

dem Wasserbade der die Zersetzungsproducte enthaltende Syrup in Wasser gelöst, mit Ammoniak neutralisirt und nach Sättigen mit Ammonsulfat in der für die Abscheidung des Peptons beschriebenen Weise mit Ferriammoniakalaun behandelt wurde. Hierbei wurden mehrere Versuche mit kleineren Mengen Eiweiss, mehrere mit je 500 g angestellt. Es entstanden nicht sofort, wie bei den Peptonlösungen, Ausscheidungen, aber nach einiger Zeit bildeten sich Trübungen und Niederschläge, deren Menge im Verhältniss zu dem verwendeten Eiweiss gering war.

Die Bemühungen, aus ihnen nach dem für die Peptonniederschläge geschilderten Verfahren Substanzen zu gewinnen, lieferten nur sehr geringe, beim Eindampfen der barytfrei gemachten Lösungen hinterbleibende Rückstände. Durch Ausspülen der Abdampfschalen mit wenig Wasser und Eingiessen der Flüssigkeit in Alkohol liessen sich keine Niederschläge erzielen.

Die Säuren $C_{10}N_3H_{17}O_5$ und $C_{11}N_3H_{19}O_5$, von denen die Erstere bei meinen Versuchen in bei weiten grösseren Mengen als die Zweite entstand, möchte ich vorläufig als α - und β -Antipepton unterscheiden. α -Antipepton ist also eine einbasische Säure von der Formel: $C_{10}N_3H_{17}O_5$, β -Antipepton eine einbasische Säure von der Formel: $C_{11}N_3H_{19}O_5$.

Das hier Mitgetheilte dürfte den durch die Publicationen Kutscher's verbreiteten Irrthum, das Antipepton sei im Wesentlichen ein Gemenge von Basen und Amidosäuren, endgültig beseitigen.

Hrn. E. Singewald danke ich für seine Unterstützung durch Ausführung von Elementaranalysen.

464. Richard Möhlau und Ernst Kegel:

Ueber die Condensation von Benzhydrolen mit Paraoxyazokörpern, ein Beitrag zur Frage der Constitution der Paraoxyazoverbindungen.

[Mittheilung aus dem Laboratorium für Farbenchemie und Färbereitechnik der Technischen Hochschule zu Dresden.]

(Eingegangen am 3. October; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. P. Jacobson.)

Die Constitution der Oxyazokörper ist bis in die neueste Zeit Gegenstand der Erörterung und experimentellen Prüfung gewesen.

Ihre Bildung aus Diazosalzen und Phenolen und die Thatsache, dass die aus ihnen mit Alkali und Halogenalkylen entstehenden Aether Sauerstoffäther sind, haben ihre Auffassung als hydroxylirte Azokörper begünstigt.

Pfaff's und Liebermann's Beobachtung¹⁾ des verschiedenen Verhaltens der Azoderivate des α - und β -Naphthols gegenüber Alkalien, vor Allem aber Zincke's wichtige Synthese²⁾ des Benzol-azo- α -naphthols aus α -Naphtochinon und Phenylhydrazin liessen den Gedanken aufkommen, die Oxyazokörper seien möglicherweise Chinonhydrazone. Diese Anschauung wurde von H. Goldschmidt erst³⁾ zwar nur für die Ortho-, dann⁴⁾ aber auch für die Para-Verbindungen vertreten, während Jacobson⁵⁾, Meldola⁶⁾, Noelting⁷⁾ und v. Kostanecki⁸⁾ an der alten Formel festhielten.

Veranlasst durch den Nachweis der Verschiedenheit des durch Condensation von β -Benzoylphenylhydrazin mit Chinon erhaltenen Chinonbenzoylphenylhydrazons von dem benzoylirten *p*-Oxyazobenzol sprach Mc. Pherson⁹⁾ die Meinung aus, die Paraoxyazokörper seien Phenole, die Orthoderivate aber Hydrazone. Zu demselben Resultat gelangte Auwers¹⁰⁾ auf Grund von Ergebnissen einer kryoskopischen Untersuchung der Oxyazokörper.

Aus der Existenz der von Hewitt und Pope¹¹⁾ zuerst dargestellten Hydrate von Paraoxyazobenzolen und dem verschiedenen elektrochemischen Verhalten von Paraoxyazokörpern und deren Alkalisalzen zog in neuerer Zeit Hantzsch¹²⁾ den Schluss, dass alle sogen. Oxyazokörper der Ortho- und der Para-Reihe »Pseudosäuren« und im freien Zustande Hydrazone sind, während die von ihnen ableitbaren Salze echte Oxyazobenzolsalze darstellen. Die Richtigkeit von Hantzsch's Ansicht ist von Auwers¹³⁾ in einer kürzlich erschienenen Mittheilung bestritten worden. Nach seiner Meinung sprechen die chemischen und von ihm gefundenen physikalisch-chemischen Thatsachen vielmehr zu Gunsten der Auffassung, dass im freien Zustande die Orthooxyazokörper Chinonhydrazone, die Paraverbindungen aber echte Phenole sind.

¹⁾ Diese Berichte 16, 285S.

²⁾ Zincke u. Bindewald, diese Berichte 17, 3026.

³⁾ Goldschmidt u. Rosell, diese Berichte 23, 487.

⁴⁾ Goldschmidt u. Brubacher, diese Berichte 24, 2300; Goldschmidt u. Pollack, diese Berichte 25, 1324.

⁵⁾ Diese Berichte 21, 414; 22, 3232.

⁶⁾ Journ. Chem. Soc. 53, 460; 55, 603; 59, 710; 63, 923; 65, 834.

⁷⁾ Diese Berichte 24, 1592. ⁸⁾ Diese Berichte 24, 3976.

⁹⁾ Diese Berichte 28, 2414.

¹⁰⁾ Diese Berichte 29, 2361; Zeitschr. für physik. Chem. 21, 337.

¹¹⁾ Diese Berichte 28, 799.

