

auf meine Veranlassung und als mein Mitarbeiter etwas näher getreten. Sein Name hat daher mit der Peroxydtheorie nichts zu thun.

Auf eine weitere Polemik mit Hrn. Chodat erkläre ich, nicht eingehen zu wollen.

Genf. Privatlaboratorium.

525. Fr. Fichter und Rudolf Gageur: Zur Kenntniss des *peri*-Amino-naphtols.

(Eingegangen am 1. October 1906.)

Das 8-Aminonaphtol-1 oder *peri*-Aminonaphtol ist zuerst durch ein Patent der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik bekannt geworden¹⁾. Wir wollen hier einige Abkömmlinge des interessanten Körpers beschreiben, bei deren Darstellung und Untersuchung uns der Gedanke leitete, die Reactionen der Aminogruppe und der Hydroxylgruppe einzeln zu studiren unter jeweiligem Festlegen der anderen Function durch Einführung geeigneter Radicale. Zum Schluss haben wir uns auch mit der Diazotirung des *peri*-Aminonaphtols beschäftigt.

peri-Amino-naphtol (Formeln s. S. 3339).

Zur Darstellung diene technische *peri*-Naphtylaminsulfosäure, für deren Ueberlassung wir der Gesellschaft für chemische Industrie in Basel Dank schulden. 10 g 1.8-Naphtylaminsulfosäure werden mit etwas Wasser angeteigt und bei ca. 220° in die Schmelze von 30 g Kaliumhydroxyd und 30 g Natriumhydroxyd eingetragen. Dann wird unter fortwährendem Rühren die Temperatur auf 260—280° gesteigert und auf dieser Höhe erhalten, bis gewisse, durch Erfahrung und Uebung leicht zu erkennende Aenderungen in Farbe, Beschaffenheit und Geruch der Schmelze das Ende der Operation ankünden. Man kühlt dann rasch ab, löst in Salzsäure, die mit dem gleichen Volum Wasser verdünnt ist, kocht auf, filtrirt vom Harz ab, und erhält nach dem Abkühlen schöne, graugelbliche Nadeln des *peri*-Aminonaphtolchlorhydrats, das in der salzreichen Mutterlauge schwer löslich ist. Die Ausbeute beträgt etwa 60 pCt. Sie kann gesteigert werden durch Anwendung eines geschlossenen, mit Rührer versehenen Schmelzkesselchens, das die schädliche Einwirkung des Luftsauerstoffs ausschliesst.

8-Acetamino-naphtol-1 (Formel I, S. 3339).

10 g *peri*-Aminonaphtolchlorhydrat werden mit 5 g fein gepulvertem Natriumacetat gemengt und mit einer Mischung von 5 g Essigsäureanhydrid und 10 g Eisessig übergossen. Die Reactions-

¹⁾ D. R.-P. 55404, Friedländer, II, 281.

masse verflüssigt sich unter Erwärmung und erstarrt wieder nach kurzer Zeit¹⁾. Beim Auslaugen mit Wasser bleibt das 8-Acetaminonaphtol-1 zurück, das in Eisessig und Alkohol leicht, in Benzol, Aether und Chloroform sehr schwer löslich ist, und am besten aus heisser, alkoholischer Lösung durch Zusatz des doppelten Volumens heissen Wassers krystallisirt wird. Die Reinigung lässt sich noch vortheilhafter durch Destillation erzielen; der Siedepunkt unter 16 mm Druck liegt bei 170—172°. 8-Acetaminonaphtol-1 bildet breite, farblose Nadeln oder Täfelchen vom Schmp. 168—169°).

$C_{12}H_{11}O_2N$. Ber. C 71.60, H 5.51, N 6.98.
Gef. » 71.80, 72.03, » 6.05, 5.72, » 6.82, 6.89.

