

male Mengen einer gelben Substanz ausscheiden, welche sich in Alkalien mit tiefgelber Farbe löst und auf Zusatz von Säuren farblos wird] ein Product darstellt, welches durch Zersetzung des wohl primär gebildeten 1.2-Oxynaphtochinonderivates durch das Alkali entstanden ist.

München, Chem. Lab. von H. Weil.

### 583. Herbert Teichner: Zur Constitution der Oxyazokörper.

[Vorläufige Mittheilung.]

(Eingegangen am 1. October 1905.)

Die Formulirung der *o*-Oxyazokörper als Chinonhydrazone ist in letzter Zeit durch eine Reihe von Abhandlungen<sup>1)</sup> wieder zweifelhaft geworden.

Bei Betrachtung der allgemeinen Eigenschaften dieser Körper fällt es auf, dass den Azofarbstoffen aus  $\beta$ -Naphthol die leichte Veränderlichkeit der wirklichen  $\beta$ -Naphthochinonderivate vollkommen abgeht. Das in der voranstehenden Mittheilung geschilderte abweichende Verhalten der 1.2-Naphthochinon-3.6-disulfosäure (im Folgenden kurz »R«-Chinon genannt) veranlasste mich zu prüfen, ob vielleicht in diesem Falle auch die Einwirkung von Phenylhydrazin zu Reactionsproducten führen würde, welche sich von den bisher studirten Abkömmlingen des  $\beta$ -Naphthochinons unterscheiden. Diese Erwartung hat sich in der That bestätigt. Es findet bei der Einwirkung des Phenylhydrazins in wässrig-alkoholischer Lösung stets zunächst eine starke Gasentwicklung statt, und man erhält in der Hauptsache das Phenylhydrazinsalz der 1.2-Dioxynaphthalin-3.6-disulfosäure. Unter geeigneten Bedingungen bildet sich jedoch daneben und zwar in stets wechselnder, aber verhältnissmässig geringer Menge ein Hydrazin-Condensationsproduct, dessen ganzes Verhalten einen recht auffallenden Unterschied gegenüber dem aus »R«-Salz und diazotirtem Anilin dargestellten Farbstoff zeigt, sodass ich vermurthe, hier ein wahres Hydrazon in Händen zu haben.

Während der Farbstoff als ein kräftiges Ponceau bekannt ist, bildet das aus Phenylhydrazin und R-Chinon gewonnene Product

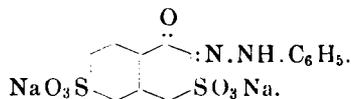
<sup>1)</sup> H. Goldschmidt, diese Berichte **24**, 2300 [1891]; **25**, 1324 [1892]; **38**, 1038 [1905]. G. Schultz, Chemie des Steinkohlentheers, 3. Aufl., 2. Bd., S. 71 ff. R. Nietzki, Chemie der organischen Farbstoffe, 4. Aufl., S. 31 ff. und S. 61. Liebermann, diese Berichte **16**, 2858 [1883]; Zincke, diese Berichte **17**, 3032 [1884]; **21**, 3026 [1888] etc., u. a. m.

orangefarbene Krystalle von geringer Färbekraft. Der Farbstoff kann ohne Veränderung tagelang mit einer wässrigen Lösung von Phenylhydrazin gekocht werden, während meine neue Substanz dabei zu dem schon oben erwähnten Phenylhydrazinsalz der 1.2-Dioxynaphtalin-3.6-disulfosäure reducirt wird. Durch Kochen mit Natriumbisulfatlösung wird meine Substanz entfärbt; beim Zersetzen mit Säuren bleibt dann die Lösung farblos, während bei gleicher Behandlung des Azofarbstoffes dieser Letztere zurückgewonnen wird.