¹²⁾ Diese Berichte 32, 590. Farmer u. Hantzsch, diese Berichte 32, 3089.

¹³⁾ Diese Berichte 33, 1302.

Allgemein wird wohl als zutreffend anerkannt, dass die Metallsalze der sogen. Azokörper auf den Oxyazotypus bezogen werden müssen.

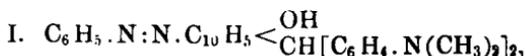
Ebenso wenig dürfte bezweifelt werden, dass die von Zincke¹⁾, Jacobson und Hewitt²⁾ und neuerdings von Farmer und Hantzsch³⁾ beobachteten mineral-sauren Salze dem Chinonhydrazontypus entsprechen.

Fraglich ist, ob wir berechtigt sind, sämtliche Oxyazokörper in freiem Zustande als Chinonhydrazone anzusehen, oder ob wir diese Ansicht auf die Orthoverbindungen beschränken und ob wir die Paraverbindungen als wahre Phenole auffassen müssen.

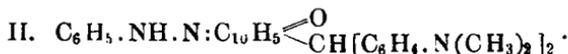
Nachdem in früheren Mittheilungen⁴⁾ gezeigt wurde, dass sich Benzhydrole mit Parachinonen und parachinoïden Verbindungen unter Wasserbildung vereinigen, schien diese für Parachinonkörper charakteristische Reaction, falls sie, auf Paraoxyazokörper angewendet, in gleichem Sinne verlief, geeignet zu sein, über deren Constitution Aufschluss zu geben.

Der Versuch hat dahin entschieden, dass die Paraoxyazokörper ein Kernwasserstoffatom durch den Rest eines Benzhydrols ersetzen lassen.

Aus Benzol-azo- α -naphthol und Tetramethyldiamidobenzhydrold entsteht beispielsweise die Verbindung $C_{33}H_{32}N_4O$ oder



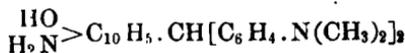
structurisomer mit



Die gleichfalls möglichen Formeln



kommen nicht in Betracht, weil die Verbindung ein durch Säurereste vertretbares Wasserstoffatom enthält und bei der Reduction das Amidonaphtholderivat



liefert.

¹⁾ Diese Berichte 17, 3028.

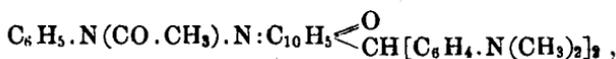
²⁾ Hewitt u. Pope, diese Berichte 30, 1624. Hewitt, Moore u. Pitt, diese Berichte 31, 2114.

³⁾ Diese Berichte 32, 3097.

⁴⁾ R. Möhlau, diese Berichte 31, 2351. R. Möhlau u. V. Klopfer, diese Berichte 32, 2146.

Zur Entscheidung zwischen den Formeln I und II hat die reducirende Spaltung des Acetylderivates geführt. Als einzige Producte wurden Acetanilid und obiges Amidonaphtolderivat gefunden.

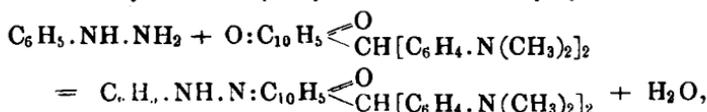
Somit ist dem Acetat die Formel



und der in Rede stehenden Verbindung die Formel II zu ertheilen, nach welcher sie als das Phenylhydrazon des α -Naphtochinontetramethylamidodiphenylmethans erscheint.

Die Berechtigung dieser Auffassung konnte durch den Versuch bestätigt werden.

Die Verbindung entsteht auch durch Condensation von α -Naphtochinontetramethylamidodiphenylmethan mit Phenylhydrazin:



conform der Bildung des α -Naphtochinonphenylhydrazons (= Benzol-azo- α -naphtol) aus α -Naphtochinon und Phenylhydrazin.

Eine weitere Stütze erhält diese Formel durch die Zusammensetzung des Chlorhydrates, $\text{C}_{33}\text{H}_{32}\text{N}_4\text{O}\cdot 3\text{HCl}$. Das dritte Säuremolekül ist offenbar an den Imidstickstoff angelagert.

Was die Bildung der Condensationsproducte aus Paraoxyazokörpern und Benzhydrolen anbetrifft, so erfolgt diese ziemlich glatt, theilweise schon bei gewöhnlicher Temperatur, bei Anwendung des Michler'schen Tetramethylamidobenzhydrols in absolut alkoholischer Lösung. Diphenylcarbinol reagirt bei Weitem träger nur in eisessigsaurer Lösung und bei höherer Temperatur.

Die neuen Verbindungen haben keine phenolischen Eigenschaften mehr und sind zweifellos Chinonhydrazone.

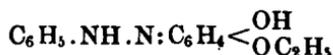
Berechtigt diese Thatsache zu der Schlussfolgerung, dass die ihnen zu Grunde liegenden Paraoxyazokörper analog constituirt sind? Oder werden die Paraoxyazokörper durch die bei der Umsetzung verwendeten Lösungsmittel (Alkohol, Eisessig) oder das sich bildende Wasser erst zu Chinonhydrazonen isomerisirt, um sich in dieser Form dann mit Benzhydrolen zu condensiren?

Zunächst sei noch constatirt, dass unzweifelhafte Oxyazoderivate, wie $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{N}:\text{N}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{OCH}_3$, mit Benzhydrolen nicht reagiren.

Das Eingehen der Hydrolreaction als einer Reaction parachinoider Verbindungen setzt somit voraus, dass der betreffende Paraoxyazokörper entweder ein Chinonhydrazon sei oder sich zu einem solchen isomerisiren lasse.