Wässrige Alkalien geben eine sich bald bräunende Lösung. Beim Behandeln mit salpetriger Säure entsteht ein Nitrosoderivat: braunrothe Nadeln aus absolutem Alkohol, Zersetzungspunkt 175—180°.

$C_{12}H_{10}O_3N_2$. Ber. C 62.57, H 4.37, N 12.20.
Gef. » 62.82, 63.19, » 4.66, 4.71, » 12.01, 11.73.

Die Stellung der Nitrosogruppe ist noch nicht ermittelt.

8-Benzoylamino-naphtol-1.

Durch kurzes Erwärmen einer Mischung von *peri*-Aminonaphtolchlorhydrat mit Benzoësäureanhydrid, Eisessig und Natriumacetat entsteht das 8-Benzoylaminonaphtol-1, das zur Reinigung aus Eisessig und schliesslich aus verdünntem, heissem Alkohol krystallisirt wird, in Form fast farbloser, feiner Nadelchen, die bei 193—194° schmelzen.

$C_{17}H_{13}O_2N$. Ber. C 77.53, H 4.97, N 5.33.
Gef. » 77.42, » 4.78, » 5.18.

8-Formylamino-naphtol-1

entsteht beim kurzen Erwärmen von *peri*-Aminonaphtolchlorhydrat mit Ameisensäure und etwas Natriumformiat auf dem Wasserbad, wobei zu langes Erhitzen Dunkelfärbung hervorruft. Es bildet, aus verdünntem Alkohol krystallisirt, röthlich-weisse Nadeln, die sich bei 140—150° dunkler färben und schliesslich zersetzen.

$C_{11}H_9O_2N$. Ber. C 70.55, H 4.85, N 7.50.
Gef. » 70.73, » 5.14, » 7.42.

4-Benzolazo-8-Acetamino-naphtol-1 (Formel II).

Durch Combination von in Alkohol gelöstem 8-Acetaminonaphtol-1 mit Benzoldiazoniumchlorid entsteht der dunkelrothe Azokörper, der

¹⁾ Bezüglich der Acetylmethode vergl. Witt und Dedichen, diese Berichte 29, 2947 [1896].

²⁾ Friedländer und Silberstern beschreiben einen Körper, der mit dem unserigen identisch sein muss, geben aber den Schmelzpunkt zu 138° an. Monatsh. f. Chem. 23, 513 (Chem. Centralbl. 1902, II, 743).

nach dem Umkrystallisiren aus Eisessig metallglänzende Nadeln vom Schmp. 215—216° bildet.

$C_{18}H_{15}O_2N_3$. Ber. C 70.74, H 4.95, N 13.79.
Gef. » 70.81, » 5.01, » 13.63

Reduction mit Stannochlorid und Salzsäure führt zum 4.8-Di-amino-naphtol-1, dessen Chlorhydrat durch Salzsäure in weissen Nadeln gefällt wird.

$C_{10}H_{10}ON_2 \cdot 2HCl$. Ber. Cl 28.70. Gef. Cl 28.11.

Beim Acetyliren entsteht daraus ein Triacetylderivat, das am besten gereinigt wird durch Lösen in warmer Natronlauge; dabei spaltet sich eine Acetylgruppe ab, und es fällt beim Ansäuern das 4.8-Diacetaminonaphtol-1 aus. Dasselbe bildet, aus gewöhnlichem Alkohol krystallisirt, weisse Nadeln mit einer Molekel Krystallwasser, die bei 247° schmelzen.

$C_{14}H_{14}O_3N_2 + H_2O$. Ber. H_2O 6.53. Gef. H_2O 6.46.
 $C_{14}H_{14}O_3N_2$. Ber. N 10.88. Gef. N 10.96.

Behandelt man diese Substanz mit Essigsäureanhydrid, so entsteht das 4.8-Diacetaminonaphtolacetat-1, das aus Eisessig in kleinen, weissen Nadelsternen vom Schmp. 258° herauskommt¹⁾.

