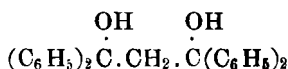


Vor kurzem haben wir versucht, durch Einwirkung von überschüssigem Phenylmagnesiumbromid auf Malonsäuremethylester zu einem ditertiären Alkohol



zu kommen und diesen mit Essigsäureanhydrid in Tetraphenylallen zu verwandeln. Wir erhielten eine aus Alkohol gut krystallisierende, bei 119° schmelzende Verbindung, welche aber mit Essigsäureanhydrid kein Allenderivat gab.

151. H. Euler: Ueber die Bildung von Diazotaten und Naphtochinon-anilen aus Nitrosobenzol.

(Eingegangen am 8. März 1906.)

Die Bildung von Diazotaten aus Nitrosobenzol und Hydroxylamin nach der Gleichung: $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NO} + \text{H}_2\text{N} \cdot \text{OH} = \text{H}_2\text{O} + \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N} : \text{N} \cdot \text{OH}$ wurde vor 11 Jahren von Bamberger¹⁾ beobachtet. Der Entdecker zog den Schluss, dass bei dieser Reaction Isodiazotat entsteht, und zwar aus folgenden Versuchen:

A. 0.5 g Nitrosobenzol wurden mit 0.7 g α -Naphtol in 30–35 g Alkohol gelöst, auf etwa +3° abgekühlt und mit einer gekühlten Lösung von Hydroxylamin vermischt, welche aus 0.4 g Chlorhydrat, gelöst in 10 g Wasser, und 0.25 g trockenem Natriumcarbonat, ebenfalls in 10 g Wasser gelöst, hergestellt worden war. Auf Zusatz von Eiswasser scheidet sich Phenylazo- α -naphtol (Schmp. 205–206°) in einer Ausbeute von 70 pCt. der Theorie ab.

B. 2.4 g Hydroxylaminchlorhydrat, gelöst in 10 g Wasser, wurden in einer Lösung von 6 g Kali in 20 g Wasser unter Zusatz von 30 g Eis vermischt und tropfenweise mit einer eiskalten Lösung von 3 g Nitrosobenzol in 75 g Alkohol versetzt; die Temperatur wurde auf +2–3° gehalten. In der Flüssigkeit trat hellrothbraune Trübung und schwache Schaumbildung ein. Nachdem der Nitrosobenzolgeruch der bei 0° sich selbst überlassenen Lösung innerhalb einer Viertelstunde fast ganz verschwunden war, wurde die Flüssigkeit häufig (5 Mal) ausgeäthert, durch einen Luftstrom vom aufgenommenen Aether befreit und mit 1 g in etwas Lauge gelöstem β -Naphtol versetzt. Es trat nicht die geringste Farbstoffbildung ein. Erst nach Ansäuern mit Essigsäure und Wiederalkalisiren war die Isomerisation vollzogen,

¹⁾ Diese Berichte 28, 1218 [1895].

wie man an den rothen Farbstoffflocken erkennen konnte, welche in der alkalischen Flüssigkeit suspendirt waren«. Das zwei Mal umkrystallisirte Product erwies sich durch den Schmp. 132—133° als Phenylazo- β -naphтол.

Vor kurzer Zeit hat Hantzsch diese Versuche unter etwas abgeänderten Bedingungen wiederholt. Er konnte Bamberger's experimentelle Angaben vollständig bestätigen, hebt aber hervor, dass bei der Bamberger'schen Versuchsanordnung B die Hauptmasse des gebildeten Diazotates zerstört¹⁾ wird und dass demgemäss allerdings, wie auch Bamberger angiebt, kein normales (*syn*-)Diazotat gebildet wird, dass aber andererseits auch nur sehr geringe Mengen Isodiazotat entstehen.

Das gebildete Diazotat kann nur durch sofort eintretende Kuppelung mit Naphтол vor der Zersetzung bewahrt werden. Das Auftreten des Farbstoffes unter den Bedingungen des Bamberger'schen Versuchs A zeigt an, dass normales (*syn*-)Diazotat gebildet wird.