Die Annahme nun, dass die Paraoxyazokörper erst nach erfolgter Isomerisirung zu Chinonhydrazonen mit Benzhydrolen in Wechsel-

wirkung treten, ist uns deshalb wenig wahrscheinlich, weil die Isomerisierung erklärende Zwischenglieder von der Form



und



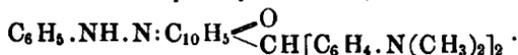
bisher nie beobachtet wurden und die sogen. abnormen Hydrate¹⁾ durch Einwirkung von Wasser auf Paraoxyazokörper nicht erhältlich sind.

Wir glauben daher zu dem Schluss berechtigt zu sein, dass die Paraoxyazokörper im freien Zustande Chinonhydrazone sind.

Experimenteller Theil.

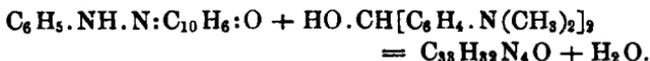
1. Condensation von Tetramethyldiamidobenzhydrol mit Benzol-azo- α -naphthol:

α -Naphtochinonphenylhydrazontetramethyldiamidodiphenylmethan,



Eine concentrirte, absolut-alkoholische Lösung von 24.8 g (1 Mol.) nach Witt'schem Verfahren²⁾ bereiteten Benzol-azo- α -naphthols und 27 g (1 Mol.) Michler'schen Hydrols scheidet schon bei gewöhnlicher Temperatur nach ungefähr 12 Stunden einen Theil des Condensationsproductes ab. Weit rascher und vollständiger erfolgt die Vereinigung beim Kochen auf dem Wasserbade am Rückflusskühler. Sehr bald beginnt die Abscheidung feiner, rother Nadelchen. Nach zweistündigem Sieden lässt man erkalten, saugt die Mutterlauge scharf ab, wäscht mit Alkohol aus und krystallisirt aus absolutem Alkohol um. So erhält man 46 g der Substanz in Form hellrother, metallisch glänzender Nadeln, während die Theorie 50 g verlangt. Die Ausbeute ist also sehr befriedigend.

Der Körper entsteht nach der Gleichung



0.5798 g Sbst.: 1.6827 g CO₂, 0.3465 g H₂O. — 0.3492 g Sbst.: 34.1 cem. N (14°, 750 mm).

C₃₃H₃₂ON₄. Ber. C 79.12, H 6.46, N 11.22.

Gef. » 79.10, » 6.62, » 11.34.

¹⁾ Farmer u. Hantzsch, diese Berichte 32, 3090. Hewitt u. Pope, diese Berichte 28, 709.

²⁾ Diese Berichte 30, 2657.

Er schmilzt bei 200.5°. In Aether, Essigester, Benzol und Eisessig löst er sich leicht mit gelbrother Farbe, sehr leicht in Pyridin, ziemlich schwer in Alkohol, nicht in Wasser. In wässrigen Alkalien ist er unlöslich, dagegen leicht löslich in alkoholischen Alkalien. Zusatz von Alkalilauge zu seinen Lösungen in Alkohol, Aceton und Pyridin wandelt die Farbe von Gelbroth in Purpurroth um. Concentrirte Schwefelsäure löst ihn mit blauvioletter Farbe, concentrirte Salzsäure ebenfalls leicht mit rothvioletter Farbe. In verdünnten Säuren löst er sich etwas schwerer als in concentrirten.

Das Chlorhydrat, $C_{33}H_{32}N_4O \cdot 3HCl$, durch Lösen der Base in concentrirter Salzsäure dargestellt, scheidet sich auf vorsichtigen Zusatz von Wasser in haarfeinen, rothen Nadeln aus, welche im exsiccator-trocknen Zustande grünen Oberflächenglanz besitzen. In Alkohol und Wasser löst es sich mit ziegelrother Farbe, beim Kochen der wässrigen Lösung dissociirt es unter Abscheidung der Base.

Zur Bestimmung des Chlorgehaltes wurde es mit Normalnatronlauge erwärmt und deren Ueberschuss mit Normalschwefelsäure zurückeritirt.

0.4596 g Sbst.: 10 ccm *n.*-Natronlauge und 7.7 ccm *n.*-Schwefelsäure.

$C_{33}H_{35}ON_4Cl_3$. Ber. Cl 17.44. Gef. Cl 17.70.

Das Pikrat, $C_{33}H_{32}N_4O \cdot 2C_6H_5(NO_2)_3OH$, krystallisirt aus der heissen, concentrirten, mit Pikrinsäurelösung versetzten Lösung der Base in Eisessig in tief rothen, concentrisch gruppirten Nadeln, unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol. Es schmilzt unter vorgängiger Dunkelung bei 201°.

0.2962 g Sbst.: 0.6149 g CO_2 , 0.1145 g H_2O . — 0.2357 g Sbst.: 30.5 ccm N (20.3°, 758 mm).

$C_{45}H_{38}O_{15}N_7$. Ber. C 56.32, H 4.00, N 14.64.

Gef. » 56.22, » 4.29, » 14.74.

Acetylderivat. Durch Essigsäureanhydrid lässt sich in die Base eine Acetylgruppe einführen. 15 g derselben wurden mit 40 g Essigsäureanhydrid einige Zeit zum Sieden erhitzt. Die rothe Lösungsfarbe schlägt bald in Gelbbraun um und erhält dann einen Stich in's Grüne. Das nach Zersetzung des Essigsäureanhydrids mit Wasser an der Gefässwandung als Harz abgeschiedene Product wurde in Eisessig aufgenommen und durch Verdünnen der Lösung mit Wasser und Zugabe von Natriumcarbonatlösung in gelben Flocken wieder ausgefällt. Nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol stellt es in einer Ausbeute von 15.5 g ein dunkelgelbes, aus mikroskopisch kleinen Prismen bestehendes Pulver dar.

0.3905 g Sbst.: 1.108 g CO_2 , 0.2243 g H_2O . — 0.2556 g Sbst.: 21.7 ccm N (12°, 750 mm).

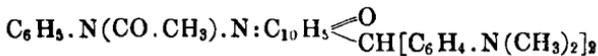
$C_{35}H_{34}O_2N_4$. Ber. C 77.42, H 6.33, N 10.35.