$C_{16}H_{16}O_4N_2$. Ber. N 9.35. Gef. N 9.44.

Tribrom- μ -methyl-naphto-*peri*-oxazol-dibromid (Formel III).

Erwärmt man 1 g 8-Acetaminonaphtol-1 in 20 ccm Eisessig bis zur Lösung (nicht bis zum Sieden) und giebt auf einmal 5 g Brom (entsprechend 10 Atomen), in 2—3 ccm Eisessig gelöst, hinzu, so findet eine äusserst lebhaftere Reaction statt unter starker Entwicklung von Bromwasserstoff und Bromdämpfen und unter reichlicher Abscheidung eines gelben, krystallinischen Körpers, der über Schwefelsäure und Kali getrocknet und aus Benzol krystallisirt wird. Er bildet leuchtend gelbe, verfilzte, feine Nadelchen vom Schmp. 235°.

$C_{12}H_6ONBr_3$. Ber. C 24.83, H 1.04, N 2.42, Br 68.95.
Gef. » 25.16, » 1.15, » 2.47, » 69.24, 68.83, 69.40.

Mol.-Gew. Ber. 579.88. Gef. ebullioskopisch in Benzol 576.

Der Körper ist sehr beständig gegen Säuren und Alkalien, was im Zusammenhang mit den Resultaten der Elementaranalyse, wonach nur noch ein Sauerstoffatom vorhanden ist, zu der Annahme eines Oxazol- (oder richtiger Oxazin-)Ringschlusses in der *peri*-Stellung drängt. Noelting hat ja bewiesen²⁾, dass Imidazolringe in der *peri*-

¹⁾ Das 4.8-Diaminonaphtol-1 muss identisch sein mit dem von Friedländer und v. Scherzer (Chem. Centralblatt 1900, I, 411) aus 4-Nitroso-8-nitronaphtol-1 erhaltenen sog. 1.5-Diaminonaphtol-4; indessen wird von ihnen für das Acetylderivat der Schmelzpunkt zu 245° angegeben.

²⁾ Chem.-Ztg. 26, 3. Vergl. auch Emil Stülcken, Diss., Basel 1906.

Stellung am Naphtalin sich ebenso leicht bilden wie in der *o*-Stellung, und andere Ringschlüsse in der *peri*-Stellung, wie das Anhydrid der Naphtalsäure, das *peri*-Naphtostyryl, die Sultone und Sultame sind ja längst bekannt.

Ob alle fünf Bromatome substituirt sind¹⁾, oder bloss drei substituirt und zwei addirt, kann durch die Analyse nicht entschieden werden; für das Substitutionsproduct berechnen sich die Procentzahlen zu C 24.92, H 0.70, N 2.43, Br 69.19, was innerhalb der Fehlergrenzen zusammenfällt mit den oben angegebenen Zahlen für das Additionsproduct. Für die Auffassung als Additionsproduct spricht aber das Verhalten bei der Reduction.

Tribrom- μ -methyl-naphto-*peri*-oxazol (Formel IV).

Kocht man das gelbe Pentabromderivat mit einer zur Lösung ungenügenden Menge von Eisessig und setzt Stannochlorid und etwas concentrirte Salzsäure zu, so löst sich auf einmal alles unter Verschwinden der gelben Farbe auf, und beim Abkühlen fallen farblose Nadeln vom Schmp. 215° aus, die aus Eisessig oder Benzol umkrystallisirt werden können. Auch dieses Product ist in Alkalien unlöslich. Bei seiner Bildung sind durch das Reductionsmittel zwei Bromatome entfernt worden.

C₁₂H₆ONBr₃. Ber. C 34.29, H 1.44, N 3.34, Br 57.12.

Gef. » 34.18, 34.34, » 1.97, 1.80, » 3.39, » 57.23, 57.18.

Behandelt man von neuem in Eisessiglösung mit Brom, so wird das gelbe Dibromid zurückgebildet.