Diese Unterschiede können nicht wohl durch Stellungsisomerie allein erklärt werden, denn ich habe mich überzeugt, dass bei anderen Sulfoderivaten des 1.2-Naphtochinons, z. B. bei der 1.2-Naphtochinon-6-monosulfosäure (im Folgenden kurz »S«-Chinon genannt), das Hydrazon dem Farbstoff in seinen Eigenschaften, Intensität und Nuance der Färbung, Verhalten gegen Phenylhydrazin, Natriumbisulfat etc. völlig analog ist.

a) 2 g R-Chinon werden in 25 ccm Wasser gelöst, hierauf 25 ccm 20 vol.-procentige Schwefelsäure zugesetzt und unter Kaltwasserkühlung vereinigt mit einer mit 10 ccm 20 vol.-procentiger Schwefelsäure angesäuerten Lösung von 2.5 g Phenylhydrazin in 25 ccm reinem Alkohol.

Es entsteht immer eine mehr oder weniger starke Gasentwicklung; die Lösung wird orangefärbig, und nach 1—2-tägigem Stehen scheidet sich das Hydrazon in schönen, orangefarbenen Nadeln ab. Diese werden abgesaugt, auf Thon getrocknet, aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt und zur Analyse im Vacuumexsiccator aufbewahrt.



0.0682 g Sbst.: 0.0850 g CO<sub>2</sub>, 0.0252 g H<sub>2</sub>O. — 0.0508 g Sbst.: 2.5 ccm N (22°, 721 mm).

C<sub>16</sub>H<sub>10</sub>O<sub>7</sub>N<sub>2</sub>S<sub>2</sub>Na<sub>2</sub> + 6 H<sub>2</sub>O. Ber. C 34.28, H 3.92, N 5.00.  
Gef. » 33.98, » 4.10, » 5.28.

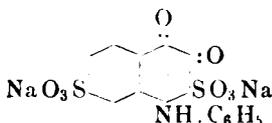
b) 1 g S-Chinon wurde in 17 ccm Wasser gelöst und mit 20 ccm 20 vol.-procentiger Schwefelsäure versetzt, hierauf unter Kaltwasserkühlung vereinigt mit einer mit 8 ccm 20 vol.-procentiger Schwefelsäure angesäuerten Lösung von 1.7 g Phenylhydrazin in 17 ccm reinem Alkohol.

Die Lösung wird hier stark roth, und schon nach einigem Stehen scheidet sich der Farbstoff aus, der demjenigen aus Schäffer-Salz und diazotirtem Anilin ausserordentlich ähnlich ist.

In beiden Fällen sind die Ausbeuten nicht erheblich, ohne dass es mir gelungen wäre, die Bedingungen für die beste Ausbeute genau zu fixiren.

Angeregt durch diese Beobachtungen, habe ich auch die Einwirkung von Anilin auf R-Chinon studiert. Das hierbei erhaltene Product ist ein schön orangefarbener Körper, während die analogen Producte aus dem Schäffer-Chinon und dem  $\beta$ -Naphthochinon selbst eine rothe Färbung zeigen. Die Anilin-Condensationsproducte können mit Leichtigkeit und in guten Ausbeuten erhalten werden, wenn man wie folgt verfährt:

a) 14 g R-Chinon werden in 19 ccm kaltem Wasser gelöst, soviel reiner Alkohol hinzugesetzt, bis eine schwache Ausscheidung von R-Chinon beginnt, und nun diese Suspension durch Einstellen in ein warmes Wasserbad wiederum in Lösung gebracht. Jetzt setzt man 0.37 g Anilin, in 5 ccm Alkohol gelöst, hinzu und lässt langsam erkalten. Es scheiden sich bald prächtige, orangefarbene Krystalle ab, welche abgesaugt, auf Thon gestrichen und im Exsiccator getrocknet werden.



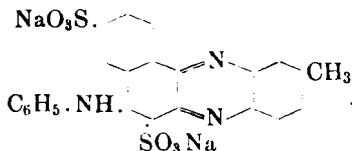
0.1772 g Sbst.: 0.2358 g CO<sub>2</sub>, 0.0570 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>16</sub>H<sub>9</sub>O<sub>6</sub>NS<sub>2</sub>Na<sub>2</sub> + 4H<sub>2</sub>O. Ber. C 36.57, H 3.23.