Gef. » 77.36, » 6.38, » 9.94.

Der Acetylkörper löst sich leicht in Pyridin, etwas schwerer in Aether, Benzol, Aceton, Essigester und Eisessig, ziemlich schwer in Alkohol mit dunkelgelber Farbe.

Er ist eine ausgesprochene Base, denn er löst sich, und zwar mit derselben Farbe, in verdünnten Mineralsäuren. Seine Lösung in concentrirter Salzsäure ist roth, in concentrirter Schwefelsäure blauviolett. In Alkalien ist er unlöslich. Beim Erhitzen zersetzt er sich bei 123°, ohne vorher zu schmelzen.

Seine Constitution wird durch die Formel:



ausgedrückt, denn er liefert bei vorsichtiger Reduction als Spaltungsproducte ausschliesslich Acetanilid und *p*-Amidonaphtoltetramethyldiamidodiphenylmethan.

Reduction des Acetyl- α -naphthochinonphenylhydrazontetramethyldiamidodiphenylmethans mit Zinkstaub und Essigsäure.

Zum Zwecke der Reduction wurde das Acetat in kaltem Eisessig gelöst und unter Rühren und Vermeidung von Erwärmung so lange Zinkstaub zugegeben, bis die Flüssigkeit fast entfärbt war. Das Filtrat wurde mit verdünnter Salzsäure versetzt und dann mehrfach mit Aether ausgeschüttelt. Nach dem Abdunsten des Lösungsmittels blieb ein schwach grün gefärbter, krystallinischer Körper zurück, welcher nach dem Umkrystallisiren aus Wasser farblose Blättchen vom Schmp. 112° bildete. Erhitzen mit concentrirter Salzsäure spaltete ihn in Anilin und Essigsäure. Somit lag Acetanilid vor. In der sauren Lösung war kein Anilin aufzufinden. Dieselbe enthielt lediglich *p*-Amidonaphtoltetramethyldiamidodiphenylmethan, $\begin{array}{l} \text{H}_2\text{N} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{O} \end{array} > \text{C}_{10}\text{H}_5 \cdot \text{CH}[\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_2]_2$, als zweites Reductionsproduct. Dasselbe wird in analoger Weise, aber besserer Ausbeute, durch Reduction des α -Naphthochinonphenylhydrazontetramethyldiamidodiphenylmethans erhalten. Beim Uebersättigen der sauren Lösung mit Ammoniak scheidet sich die Verbindung in weissen, zuweilen zinkhaltigen Flocken ab, wovon sie durch Digeriren mit Ammoniak befreit wird. Im trocknen Zustande hält sie sich gut, an feuchter Luft nimmt sie durch Oxydation an der Oberfläche eine bläulich-rothe Farbe an. Daher gelingt es auch nicht, sie in der Form farbloser Prismen, in der sie aus Essigester krystallisirt, zu isoliren.

Die Analyse wurde deshalb mit der frisch gefällten, mit Ammoniak gereinigten und im Exsiccator getrockneten Substanz ausgeführt.

0.1759 g Sbst.: 0.5073 g CO₂, 0.1154 g H₂O. — 0.331 g Sbst.: 29.4 ccm N (14.5°, 766 mm).

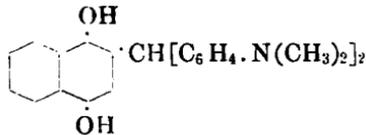
C₂₇H₂₉ON₃. Ber. C 78.75, H 7.12, N 10.24.
Gef. » 78.65, » 7.35, » 10.51.

Sie schmilzt unscharf bei 109—110° und löst sich leicht in Benzol, Aether, Alkohol, Essigester und Eisessig. Die Lösungen färben sich durch Oxydation gelbroth. die Eisessiglösung wird bläulich. In Wasser und Alkalien ist sie unlöslich, in verdünnten und concentrirten Mineralsäuren dagegen leicht löslich.

Ein charakteristisches Verhalten zeigt sie gegenüber warmer concentrirter Salzsäure. Unter deren Einfluss tauscht sie die Amidogruppe gegen Hydroxyl aus und geht in das auf anderem Wege¹⁾ schon gewonnene, aber nicht näher beschriebene

« - Hydronaphtocbinontetramethylamidodiphenylmethan,
(HO)₂C₁₀H₅.CH[C₆H₄.N(CH₃)₂]₂,

oder



über.

Wird die Lösung der Amidonaphtolbase in Salzsäure (1:1) kurze Zeit gekocht, so scheidet sich beim Erkalten das salzsaure Salz obiger Verbindung in farblosen Krystallen ab. Die Mutterlauge enthält Salmiak. Aus der wässrigen Lösung des Chlorhydrats fällt Natriumacetat die Hydrobase in weissen Flocken. Da sie wegen ihrer Empfindlichkeit gegenüber oxydirenden Einflüssen nicht durch Krystallisation gereinigt werden konnte, so wurde sie sorgfältig ausgewaschen und nach dem Trocknen im Exsiccator in diesem Zustande analysirt.

0.432 g Sbst.: 1.2412 g CO₂, 0.2792 g H₂O. — 0.2244 g Sbst.: 13.4 ccm N (20°, 761 mm).

C₂₇H₂₈O₂N₂. Ber. C 78.57, H 6.89, N 6.81.
Gef. » 78.36, » 7.18, » 6.84.

In Alkohol, Aether, Benzol, Essigester ist sie leicht löslich, die Lösungen färben sich aber durch Oxydation schnell roth. In Ammoniak ist sie unlöslich; frisch gefällt löst sie sich leicht in verdünnten Alkalien. Die alkalischen Lösungen werden rasch oxydirt. Mit Mineralsäuren bildet sie wasserlösliche Salze. Von diesen ist das

Chlorhydrat, C₂₇H₂₈N₂O₂.2HCl, in Gegenwart überschüssiger Salzsäure schwer löslich und krystallisirt daher aus heisser, wässriger

¹⁾ Diese Berichte 32, 2151.