Obwohl Bamberger bemerkt, dass die besprochene Reaction bindende Schlüsse für die Probleme der Diazochemie nicht zulässt²⁾,

¹⁾ Hr. Hantzsch kommt in seiner oben citirten Arbeit (diese Berichte 38, 2056 [1905]) mit einer Bemerkung über die zerstörende Wirkung des Aethers auf seine frühere Controverse mit mir zurück. Der Sachverhalt ist folgender: In zwei Notizen (diese Berichte 36, 3835 und 3837 [1903]) hatte ich einige Behauptungen Hrn. Hantzsch's in der Diazofrage experimentell widerlegt. In Hantzsch's Antwort hierauf heisst es:

»Man braucht nur Normaldiazotatlösungen und zwar auch solche von der von Euler gewählten Concentration zu bereiten und in gleicher Weise genau nach Euler's Vorschrift wiederholt auszuäthern, um die anfangs stark kuppelnde Flüssigkeit ihrer Kuppelungsfähigkeit und damit ihres Gehaltes an Normaldiazokörper völlig zu berauben.«

Auf diesen neuen experimentellen Irrthum brieflich aufmerksam gemacht, erklärt (diese Berichte 37, 3030 1904) Hr. Hantzsch:

»Durch diesen Nachweis habe ich aber die speciellen Versuchsergebnisse des Hrn. Euler, wonach eine nach seinen Angaben in bestimmter Weise bereitete und ausgeätherte Normaldiazolösung noch ein gewisses (obgleich natürlich abgeschwächtes) Kuppelungsvermögen besitzt, keineswegs bestreiten wollen.«

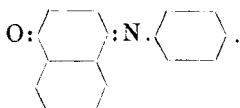
Dieser »Erläuterung« wie auch des Verlaufs unserer Controverse hat sich Hr. Hantzsch in seiner letzten Bemerkung offenbar nicht mehr genau erinnert.

²⁾ Diese Berichte 30, 2279 [1897]: »So lange der Mechanismus dieses Processes (Nitrosobenzol + Hydroxylamin) nicht klargelegt ist, darf derselbe nicht (wie dies früher von meiner Seite geschah) als Beweis für die Structurformel des Isodiazobenzols angesehen werden.«

habe ich mich doch von den hierhergehörigen Thatsachen überzeugen wollen.

Hantzsch giebt ausser den Wiederholungen des Bamberger'schen Versuchs A auch einen entsprechenden Versuch an, bei welchem Soda durch Alkali ersetzt und β -Naphtol anwesend ist. Die Ausbeute an Phenylazo- β -naphtol beträgt 48 pCt. der Theorie. Ich kann diesen Versuch bestätigen. Auffallend ist aber, dass Hantzsch über den entsprechenden Versuch mit α -Naphtol keine Angaben macht. Wirklich verläuft auch die Reaction mit α -Naphtol bei Anwendung von Alkali anders als mit Soda.

Eine Lösung von 1 g Nitrosobenzol und 1.4 g α -Naphtol in 60 g Alkohol wird auf 0° abgekühlt und langsam mit einer Lösung von 0.8 g Hydroxylaminchlorhydrat und 0.8 g Natron in 30 g Wasser versetzt. Im Verlauf einer halben Stunde krystallisirten 0.5 g eines rothen Farbstoffs aus, welcher nach Umkrystallisation aus Alkohol völlig rein war und bei 103° (uncorr.) schmolz¹⁾. Der Körper ist nach seiner Zusammensetzung und seinen Eigenschaften 1.4-Naphtochinonanil:



Dieser Körper wird nämlich durch Kochen mit Schwefelsäure in Anilin und 1.4-Naphtochinon gespalten.

Bei obigem Versuch ist das Hydroxylamin unwesentlich und spielt nur die Rolle einer schwachen Base; es kann also durch andere Basen, z. B. Ammoniak, ersetzt werden, wie aus folgenden Versuchen hervorgeht:

Eine Lösung von 0.5 g Nitrosobenzol, in 10 g Aceton, wurde auf 0° abgekühlt und langsam mit einer Lösung von 0.7 g α -Naphtol, 0.35 g Salmiak und 0.4 g Natron in 10 g Wasser versetzt. Ausbeute: 0.5 g Naphtochinonanilid und 0.1 g eines zweiten, damit verwandten Körpers $C_{22}H_{16}N_2O$, auf den in der folgenden Mittheilung zurückgekommen wird.

Mit β -Naphtol kann unter Beobachtung gewisser Versuchsbedingungen ein entsprechender grüner Farbstoff (1.2-Naphtochinonanil) erhalten werden. Derselbe ist indessen viel weniger beständig, als die entsprechende α -Verbindung und geht besonders leicht in die entsprechende Leukoverbindung über.

¹⁾ Bamberger erwähnt bereits (diese Berichte 28, 1220 [1895]), dass Nitrosobenzol mit alkalischem α -Naphtol eine Rothfärbung erzeugt. Dieselbe war offenbar durch den besprochenen Körper verursacht.

Von anderen Repräsentanten der Naphtochinonanile wurde noch α -Naphtochinon-*p*-toluid dargestellt, welches im experimentellen Theil beschrieben wird.

Während die erwähnten Naphtochinonanile bis jetzt nicht bekannt waren, sind die analogen Chinonaldehyde bereits vor langer Zeit auf einem anderen Weg von Bandrowsky¹⁾ dargestellt worden, nämlich durch Oxydation von *p*-Oxydiphenylamin.

