner, farbloser Blättchen erhalten.

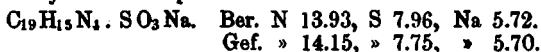


¹⁾ Diese Berichte 25, 3205.

²⁾ Diese Berichte 27, 1684, 1693.

2. Formazylbenzol-III-*p*-sulfosaures Natrium,

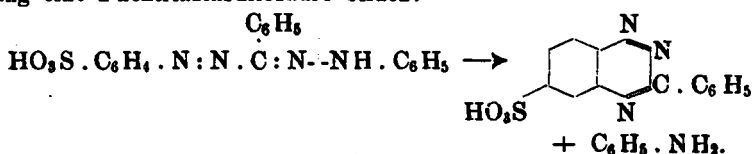
Man löst Diazobenzol-*p*-sulfosäure in überschüssiger Natronlauge, verdünnt mit Alkohol, kühlt ab und lässt unter stetem Rühren eine alkoholische Lösung von Benzylidenphenylhydrazon langsam zutropfen. Das Product wird aus Alkohol krystallisirt und so in Form sehr feiner, rother Nadelchen erhalten, deren Nüance etwas heller ist als die des formazylbenzol-II-*p*-sulfosauren Natriums.



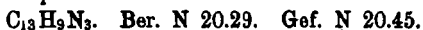
Auf dem Uhrglas im Trockenschrank erhitzt, zersetzt sich das Salz bei ca. 165°. In concentrirter Schwefelsäure löst es sich zunächst mit grüner Farbe, die aber bald in Braungelb umschlägt.

Die mit formazylbenzol-III-*p*-sulfosaurem Natrium in schwach essigsäurem Bade erhaltenen Ausfärbungen auf Seide und Wolle zeigen ein etwas helleres Roth, als diejenigen aus dem II-*p*-sulfosauren Salz.

Bei der »Triazinspaltung« sollte sich nach der üblichen Formulirung eine Phentriazinsulfosäure bilden:



Allein das Product der Einwirkung von warmer, mit Eisessig verdünnter Schwefelsäure ist auch hier wieder das Phenphenyltriazin vom Schmp. 123°.

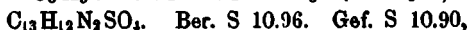
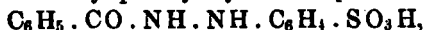


Allerdings entsteht das Triazin in schlechterer Ausbeute als aus der Formazylbenzol-II-*p*-sulfosäure. Neben dem Phenphenyltriazin liess sich noch Anilin nachweisen: eine Phenphenyltriazinsulfosäure aber konnte nicht aufgefunden werden.

Dieser Befund, zusammengehalten mit dem Ergebniss der Triazinspaltung des formazylbenzol-II-*p*-sulfosauren Natriums, zwingt uns zu der Annahme, dass bei der Einwirkung warmer Schwefelsäure auf die Formazylbenzolsulfosäuren zuerst die Sulfogruppe herausgedrängt wird: es hinterbleibt dann Formazylbenzol, das in normaler Reaction zerfällt in Phenphenyltriazin und Anilin.

Bei der »Hydrazonspaltung« entsteht aus dem formazylbenzol-III-*p*-sulfosauren Natrium nur

symm. Benzoylphenylhydrazin-*p*-sulfosäure,



neben Phenylhydrazin: die Reaction verläuft also genau im gleichen Sinne wie beim formazylbenzol-II-*p*-sulfosauren Natrium.

Das Studium der drei isomeren Formazylnaphtalinsulfosäuren, die als Formazylderivate sich durch alle charakteristischen Reactionen zu erkennen geben und die in Folge der Einführung der Sulfogruppe den Charakter von Farbstoffen besitzen, hatte in uns den Wunsch rege gemacht, ähnliche Derivate der Naphtalinreihe kennen zu lernen. Wir haben zu diesem Zweck zunächst zwei Naphtylphenylformazylnaphtalinsulfosäuren dargestellt.

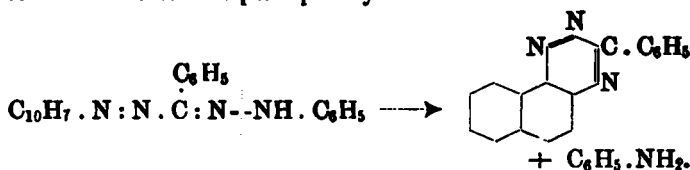
II-Phenyl-III- α -naphtylformazylnaphtalinsulfosäure,



Eine Lösung von α -Diazonaphtalinchlorid lässt man gleichzeitig mit einer alkoholischen Lösung von Benzylidenphenylhydrazon in überschüssige, gekühlte, alkoholische Kalilösung unter fortwährendem Rühren eintröpfeln. Das Product krystallisirt aus Benzol in dunkelvioletten Nadeln von grünem Metallschimmer, die bei 173° schmelzen: der Körper ist leicht löslich in Benzol und Chloroform, sehr schwer löslich in Alkohol und Aether.

