

$\text{Sb}_3\text{Cl}_9\text{C}_6\text{H}_6$. Ber. Sb 47.52, Cl 42.18, C 9.51, H 0.79.
 Gef. » 46.85, » 40.98, » 10.14, » 0.76.

Die Toluolverbindung hat die analoge Zusammensetzung.

Die hier beschriebenen Versuche werden in der oben angegebenen Richtung fortgesetzt.

Berlin N., 14. October 1901. Wissenschaftl.-chem. Laborat.

506. Richard Möhlau und K. P. Grauert: Ueber Benzol-azo- β -naphtylauramin.

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

(Eingegangen am 14. October 1901.)

Vor Kurzem hat der Eine von uns mit M. Heinze über die Einwirkung von Tetramethyldiamidobenzhydrol auf Para- und Ortho-Amidoazokörper und über deren abweichende Reactionsweise berichtet ¹⁾.

Wir erhielten aus Orthoamidoazokörpern Verbindungen, welche die chromophoren Gruppen N:N und N:C enthalten und als Azouramine aufzufassen sind. Sie entstehen aus den zugehörigen Azoleukauraminen durch Austritt von Wasserstoff, ein Vorgang, welcher sich beim Erhitzen der Letzteren in alkoholischer Lösung vollzieht.

Die Umwandlung des Benzol-azo- β -naphtylleukauramins in das entsprechende Auramin war uns damals nicht in befriedigender Weise gelungen. Zwar isolirten wir einen Körper, dessen Analyse auf die Formel des Benzolazonaphtylauramins stimmende Werthe lieferte, indessen hegten wir angesichts seiner physikalischen und chemischen Eigenschaften einige Zweifel, dass er die gesuchte Verbindung im Zustande der Reinheit sei.

Inzwischen haben wir bei der mehrfach wiederholten Ausführung des früher geschilderten Verfahrens die Ueberzeugung gewonnen, dass gebildetes Benzolazonaphtylauramin in der alkoholischen Reactionsflüssigkeit leicht verändert wird.

Aus der Benzol-Lösung des durch Erhitzen von 1 Gewichtsth. Benzol-azo- β -naphtylleukauramin mit 7 Gewichtsth. Alkohol erhaltenen Productes liessen sich nach dem Ausfällen harziger Bestandtheile durch Ligroin geringe Mengen zu Warzen vereinigter orangegelber Krystalle gewinnen, welche nach dem Umkrystallisiren aus einem Gemisch von Chloroform und Alkohol kurze, flache Nadeln vom

¹⁾ Diese Berichte 34, 881 [1901].

Schmp. 187—188° bildeten. Ihre Analyse ergab Werthe, welche auf die Formel des Azoauramins $C_{33}H_{31}N_5$ nur angenähert stimmten.

0.1321 g Sbst.: 0.3863 g CO_2 , 0.0821 g H_2O . — 0.1066 g Sbst.: 0.3114 g CO_2 , 0.0669 g H_2O . — 0.1301 g Sbst.: 15.6 ccm N (21°, 750 mm). — 0.1580 g Sbst.: 18.6 ccm N (20.5°, 754 mm).

$C_{33}H_{31}N_5$. Ber. C 79.68, H 6.24, N 14.08.

Gef. » 79.8, 79.7, » 6.9, 6.9, » 13.5, 13.3.

Gleichwohl zeigte die Verbindung gegenüber Mineralsäuren das Verhalten eines Auramins. Ihre hellgelbe Lösung in 10-procentiger Schwefelsäure entfärbte sich beim Kochen unter Abscheidung eines amorphen, braunen Körpers, welcher auf keine Weise krystallisirt zu erhalten war. Er löste sich in concentrirter Schwefelsäure mit rein blauer Farbe und schmolz oberhalb 230°, war also von Benzol-azo- β -naphthylamin sicher verschieden. Das saure Filtrat enthielt Tetramethyldiamidobenzophenon.

War somit das gesuchte Benzol-azo- β -naphthylauramin auf diesem Wege nicht zu isoliren, so führte eine einfache Abänderung der Versuchsbedingungen zum gewünschten Ziel, welches dadurch erreicht wurde, dass man das Auramin unmittelbar nach seiner Bildung aus dem Leukauraminkörper zur Abscheidung brachte, wodurch es der weiteren Veränderung entzogen war. Durch Beschränkung der Alkoholmenge ist dies bis zu einem gewissen Grade möglich.

Benzol-azo- β -naphthylauramin,
 $C_6H_5.N:N.C_{10}H_6.N:C[C_6H_4.N(CH_3)_2]_2$.