Andererseits haben H. Köchlin und O. N. Witt²⁾ eine Reihe von Farbstoffen entdeckt, welche aus Nitrosoderivaten tertiärer aromatischer Amine oder Phenole in alkalischer oder ammoniakalischer Lösung mit Phenolen entstehen. Von diesen Farbstoffen ist α -Naphtolblau = α -Naphtochinon-*p*-dimethylaminoanil der bekannteste. Ich habe denselben aus einer ammoniakalischen Acetonlösung der beiden Componenten dargestellt und möchte bei dieser Gelegenheit zu den Angaben von Beilstein (III. 371) bemerken, dass sich α -Naphtolblau leicht in Benzol (mit blauer Farbe), in Säuren mit intensiv rother Farbe löst und bei 190^o unscharf schmilzt.

Versuche, auf ähnlichem Weg zu einfachen Indophenolen und Indaminen zu gelangen werden fortgesetzt.

Bamberger selbst und seine Schüler haben bereits eine Reihe von Condensationen des Nitrosobenzols studirt, unter diesen sind besonders zu nennen die Condensationen mit Phenylhydroxylaminen, welche zu Azoxyverbindungen³⁾ führten, und eine Art von Aldolcondensation durch welche *p* Nitrosodiphenylhydroxylamine entstehen⁴⁾.

Experimentelles.

1.4-Naphtochinon-anil.

Die beste Ausbeute an diesem Körper wird nach der bereits angegebenen Methode mit Salmiak und Natron erhalten; so lieferten 5 g Nitrosobenzol 8.5 g krystallinisches Rohproduct, welches ausser 1 g des erwähnten Körpers $C_{22}H_{16}N_2O$ 5 g reines Naphtochinonanil lieferte. Dasselbe krystallisirte aus Aether in schönen rubinrothen Säulen vom Schmp. 103^o. Leicht löslich in Aether, Alkohol und Benzol. Löst sich ferner mit rother Farbe in verdünnten Mineralsäuren und Eisessig und wird hieraus durch Alkalien wieder gefällt.

¹⁾ Monatsh. für Chem. 7, 375 [1886]; 8, 475 [1887]; Brunk, diese Berichte 25, 2719 [1892]; P. Jacobson u. Pieper, diese Berichte 27, 2710 [1894].

²⁾ D. R.-P. 15915.

³⁾ Bamberger und Renauld, diese Berichte 30, 2278 [1897].

⁴⁾ Bamberger, Büsdorf, Sand, diese Berichte 31, 1513 [1898]; 32, 210 [1899]. Stiegelmann, Inaug.-Diss. Zürich 1896.

Das Naphtochinonanil wird leicht durch Zink und Essigsäure zu einer Leukoverbindung reducirt, deren Lösung beim Stehen an der Luft wieder oxydirt wird. Es giebt Liebermann's Reaction nicht.

0.1618 g Sbst.: 0.4881 g CO₂, 0.0674 g H₂O. — 0.2248 g Sbst.: 12.18 ccm N (15°, 749 mm). — 0.3447 g Sbst.: 18.14 ccm N (15°, 751 mm).

C₁₆H₁₁NO. Ber. C 82.36, H 4.77, N 6.02.

Gef. » 82.26, » 4.67, » 6.33, 6.16¹⁾.

Wird in der ätherischen Lösung der Base trockne Salzsäure eingeleitet, so fällt sofort ein Hydrochlorat in zuerst farblosen, bald sich dunkelfärbenden Krystallen aus. Beim Erhitzen mit Wasser wird das Salz zersetzt, und Naphtochinonanil fällt aus. Zur Analyse wurde die Substanz mit etwas Natronlauge und Alkohol erwärmt, die Lösung nach Neutralisation mit Salpetersäure filtrirt und mit Silbernitrat versetzt.

0.2806 g Sbst.: 0.1505 g AgCl.

C₁₆H₁₂NOCl. Ber. Cl 13.17. Gef. Cl 13.26.

Hydrolyse des Naphtochinon-anils mit Schwefelsäure.

2 g Substanz wurden in einem mit Kühler versehenen Destillationskolben mit 0.4 g Schwefelsäure in 21 g Wasser versetzt und während des Kochens noch etwas verdünnte Schwefelsäure zugesetzt. Im Destillat krystallisirten einige Decigramme einer Substanz, die nach Destillation mit Dampf gelbe, bei 124° schmelzende Nadeln bildete und also mit 1.4-Naphtachinon übereinstimmt. Aus der rückständigen Lösung wurde Anilinsulfat isolirt. Hieraus geht die Constitution des Farbstoffs als 1.4-Naphtochinonanil mit Sicherheit hervor.