Tribrom- μ -phenyl-naphto-*peri*-oxazol (Formel V).

Aus einer heissen Eisessiglösung von Benzoylaminonaphtol entsteht bei der Zugabe von etwas mehr als 6 Atomgew. Brom ein dem vorigen analoger, gelber Körper, der an Stelle der Methylgruppe im Oxazolring die Phenylgruppe trägt. Eine Addition von Brom findet hier nicht statt. Aus Benzol krystallisirt, bildet das Tribrom- μ -phenyl-naphto-*peri*-oxazol feine, glänzende Nadeln vom Schmp. 234°.

C₁₇H₈ONBr₃. Ber. C 42.24, H 1.66, N 2.90, Br 49.67.

Gef. » 41.94, » 2.00, » 2.85, » 49.62, 49.83.

Es ist bei keinem der drei Oxazolkörper gelungen, den Ring wieder aufzusprengen: sie besitzen eine bemerkenswerthe Beständigkeit.

8-Acetamino-naphtol-acetat-1 (Formel VI).

10 g *peri*-Aminonaphtolchlorhydrat, gemengt mit 10 g wasserfreiem Natriumacetat, werden mit der 3—4-fachen Menge Essigsäureanhydrid

¹⁾ F. O. Blümlein beschreibt ein Pentabromsubstitutionsproduct des α -Naphtols, diese Berichte 17, 2487 [1884].

kurze Zeit gekocht. Nach dem Erkalten hinterbleibt beim Anslaugen mit Wasser das 8-Acetaminonaphtolacetat 1, das in Benzol und Toluol leicht, in Aether und Petroläther schwer löslich ist, und aus mit zwei Volumen Wasser verdünntem Alkohol weisse Nadeln vom Schmp. 118.5° bildet.

$C_{14}H_{13}O_3N$. Ber. C 69.10, H 5.39, N 5.77.
Gef. » 68.62, » 5.60, » 5.78.

Beim Kochen mit verdünnter Natronlauge löst sich das 8-Acetaminonaphtolacetat-1 auf unter Verseifung, und durch Ansäuern gewinnt man das oben beschriebene 8-Acetaminonaphtol-1 in sehr reinem Zustand. Unter vermindertem Druck lässt sich das Acetaminonaphtolacetat destilliren. Indess tritt dabei Zersetzung ein: das feste Destillat riecht stark nach Essigsäureanhydrid und ist nichts anderes als Acetaminonaphtol.

Brom in Eisessiglösung giebt bei gewöhnlicher Temperatur ein Monobromderivat vom Schmp. 203°.

$C_{14}H_{12}O_3NBr$. Ber. Br 24.83. Gef. Br 25.03.

Bromüberschuss und höhere Temperatur aber führen zur Bildung des Tribrom- μ -methylnaphto-*peri*-oxazoldibromids.

In ganz ähnlicher Weise wie das Diacetylderivat erhält man bei längerem Erhitzen von *peri*-Aminonaphtolchlorhydrat mit Natriumacetat und überschüssigem Benzoësäureanhydrid das 8-Benzoylamino-naphtolbenzoat-1, grosse, weisse Nadeln vom Schmp. 206—207° aus verdünntem Alkohol.

$C_{24}H_{17}O_3N$. Ber. C 78.44, H 4.66, N 3.82.
Gef. » 78.33, » 4.82, » 4.24.

8-Acetamino-5-nitro-naphtol-acetat-1 (Formel VII).

8-Acetaminonaphtolacetat-1 wird in eiskalte, überschüssige Salpetersäure ($d = 1.38$) eingetragen und durch Schütteln gelöst. Nach einigem Stehen beginnt das Nitroderivat auszukrystallisiren, und die Ausscheidung wird durch Zusatz von Eiswasser vervollständigt. Das Product krystallisirt aus Alkohol in langen, hellgelben, glänzenden Nadeln vom Schmp. 224°.