Zu dessen Gewinnung wurde 1 Gewichtsth. Benzol-azo- β -naphthylleukauramin mit 1.5 Gewichtsth. Alkohol auf dem Wasserbade am Rückflusskühler erhitzt. Das Leukauramin geht während der ganzen Dauer des Processes scheinbar nicht völlig in Lösung, denn in der Reactionsflüssigkeit fanden sich stets Krystalle vor. Nach 14 Stdn. war die Umwandlung vollendet. Eine mit Essigsäure versetzte Probe färbte sich beim Erwärmen weder blau noch grün, sondern blieb roth. Die abgeschiedenen Krystalle wurden aus einem Gemisch von Essigester und Methylalkohol umkrystallisirt. Ihre Ausbeute betrug durchschnittlich 15 pCt. vom Gewicht des angewendeten Leukauraminkörpers.

0.1632 g Sbst.: 0.4759 g CO_2 , 0.0925 g H_2O . — 0.1318 g Sbst.: 17.2 ccm N (27°, 748 mm).

$C_{33}H_{31}N_5$. Ber. C 79.68, H 6.24, N 14.08.

Gef. » 79.52, » 6.30, » 14.16.

Das Benzol-azo- β -naphthylauramin bildet scharlachrothe, rhombische Krystalle mit bläulichem Oberflächenschimmer vom Schmp. 179—180°, leicht löslich in Benzol, Chloroform und Essigester, ziemlich schwer löslich in Aceton und Alkohol, sehr schwer löslich in Aether und

Methylalkohol. Eisessig löst es mit bläulich rother, in der Wärme nicht wechselnder Farbe, concentrirte Schwefelsäure löst es in dünner Schicht mit grauschwarzer, in dicker Schicht mit violetterrother Farbe. Die Lösungen in verdünnten Mineralsäuren sind orangegebb.

Beim Erhitzen mit 5-procentiger Schwefelsäure wird es glatt in Benzol-azo- β -naphthylamin und Tetramethyldiamidobenzophenon gespalten. Die kochende Lösung verblasst schnell und scheidet ein dunkles Harz ab, welches sich beim Umlösen aus verdünntem Alkohol in orangerothe Nadeln verwandelt. Deren Schmelzpunkt beobachteten wir in Uebereinstimmung mit demjenigen des Benzol-azo- β -naphthylamins bei $99 - 100^{\circ}$ liegend, während Lawson ¹⁾ für Letzteres den Schmp. $102 - 104^{\circ}$ angiebt. Das heisse saure Filtrat schied die Ketonbase auf vorsichtigen Zusatz von Alkali in schwach gefärbten Blättchen in nahezu theoretischer Menge ab. Nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol schmolzen sie bei 172° .

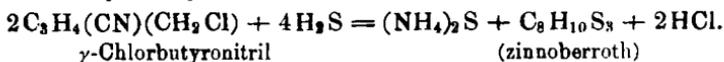
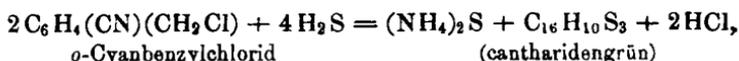
In alkoholischer Lösung wird das Azoauramin durch Natrium-amalgam zu seiner Leukoverbindung reducirt. Daher färbt sie sich auf Zugabe von Eisessig intensiv blau.

507. Fritz Weigert: Ueber das geschwefelte Dibutylacton.

[Aus dem I. Berliner Universitäts-Laboratorium.]

(Eingegangen am 11. October 1901.)

Im Jahre 1890 stellten Gabriel und Day ²⁾ durch Behandeln von γ -Chlorbutyronitril mit alkoholischem Kaliumsulfhydrat den Körper $C_8H_{10}S_3$ dar. Gleichzeitig ist von Gabriel ³⁾ die Bildung eines aromatischen Körpers beobachtet worden, der aus *o*-Cyanbenzylchlorid mit demselben Reagens entsteht. Die Einwirkung des Kaliumsulfhydrats auf diese beiden ähnlich constituirten Körper *o*-Cyanbenzylchlorid, $C_6H_4(CH_2Cl)CN$, und γ -Chlorbutyronitril, $C_2H_4(CH_2Cl)CN$, verläuft analog und zwar im Sinne folgender Gleichungen:



¹⁾ Diese Berichte 18, 798 [1885].

²⁾ Diese Berichte 23, 2491 [1890].

³⁾ Diese Berichte 23, 2478 [1890].