1.4-Naphtochinon-*p*-toluid. Eine Lösung von 1 g Nitrosotoluol (bereitet nach Bamberger und Rising²⁾) durch Reduction einer alkoholischen *p*-Nitrotoluollösung bei 60–70°) in 15 g Aceton wurde tropfenweise mit einer Lösung von 1.4 g α -Naphtol und 0.5 g Soda in 20 g Wasser versetzt. Das harzige Rohproduct gab bei der Umkrystallisation aus Alkohol 0.2 g 1.4-Naphtochinon-*p*-toluid vom Schmp. 95° (uncorr.). Rubinrothe, in Alkohol, Aether und Benzol leicht lösliche Säulen.

0.0622 g Sbst.: 0.1880 g CO₂, 0.0304 g H₂O. — 0.1136 g Sbst.: 5.9 ccm N (19°, 752 mm).

C₁₇H₁₃NO. Ber. C 82.5, H 5.3, N 5.7.

Gef. » 82.4, » 5.5, » 6.0.

¹⁾ Diese Stickstoffbestimmung verdanke ich Hrn. stud. phil. Hans Johansson.

²⁾ Ann. d. Chem. 316, 281 [1901].

Auch hier entstand ein anderer schwerlöslicher Körper vom Schmp. 176°, der offenbar dem das 1.4-Naphtochinonanil gewöhnlich begleitenden Körper $C_{22}H_{16}N_2O$ entspricht, dessen Menge jedoch nicht zur Untersuchung ausreichte.

1.2-Naphtochinon-anil. Eine Lösung von 4 g Nitrosobenzol in 40 g Aceton wird bei 0° langsam mit einer Mischung von 5.6 g β -Naphtol in 10 g Aceton und 4.5 g Soda, in 150 g Wasser gelöst, versetzt. Nach Umschütteln in einer Stöpselflasche wird, falls farblose Krystalle von unverändertem Nitrosobenzol ausfallen, mehr Aceton bis zur vollständigen Lösung zugegeben. Nach einer $\frac{1}{4}$ Stunde wird die eiskalte Mischung abgesaugt und die dunkelgrün gefärbte Krystallmasse mit Wasser gut gewaschen. Ausbeute 3.5 g. Auch in geschlossenem Gefäß darf das Reaktionsgemisch nicht längere Zeit stehen bleiben, weil sonst das empfindliche Product bald unter theilweiser Verharzung in eine Leukoverbindung übergeht. Wird durch kurzes und vorsichtiges Erwärmen mit sehr wenig Alkohol umkrystallisirt. Beim Eiskühlen scheidet sich die Verbindung in tiefgrünen feinen Nadeln wieder reichlich ab und wird auf Thon getrocknet. Schmp. 99—100° (uncorr). In heissem Alkohol, Aether, Benzol sehr leicht löslich; zersetzt sich beim freiwilligen Abdampfen der Lösung, ebenso wie beim Erwärmen im trocknen Zustande während kurzer Zeit auf 80°. Hierbei wird die Leukoverbindung neben viel Harz gebildet.

0.1477 g Sbst.: 0.4433 g CO_2 , 0.0654 g H_2O . — 0.1197 g Sbst.: 6.2 cem N (15°, 752 mm).

$C_{16}H_{11}NO$. Ber. C 82.36, H 4.77, N 6.02.

Gef. » 81.84, » 4.96, » 6.12.

Kryoskopische Molekulargewichtsbestimmung in Benzol.

0.5513 g Sbst. in 20 cem = 17.6 g Benzol. Gefrierpunktserniedr. 0.60°.

Mol.-Gew. Ber. 233. Gef. 261.

Hydrolyse des β -Naphtochinon-anils mit verdünnter Schwefelsäure. 1 g Substanz, mit 2 cem 20-procentiger Schwefelsäure versetzt, wurde mit Dampf destillirt. Die in kalter verdünnter Säure kaum lösliche Verbindung wird in der Hitze bald angegriffen und verharzt. Das schwach gelb gefärbte Destillat enthielt nur Spuren eines in gelbrothen Nadeln krystallisirenden und bei 217—218° schmelzenden Chinons, welches möglicherweise identisch ist mit 1.8- γ -Naphtochinon.

Das Hauptproduct der Hydrolyse erwies sich aber als mit Dämpfen nicht flüchtig, was mit dem Verhalten von 1.2-Naphtochinon übereinstimmt; dieses Chinon konnte allerdings zu Folge seiner bekannten grossen Zersetzlichkeit nicht isolirt werden. Aus dem Rückstand wurden 0.4 g Anilinsulfat gewonnen.

Stockholms Högskola.