Lösung auf Zusatz von concentrirter Salzsäure aus. Es bildet asbestglänzende Krystalle von Tetraëderform.

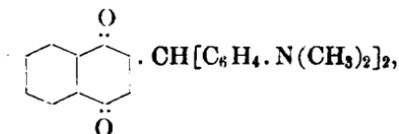
Sehr bequem lässt es sich aus α -Naphtochinonphenylhydrazontetramethyldiamidodiphenylmethan herstellen, indem man dessen heisse Lösung in überschüssiger, verdünnter Salzsäure mit Zinkstaub reducirt. Beim Erkalten der filtrirten Lösung fällt es fast vollständig aus. Aus 3 g des Ausgangsproductes erhält man leicht 2.4 g des Chlorhydrates in einer Ausbeute von 92 pCt. der Theorie.

0.4699 g Sbst.: 10 ccm *n*-Natronlauge und 8.05 ccm *n*-Schwefelsäure.

$C_{27}H_{30}O_2N_2Cl_2$. Ber. Cl 14.62. Gef. Cl 14.71.

Das aus der Hydrobase durch Oxydation entstehende

α -Naphtochinontetramethyldiamidodiphenylmethan,



ist schon durch Condensation von α -Naphtochinon mit Michler'schem Hydrol gewonnen worden¹⁾. Der Vergleich beider Verbindungen hat deren völlige Identität ergeben.

Die alkoholische, mit Ammoniak versetzte Lösung der Hydrobase färbt sich beim Durchleiten von Luft schnell dunkelroth. Die Oxydation ist vollendet, wenn eine zur Trockne verdampfte Probe sich in concentrirter Salzsäure vollkommen löst, anderenfalls erkennt man das in Tetraëdern krystallisirende Chlorhydrat der Hydrobase.

Aus der bis zur beginnenden Krystallisation eingeeengten Lösung scheidet sich das Naphtochinonderivat in fast theoretischer Ausbeute ab. Aus 13 g Hydrobase erhält man 11.5 g. Aus Aether krystallisirt es in dunkelrothen, glänzenden Blättchen, welche bei 132° erweichen und bei 152° glatt schmelzen.

0.1818 g Sbst.: 0.4973 g CO₂, 0.1085 g H₂O. — 0.1921 g Sbst.: 11.7 ccm N (22.4°, 750.5 mm).

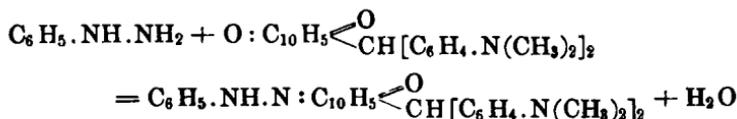
Condensation des α -Naphtochinontetramethyldiamidodiphenylmethans mit Phenylhydrazin zu α -Naphtochinonphenylhydrazontetramethyldiamidodiphenylmethan.

Nach dem Vorgang von Zincke und Bindewald²⁾ war zu erwarten, dass sich α -Naphtochinontetramethyldiamidodiphenylmethan

¹⁾ Diese Berichte 82, 2150.

²⁾ Diese Berichte 17, 3026.

mit Phenylhydrazin zu einem Hydrazon vereinigen lassen würde, welches nach der Gleichung



entstehend, mit dem aus Benzolazo- α -naphthol und Michler'schem Hydrol erhaltenen Körper identisch oder isomer sein musste, je nachdem das eine oder andere Sauerstoffatom des Naphtochinonderivates in Reaction getreten war.

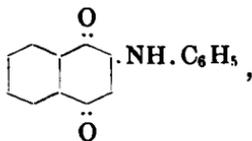
7.7 g (1 Mol.) α -Naphtochinontetramethyldiamidodiphenylmethan wurden in 80 ccm Eisessig gelöst und bei gewöhnlicher Temperatur mit 2 g (1 Mol.) Phenylhydrazin versetzt. Die sich sofort dunkelroth färbende Lösung wurde etwa 1 Stunde der Ruhe überlassen. Eine mit Salzsäure versetzte Probe zeigte die violette Lösungsfarbe des Chlorhydrates des Condensationsproductes; das Chlorhydrat des Naphtochinonkörpers ist in Lösung hellgelb. Die Eisessiglösung wurde nun erwärmt und das Condensationsproduct durch Zugabe von Wasser krystallinisch abgeschieden und aus absolutem Alkohol umkrystallisirt. Die Ausbeute beträgt über 60 pCt. der theoretischen. Der in der Mutterlauge noch enthaltene Rest lässt sich durch Ausfällen mit Alkali und Umkrystallisiren rein erhalten.

Die Krystalle stellen hellrothe, metallisch glänzende Nadeln vom Schmp. 200.5° dar. Auch die sonstigen Eigenschaften lassen keinen Zweifel an der Identität des Körpers mit dem Product aus Benzolazo- α -naphthol und Michler'schem Hydrol.

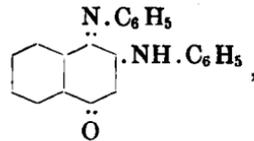
0.2983 g Sbst.: 0.8692 g CO₂, 0.1806 g H₂O. — 0.1717 g Sbst.: 17.6 ccm N (20.3°, 748 mm).

C₃₃H₃₂ON₄. Ber. C 79.12, H 6.46, N 11.22.
Gef. » 79.40, » 6.75, » 11.54.