$C_{14}H_{12}O_5N_2$. Ber. C 58.31, H 4.19, N 9.74.
Gef. » 58.74, 58.29, » 4.00, 4.21, » 9.90, 9.99.

Beim Aufkochen mit verdünnter Natronlauge löst sich das 8-Acetamino-5-nitronaphtol-acetat-1 mit intensiv rother Farbe unter Verseifung auf, und beim Ansäuern fällt das orangerothe 8-Acetamino-5-nitro-naphtol-1 aus, das aus verdünntem Alkohol schöne, rothe Nadeln vom Schmp. 192° bildet. Es ist leicht löslich in Alkohol, aber schwer in Benzol, Aether und Chloroform.

$C_{13}H_{10}O_4N_2$. Ber. C 58.50, H 4.09, N 11.41.
Gef. » 59.06, 58.79, » 4.31, 4.39, » 11.82, 11.46.

In alkalischer Lösung kuppelt das 8-Acetamino-5-nitronaphtol-1 leicht mit Diazokörpern: die Parastelle zur Hydroxylgruppe ist also

frei. Bei der Reduction mit Stannochlorid und Salzsäure entsteht ein leicht oxydables Diaminonaphtol und keine Anhydrobase: also befindet sich die Nitrogruppe in *p*- und nicht in *o*-Stellung zur Aminogruppe.

8-Acetamino-naphtol-methyläther-1 (Formel VIII).

8-Acetaminonaphtol-1 lässt sich, in 1-procentiger Natronlauge gelöst, glatt mit Dimethylsulfat nach Ullmann und Wenner¹⁾ methylieren. Der ausfallende Methyläther ist in Alkohol, Benzol und etwas schwieriger in Aether löslich, und lässt sich entweder durch Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol oder durch Destillation unter vermindertem Druck reinigen. Er bildet silberglänzende, weisse Nadeln vom Schmp. 128° und siedet unter 14 mm Druck bei 138—140°.

$C_{13}H_{13}O_2N$. Ber. C 72.52, H 6.08, N 6.52.

Gef. » 72.60, » 6.34, » 6.65.

Die Einwirkung von zwei Atomen Brom in Eisessiglösung bei gewöhnlicher Temperatur führt zu einem augenblicklich ausfallenden Monobromderivat, das aus Petroläther krystallisirt wird. Schmp. 124°.

$C_{13}H_{12}O_2NBr$. Ber. Br 27.19. Gef. Br 26.50.

8-Amino-naphtol-methyläther-1 (Formel IX).

Beim Kochen des 8-Acetaminonaphtolmethyläthers-1 mit Salzsäure 1:2 löst sich in wenigen Minuten alles auf, und die Lösung erstarrt beim Abkühlen zu einem Krystallbrei des Chlorhydrates des 8-Aminonaphtolmethyläthers-1. Das Chlorhydrat wird aus Alkohol umkrystallisirt.

$C_{11}H_{11}ON.HCl$. Ber. Cl 16.92. Gef. Cl 17.07.

Das entsprechende Pikrat krystallisirt aus Benzol in grüngelben Nadeln vom Schmp. 172°.

$C_{11}H_{11}ON.C_6H_2(NO_2)_3.OH$. Ber. C 50.73, H 3.50, N 13.96.

Gef. » 51.04, 50.89, » 3.68, 3.71, » 13.59.

Die freie Base wurde nur als Oel erhalten, das unter 14 mm Druck bei 180—185° siedete und sich rasch dunkel färbte. Essigsäureanhydrid verwandelt in den Acetaminonaphtolmethyläther zurück.

Durch Diazotiren und Combiniren mit β -Naphtol in sodaalkalischer Lösung entsteht ein Azokörper, der aus Benzol in dunkelviolettrothen, metallglänzenden, sechseckigen Täfelchen vom Schmp. 177° krystallisirt.