Gef. » 36.28, » 3.50.

b) 1.3 g S-Chinon werden in 25 ccm Wasser gelöst und nach gleicher Behandlung mit 0.7 g Anilin, in 5 ccm Alkohol gelöst, versetzt. Nach einigem Stehen scheiden sich dunkelrothe Krystalle ab.

Das aus dem R-Chinon und Anilin erhaltene Product condensirt sich mit *o*-Toluyldiamin<sup>1)</sup> zu einer blutrothen Substanz von der Formel



0.1868 g Sbst.: 13.7 ccm N (19.5°, 724 mm).

C<sub>23</sub>H<sub>15</sub>O<sub>6</sub>N<sub>3</sub>S<sub>2</sub>Na<sub>2</sub>. Ber. N 7.79. Gef. N 8.00.

wie dies im allgemeinen für *o*-Diketone ( $\beta$ -Naphthochinon)<sup>2)</sup> charakteristisch ist, während das analoge Product aus Schäffer-Chinon und Anilin dabei keine Veränderung erleidet.

<sup>1)</sup> Hinsberg, diese Berichte 17, 318 [1884]; 18, 1228 [1885].

<sup>2)</sup> Hantower und Täuber, diese Berichte 31, 2158 [1898]; Witt, diese Berichte 24, 3163 [1891].

Die Gründe sind wohl die gleichen, welche für die Verschiedenheit der Phenylhydrazin-Einwirkungsproducte angeführt sind, dass sich nämlich beim R-Chinon durch den Einfluss der  $\beta$ -ständigen Sulfo-gruppe Derivate des  $\beta$ -Naphtochinons bilden, während sonst solche des  $\alpha$ -Naphtochinons entstehen.

Da die Bearbeitung des Themas wegen Aenderung meines Lebensstellung möglicherweise eine Unterbrechung erleidet, sehe ich mich veranlasst, diese vorläufigen Mittheilungen zu machen.

München, chem. Laboratorium H. Weil, im August 1905.

---

#### 584. E. H. Riesenfeld: Ueberchromsäuren.

(Nach Versuchen der HHr. Kutsch, Ohl und Wohlers.)

[Aus dem chem. Universitäts-Laboratorium (Philos. Abtheilg.) Freiburg i. Br.]  
 (Eingeg. am 2. October 1905; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. O. Sackur.)

In einer früheren Mittheilung<sup>1)</sup> wurde die Darstellungsweise der Alkalisalze einer Ueberchromsäure beschrieben, deren Zusammensetzung der Formel  $H_3CrO_8$  entspricht. Dieselben wurden durch Oxydation einer alkalischen, wässrigen Lösung von Chromsäure durch 30 procentiges Wasserstoffsperoxyd erhalten, wobei nur durch Eiskühlung vermieden werden musste, dass sich das Reaktionsgemisch durch die bei der Zersetzung des Wasserstoffsperoxyds entbundene Wärmemenge erhitzte. Die so dargestellten, schön krystallisirten, rothbraunen Salze sind die höchsten bisher bekannten Oxydationsproducte des Chroms.

Säuert man die Lösung vor Hinzufügen des Wasserstoffsperoxyds an, wobei es gleichgültig ist, ob man eine starke Säure (z. B. Salzsäure), eine mittelstarke (Oxalsäure) oder eine schwache (Essigsäure) anwendet, so entstehen blane, ebenfalls gut krystallisirte Salze. Diese sind jedoch viel unbeständiger als die rothen, sauerstoffreicheren Verbindungen, sodass es während des heissen Sommers unmöglich war, sie in trockenem Zustande längere Zeit unzersetzt aufzubewahren. Durch die Uebereinstimmung der Eigenschaften und unserer in der vorigen Arbeit angeführten Analysenzahlen mit den von Wiede<sup>2)</sup> erhaltenen ist sehr wahrscheinlich gemacht, dass diese Salze identisch sind mit Substanzen, die Wiede auf einem anderen Wege, nämlich durch Hinzufügen von alkoholischer Alkalilösung zu ätherischer Ueberchromsäurelösung bei tiefer Temperatur ( $-5^0$ ) gewonnen hat.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 38, 1885 [1905].

<sup>2)</sup> Diese Berichte 31, 516, 3139 [1898].