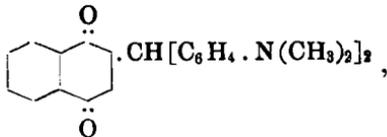
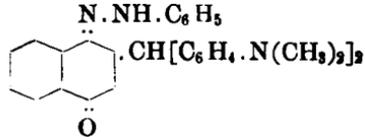
Der Umstand, dass bei dieser Reaction nur ein Product, nämlich lediglich das α -Naphtochinonphenylhydrazontetramethyldiamidodiphenylmethan, nicht auch das Isomere desselben gebildet wird, weist auf den orientirenden Einfluss des Hydrolrestes im Molekül des α -Naphtochinontetramethyldiamidodiphenylmethans hin. Man darf annehmen, dass das zum Hydrolrest benachbart stehende Sauerstoffatom eine grössere Beweglichkeit besitzen wird. Dann aber haben α -Naphtochinontetramethyldiamidodiphenylmethan und sein Phenylhydrazon eine dem Anilido- α -naphtochinon und Anilidonaphtochinonanil analoge Constitution:



Anilidonaphtochinon



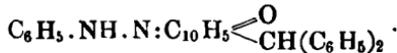
Anilidonaphtochinonanil

 α -Naphtochinontetramethyldiamidodiphenylmethan α -Naphtochinonphenylhydrazontetramethyldiamidodiphenylmethan

Eine Bestätigung dieser Auffassung liefert die Beobachtung, dass das bei der Reduction des Hydrazons neben Anilin gebildete *p*-Amidonaphtoltetramethyldiamidodiphenylmethan nicht in saurer, wohl aber in alkalischer Lösung mit Diazoverbindungen kuppelt.

2. Condensation von Diphenylcarbinol mit Benzolazo- α -naphtol:

α -Naphtochinonphenylhydrazondiphenylmethan,



Benzhydrol und Benzolazo- α -naphtol wirken in alkoholischer Lösung selbst bei wochenlangem Erhitzen nicht auf einander ein. Wird der Alkohol durch Eisessig ersetzt, so findet Condensation statt. Diese die Reaction zwischen Benzhydrol und *p*-chinoïden Verbindungen fördernde Wirkung des Eisessigs wurde früher schon in einigen Fällen beobachtet.

18.4 g Diphenylcarbinol (1 Mol.) wurden mit 24.8 g (1 Mol.) Benzolazo- α -naphtol in Eisessig gelöst und auf dem Wasserbade am Luftkühler erhitzt. Nach einigen Tagen schieden sich Krystalle ab, von welchen abfiltrirt wurde. Das Filtrat wurde weiter erhitzt und lieferte nach einigen Tagen eine weitere Menge. Im Ganzen wurden 12 g erhalten, während nach der Theorie 45 g entstehen sollten. Zur Reinigung wurde der Körper in Benzol gelöst, die Verunreinigung durch Zugabe von wenig Petroläther beseitigt und das Filtrat neuerdings mit Petroläther versetzt. So wurde die Verbindung in mikroskopisch kleinen, gelben Tafeln erhalten, welche in derselben Weise nochmals umkrystallisirt wurden.

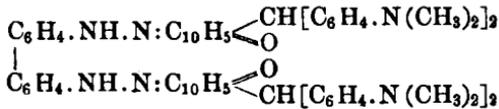
0.1559 g Subst.: 0.4784 g CO₂, 0.0733 g H₂O. — 0.1823 g Subst.: 10.4 ccm N (24°, 761 mm).

C₂₉H₂₂ON₂. Ber. C 84.00, H 5.36, N 6.78.
Gef. » 83.70, » 5.22, » 6.40.

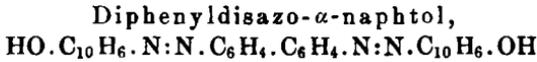
Beim Erhitzen sintert der Körper und schmilzt unscharf bei 246—250°. In Alkohol und Aether löst er sich schwer, etwas leichter in Essigester und Aceton, ziemlich leicht in Eisessig, am leichtesten in Benzol und Pyridin. Die Lösungen sind von dunkel gelbrother Farbe. In verdünnten Mineralsäuren löst er sich nicht. Concentrirte Salzsäure löst nur Spuren. In concentrirter Schwefelsäure löst er sich mit rothgelber Farbe. Wässrige Alkalien lösen ihn nicht, alkoholische Alkalien lösen ihn mit rother Farbe.

3. *Condensation von Tetramethyldiamidobenzhydrol mit Diphenyldisazo- α -naphthol:*

Di- α -naphtochinondiphenyldihydrizontetramethyldiamidodiphenylmethan,



Die vorstehend beschriebene Reaction des Benzolazo- α -naphthols haben wir zunächst noch an einigen anderen Azoderivaten des α -Naphthols studirt. Das



bezw.



ist bisher noch nicht beschrieben worden.

Zu seiner Darstellung wurden 9.2 g Benzidin mit 22 g concentrirter Salzsäure in 25 ccm Wasser gelöst. Die von aussen mit Eis gekühlte Lösung wurde mit einer concentrirten Lösung der theoretischen Menge Natriumnitrit diazotirt und die so erhaltene Lösung von Tetrazodiphenylchlorid unter Rühren in eine kalte Lösung von 14.4 g α -Naphthol in 500 ccm Alkohol hineinfiltrirt. Nach 24 Stunden wurden die schwärzlichen Krystalle des Chlorhydrates abgesaugt und zur Gewinnung der freien Verbindung in eine warme wässrige Lösung von überschüssigem Natriumacetat eingerührt. Gewaschen und getrocknet, bildet es ein grünschillerndes Pulver in einer Ausbeute von 22.8 g, entsprechend über 91 pCt. der theoretischen. Zur Analyse wurde es aus Pyridin umkrystallisirt.

0.267 g Sbst.: 0.763 g CO₂, 0.1252 g H₂O. — 0.2829 g Sbst.: 28 ccm N (23.7°, 746 mm).

C₃₂H₂₂O₂N₄. Ber. C 77.67, H 4.50, N 11.36.
Gef. » 77.94, » 4.39, » 10.91.