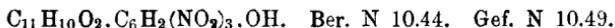
$C_{21}H_{16}O_2N_2$. Ber. C 76.78, H 4.91, N 8.55.

Gef. » 76.83, » 4.85, » 8.53.

Die Nuance hat gegenüber dem Azokörper aus α -Naphtylamin und β -Naphtol eine wesentliche Vertiefung erfahren.

¹⁾ Diese Berichte 33, 2476 [1900].

Beim Verkochen des Diazokörpers aus 8-Aminonaphtolmethyläther-1 in schwefelsaurer Lösung bildet sich der Monomethyläther des 1.8-Dioxy-naphtalins. Es wurde in Form seines Pikrates vom Schmp. 173° isolirt.

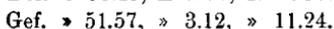


Diazotirung des *peri*-Amino-naphtols.

Nach den Angaben der Patentliteratur zeichnet sich das *peri*-Amino-naphtol aus durch seine Diazotirbarkeit: die erhaltene Diazoverbindung vereinigt sich mit Aminen und Phenolen zu Azofarbstoffen.

Bei der Einwirkung von salpetriger Säure zeigt sich aber in eigenthümlicher Weise der Doppelcharakter des *peri*-Aminonaphtols: es wird einerseits als Amin diazotirt, und andererseits reagirt es als Naphtol unter Bildung eines Chinonoxims.

Die Diazotirung gelang am glattesten in verdünnter Lösung (100 ccm Lösung auf 1 g Chlorhydrat). Es ist vortheilhaft, das *peri*-Aminonaphtolchlorhydrat langsam in eine stark abgekühlte Lösung der berechneten Menge freier salpetriger Säure einzutragen, um die Bildung dunkler Nebenproducte — die offenbar durch Combination diazotirter Molekeln mit nicht diazotirten entstehen — möglichst zu vermeiden. Zum Beleg der Diazotirung diene folgender Versuch. Durch Anwendung einer mit Schwefelsäure versetzten alkoholischen Lösung und Verkochen derselben auf dem Wasserbade wird durch Entamidirung α -Naphtol erhalten, das als Pikrat in braungelben Nadeln vom Schmp. 191° abgeschieden wurde.



Im günstigsten Fall betrug die Ausbeute 40 pCt. der berechneten Menge.

Versuche, die aus dem *peri*-Aminonaphtolchlorhydrat erhaltene Diazolösung mit β -Naphtol zu combiniren, gaben kein einheitliches Product. Wenn man die mit Naphtollösung vermischte Diazolösung mit Natriumacetat oder gar mit Alkali versetzt, so fallen dunkle Niederschläge; ganz ähnliche Niederschläge bilden sich aber auch aus der Diazolösung allein beim Versetzen mit Natriumacetat, sodass uns der Nachweis einer wirklichen Combination nicht gelungen ist.

8-Amino-2-nitroso-naphtol-1 (Formel X).

Wenn man die Diazotirung des *peri*-Aminonaphtolchlorhydrats in concentrirter, stark saurer Lösung vornimmt (10 g Chlorhydrat in 50 ccm Alkohol und 70 ccm concentrirter Salzsäure, bei -8°), so krystallisirt beim Stehen der Lösung ein neuer Körper aus, dessen Natur Hr. Dr. E. Schiess im hiesigen Laboratorium vor einigen

Jahren durch eine Reihe von Versuchen ermittelt hat: es ist das Chlorhydrat eines 8-Aminonitrosonaphtol-1, dessen Nitrogruppe sehr wahrscheinlich in 2 steht.

Diese Substanz wird umkrystallisirt durch Lösen in absolutem Alkohol und Fällen mit Benzol. Die sich ausscheidenden grünen Nadelchen sind in Wasser und Alkohol leicht, in Benzol und Petroläther schwer löslich und können im Schmelzröhrchen auf 250° erhitzt werden, ohne sich zu zersetzen.