$\text{C}_{23}\text{H}_{18}\text{N}_4$. Ber. C 78.86, H 5.14, N 16.00.
Gef. » 79.08, 78.61, » 5.11, 5.14, » 16.29, 16.14.

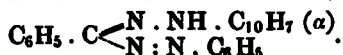
Die »Triazinspaltung« des II-Phenyl-III-naphtylformazylnaphtalinsulfosäure liefert das erwartete Naphtophenyltriazin:



Das neue Triazin krystallisirt aus Alkohol in gelbgrünen Nadeln vom Schmp. 145°.

$\text{C}_{17}\text{H}_{11}\text{N}_3$. Ber. C 79.38, H 4.28, N 16.34.
Gef. » 79.23, 79.23, » 4.39, 4.44, » 16.11.

II- α -Naphtyl-III-phenylformazylnaphtalinsulfosäure,



Das Benzyliden- α -naphtylhydrazon, dessen wir zur Darstellung des neuen Formazylkörpers bedurften, ist von E. Fischer¹⁾ schon erwähnt worden: wir gewannen es durch Zusammenbringen von α -Naphtylhydrazin und Benzaldehyd in alkoholischer Lösung, in Form dünner, blasgelber Blättchen vom Schmp. 144—145°.

$\text{C}_{17}\text{H}_{14}\text{N}_2$. Ber. C 82.92, H 5.70, N 11.38.
Gef. » 82.62, » 5.80, » 11.20.

¹⁾ Ann. d. Chem. 232, 241.

Eine alkoholische Lösung dieses Benzyliden- α -Naphthylhydrazons lässt man gleichzeitig mit einer Diazobenzolchlorid-Lösung zu überschüssigem alkoholischem Kali unter guter Kühlung zutropfen, wobei fortwährend gerührt werden muss. Das Product wird entweder aus Benzol oder aus einem Gemisch von Chloroform und Alkohol umkrystallisirt: man erhält dunkelviolette, fast schwarze Nadelchen, ohne Metallglanz, vom Schmp. 168° , die sich auch durch grössere Löslichkeit in Benzol und Chloroform deutlich vom isomeren II-Phenyl-III- α -naphthylformazylbenzol unterscheiden.

$C_{23}H_{18}N_4$. Ber. C 78.86, H 5.14, N 16.00.
Gef. » 78.53, 78.55, » 5.07, 5.28, » 15.81, 16.03.

Die »Triazinspaltung« des II- α -Naphthyl-III-phenylformazylbenzols ergab dasselbe Naphthophenyltriazin vom Schmp. 145° , das oben als Spaltproduct des II-Phenyl-III- α -naphthylformazylbenzols beschrieben worden ist.

$C_{17}H_{11}N_3$. Ber. N 16.34. Gef. N 16.36.

Das Naphthophenyltriazin bildet sich hier in viel schlechterer Ausbeute als bei der Spaltung des III-Naphthylderivates: aber dennoch konnte das eigentlich erwartete Phenyltriazin nicht daneben aufgefunden werden. Wir haben hier genau dieselbe Erscheinung, wie beim II-Phenyl-III-Tolyl- und beim II-Tolyl-III-Phenyl-Formazylbenzol, deren Triazinspaltung v. Pechmann studirte: aus beiden resultirte dasselbe Methyl-phenphenyltriazin.

Wir hoffen, in einiger Zeit weitere Mittheilungen aus diesem Gebiet machen zu können.

Basel, März 1900. Universitäts-Laboratorium.

121. A. Hantzsch: Zur Kenntniss der Salze und Basen aus Triphenylmethanfarbstoffen.

(Eingegangen am 10. März.)

In dem Gebiete der Triphenylmethanfarbstoffe sind trotz seiner vielseitigen Erforschung doch noch verschiedene Punkte der Aufklärung bedürftig, auf die meine Aufmerksamkeit durch die kürzlich publicirte Arbeit¹⁾ über Umwandlung der chinoïden Farbstoffbasen in Pseudoammoniumbasen und Pseudoammoniumcyanide geleitet wurde. Dies betrifft erstens die mehrfach sauren echten Farbstoffsalze bzw. Carbinolsalze der Triphenylmethanreihe. Denn obgleich allgemein angegeben wird, dass die von Triamidotriphenylmethan ableitbaren Farb-

¹⁾ Hantzsch und Osswald, diese Berichte 33, 278.