Die Verbindung bildet grünglänzende, prismatische Krystalle. Beim Erhitzen erweicht sie gegen 200° und schmilzt bei 209—210°. In Aether, Essigester und Benzol ist sie schwer löslich, etwas leichter

in Alkohol, ziemlich leicht löslich in Aceton und Pyridin mit gelblich-rother Farbe. In Wasser, verdünnten Mineralsäuren und concentrirter Salzsäure ist sie unlöslich, in concentrirter Schwefelsäure mit blauer Farbe löslich. Verdünnte Alkalien lösen sie leicht mit bordeaux-rother Farbe. Die gelbrothen Lösungen in Alkohol, Aceton und Pyridin werden durch alkoholisches Kali roth- bis blauviolett.

Di- α -naphtochinondiphenyldihydrizontetramethyl-
diamidodiphenylmethan.

Werden 6.2 g (1 Mol.) Diphenyl-disazo- α -naphtol und 6.7 g (2 Mol.) Michler'sches Hydrol, in 1200 ccm absolutem Alkohol gelöst, einige Tage auf dem Wasserbade am Rückflusskühler gekocht, so tritt ein Moment ein, in dem eine Probe nach Abdunsten des Alkohols verdünnte Natronlauge nicht mehr färbt. Die Reaction ist alsdann vollendet. Das Gewicht des nach dem Erkalten der eingengten Lösung ausgefallenen krystallinischen Niederschlages betrug 11.2 g, entsprechend 91 pCt. der theoretischen Ausbeute.

Der neue Körper krystallisirt am besten aus Pyridin und zwar in centriscch gruppirten, blauvioletten Nadeln, die ein sammetbraunes, grünliches Pulver bilden. Beim Erhitzen sintert er bei 150° und schmilzt bei 164—165°.

0.1132 g Sbst.: 0.3266 g CO₂, 0.069 g H₂O. — 0.2403 g Sbst.: 23.4 ccm N (25°, 757 mm).

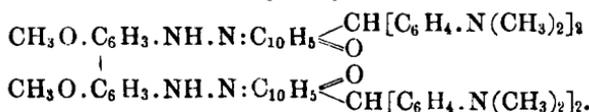
C₆₈H₆₂O₂N₈. Ber. C 79.29, H 6.27, N 11.24.
Gef. » 79.32, » 6.83, » 10.82.

In Alkohol ist er schwer löslich, etwas leichter in Aether, Essig-ester und Benzol, am leichtesten löslich in Aceton und Pyridin mit dunkelrother Farbe. Als verhältnissmässig starke Base löst er sich leicht in verdünnten Mineralsäuren. Die Lösungsfarbe ist dieselbe wie in Eisessig, ein bläuliches Dunkelroth. Concentrirte Salzsäure löst mit violettstichig blauer Farbe, concentrirte Schwefelsäure mit grünlich-blauer Farbe. In wässrigen Alkalien ist er unlöslich, in alkoholischer Natronlauge löst er sich dagegen leicht mit blau- stichig rother Farbe, offenbar unter Bildung einer Natriumver- bindung. Ungebeizte und tannirte Baumwolle färbt er in stumpfen, bläulich-rothen Tönen.

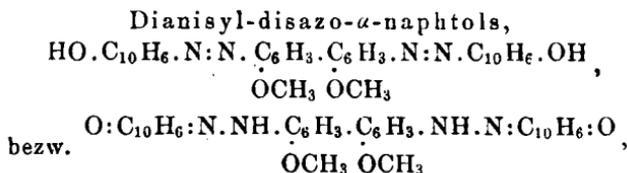
Nach der Reduction mit Zinkstaub in warmer, salzsaurer Lösung scheidet sich aus dem Filtrat beim Erkalten das Chlorhydrat des α -Hydronaphtochinontetramethyldiamidodiphenylmethans ab, während salzsaures Benzidin in Lösung bleibt.

4. Condensation von Tetramethyldiamidobenzhydrol mit Dianisyl-disazo- α -naphthol:

Di- α -naphthochinondianisyl-dihydrizontetramethyldiamidodiphenylmethan,



Die Darstellung des gleichfalls noch nicht beschriebenen



geschah in analoger Weise wie diejenige des Diphenylkörpers. Einige Schwierigkeiten bereitete die Reinigung. Man verfährt am besten so, dass man das Rohproduct mit einer beschränkten Menge Aceton digerirt, wodurch vorwiegend Verunreinigungen weggelöst werden, dann den Rückstand in Aceton aufnimmt. Auf vorsichtigen Zusatz von Wasser fällt der Farbstoff in schwärzlich violetten, aus strahlig angeordneten Nadelchen bestehenden Flocken aus.

Im trocknen Zustande bildet er ein braunes Pulver mit grüner Oberflächenfarbe. Beim Erhitzen erweicht er bei 210° und schmilzt bei 218—219°.

0.181 g Sbst.: 0.4891 g CO₂, 0.0895 g H₂O. — 0.1794 g Sbst.: 16.6 ccm N (29°, 754 mm).

C₃₄H₂₆O₄N₄. Ber. C 73.59, H 4.74, N 10.13.

Gef. » 73.69, » 5.49, » 10.02.

In Alkohol und Aether ist er schwer löslich, leichter in Benzol, Aceton, Essigester und Pyridin mit gelblich-rother Farbe. In Eisessig löst er sich mit bläulich-rother Farbe (Bildung eines Acetats). In verdünnten Mineralsäuren, auch in concentrirter Salzsäure ist er unlöslich. Concentrirte Schwefelsäure löst ihn mit grünlich-blauer Farbe. Verdünnte Alkalilauge löst ihn mit bläulich-rother Farbe.

Di- α -naphthochinondianisyl-dihydrizontetramethyldiamidodiphenylmethan.

Die Condensation von 2.2 g (1 Mol.) Dianisyl-disazo- α -naphthol mit 2.15 g (2 Mol.) Michler'schem Hydrol verläuft in alkoholischer Lösung in derselben Weise wie die mit der entsprechenden Diphenylverbindung. Der neue Körper war jedoch auf keine Weise krystallisirt zu erhalten. Zur Reinigung wurde er in absolutem Alkohol ge-

löst und Letzterer bis zur beginnenden Ausscheidung abgedampft. So erhält man den Körper als dunkelrothbraunes Product, welches erhitzt bei 165° erweicht und bei 180° schmilzt.

0.1638 g Sbst.: 0.4638 g CO₂, 0.0978 g H₂O. — 0.1931 g Sbst.: 18.5 ccm N (20.2°, 746 mm).

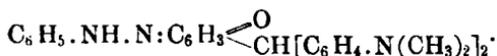
C₆₈H₆₆O₄N₈. Ber. C 77.06, H 6.30, N 10.61.

Gef. » 77.22, » 6.63, » 10.75.

Schwer löslich in Aether und Alkohol, löst er sich etwas leichter in Aceton und Essigester, noch leichter in Benzol, am leichtesten in Pyridin. Während diese Lösungen eine purpurne Farbe zeigen, ist die Lösung in Eisessig blauroth (Salzbildung). Mit derselben Farbe lösen ihn leicht verdünnte Mineralsäuren, concentrirte Salzsäure löst ihn mit intensiver blauer, concentrirte Schwefelsäure mit dunkelblauer Farbe. In wässrigen Alkalien ist er unlöslich, alkoholische Kalilauge löst ihn (unter Bildung einer Kaliumverbindung) mit violettblauer Farbe. Ungebeizte und tannirte Baumwolle färbt er in bläulich-rothen Tönen an.

5. Condensation von Tetramethyldiamidobenzhydrol mit *p*-Oxyazobenzol:

Benzochinonphenylhydrazontetramethyldiamidodiphenylmethan,



Die Lösung von 10 g (1 Mol.) Oxyazobenzol und 14 g (1 Mol.) Michler'schem Hydrol in absolutem Alkohol wurde im Wasserbade am Rückflusskühler zum Sieden erhitzt. Nach einigen Stunden schieden sich bräunliche Krystalle aus, deren Menge bei weiterem Kochen noch zunahm. Die Umsetzung ist jedoch keine vollständige, denn nach 60-stündiger Einwirkung war noch ein erheblicher Theil der Ausgangsmaterialien vorhanden. Die Ausbeute betrug 10 g, während nach der Theorie 22.5 g des Condensationsproductes entstehen sollten.

Die Verbindung krystallisirt aus Essigester in gut ausgebildeten, gelben Prismen vom Schmp. 218°.

0.5561 g Sbst.: 1.575 g CO₂, 0.351 g H₂O. — 0.2092 g Sbst.: 22.2 ccm N (18°, 765 mm).

C₂₉H₃₀ON₄. Ber. C 77.25, H 6.73, N 12.47.

Gef. » 77.25, » 7.01, » 12.43.

In Alkohol ist sie fast unlöslich, in Aether und Aceton löst sie sich sehr schwer. Leichter löst sie sich in Essigester und Eisessig, noch leichter in Benzol und Pyridin mit gelber Farbe.

Verdünnte Mineralsäuren und concentrirte Salzsäure lösen sie leicht mit gelber Farbe, concentrirte Schwefelsäure mit gelbrother

Farbe. In wässrigen Alkalien ist sie unlöslich, in alkoholischer Kalilauge löst sie sich mit oranger Farbe.

Um zu prüfen, wie sich Derivate von Paraoxyazokörpern, welche unzweifelhaft auf den Oxyazotypus bezogen werden müssen, gegenüber Benzhydrolen verhalten würden, unterwarfen wir den Methyläther des Oxyazobenzols der Einwirkung von Michler'schem Hydrol.

3.2 g (1 Mol.) Oxyazobenzolmethyläther und 4 g (1 Mol.) Michler'sches Hydrol wurden in absolut alkoholischer Lösung am Rückflusskühler gekocht. Auch nach mehrtägigem Sieden war nicht die geringste Veränderung zu bemerken. Der Methyläther und das Hydrol konnten fast vollständig wieder isolirt werden. Hieraus folgt, dass die Paraoxyazokörper mit Benzhydrolen als Chinonhydrazone reagirt haben.

Wir haben uns ferner gefragt, ob die Benzhydrolreaction, welche bisher freilich bei orthochinoïden Verbindungen stets versagt hat, nicht auf Orthooxyazokörper doch anwendbar sei.

Als wir 4.4 g (1 Mol.) Benzol-azo- β -naphthol und 4.8 g (1 Mol.) Michler'sches Hydrol in absolut alkoholischer Lösung erhitzen, blieben trotz tagelanger Einwirkung beide Substanzen unverändert.

Orthooxyazokörper condensiren sich mit Benzhydrolen demnach nicht.

Die Untersuchung wird fortgesetzt.

465. A. Michaelis und H. Bindewald: Ueber das Thiopyrin.

(Vorläufige Mittheilung.)

[Aus dem chemischen Institut der Universität Rostock.]

(Eingegangen am 11. October.)

Durch die Untersuchungen von Michaelis und Pasternack¹⁾ ist festgestellt, dass durch die Einwirkung von wässrigem oder besser alkoholischem Alkali auf das Chlormethylat des 1-Phenyl-3-methyl-5-chlorpyrazols Antipyryn gebildet wird, indem die beiden Chloratome des Chlormethylats durch Sauerstoff ersetzt werden. Es lag nahe, durch die entsprechende Einwirkung von Kaliumsulfhydrat auf das Chlormethylat ein Thioantipyryn darzustellen. Der Versuch zeigte, dass diese Reaction mit grosser Leichtigkeit erfolgt. Beim Zusammenbringen alkoholischer Lösungen gleicher Gewichtstheile des Chlormethylats und Kaliumsulfhydrats findet sofort unter starker Erhitzung Reaction statt, indem sich Schwefelwasserstoff entwickelt und auch, wengleich nicht sehr stark, der Geruch nach Mercaptan

¹⁾ Diese Berichte 32, 2398.