$C_{10}H_8O_2N_2 \cdot HCl$. Ber. C 53.45, H 4.01, N 12.47, Cl 15.81.
Gef. » 53.87, » 4.09, » 12.75, » 16.03.

Natronlauge färbt violett. Die Ausbeute an diesem Chlorhydrat ist nicht gut (weil ja ein grosser Theil des *peri*-Aminonaphtols auch unter diesen Bedingungen der normalen Diazotirung anheimfällt); sie lässt sich steigern durch Anwendung eines Ueberschusses von Nitrit.

Wenn man die concentrirte, stark salzsaure Diazolösung direct mit Stannochlorid und Salzsäure reducirt, ungefähr in der Art, wie man zur Darstellung des entsprechenden Hydrazins verfahren würde, so bekommt man einen dicken Niederschlag eines Chlorhydrates, das aus Wasser durch Zusatz von Salzsäure in weissen Nadeln krystallisirt werden kann, und das die Zusammensetzung eines Diaminonaphtolchlorhydrates aufweist.

$C_{10}H_{10}ON_2 \cdot 2HCl$. Ber. C 48.58, H 4.86, N 11.33, Cl 28.70.
Gef. » 48.23, » 5.03, » 11.59, » 27.88.

Benzaldehyd tritt mit diesem Chlorhydrat zu einem Condensationsproduct (Formel XI) zusammen, das wieder als Chlorhydrat in hübschen, gelben Nadeln aus Alkohol krystallisirt. Die alkoholische Lösung färbt sich an der Luft bald dunkelbraun

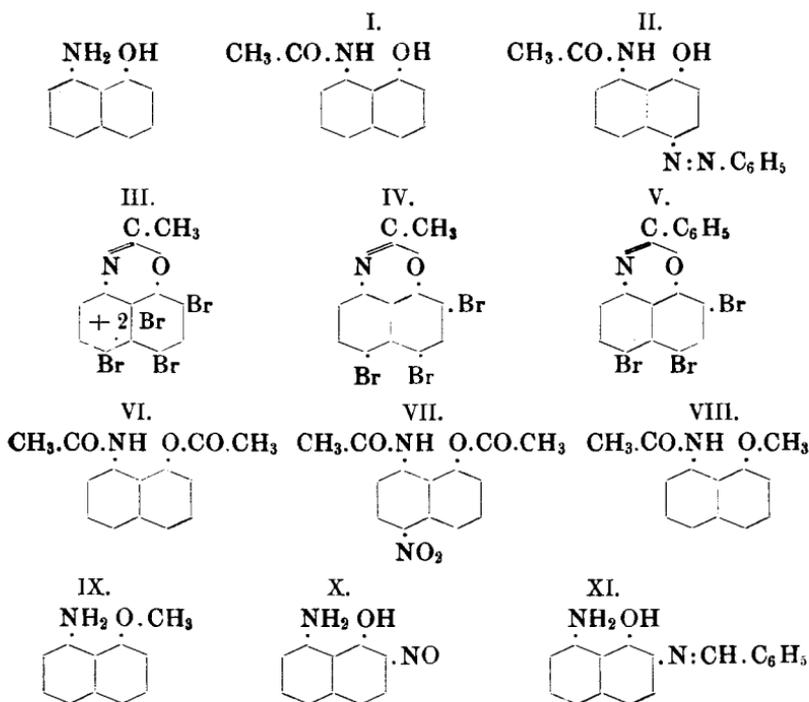
$C_{17}H_{14}ON_2 \cdot HCl$. Ber. N 9.38, Cl 11.89.
Gef. » 9.71, » 11.75.

Das vorliegende Diaminonaphtol hat vermuthlich die Stellung 2.8-Diaminonaphtol-1. Das auf dem üblichen Weg erhaltene Triacetylderivat, feine, weisse Nadeln aus Amylalkohol vom Schmp. 234°,

$C_{16}H_{16}O_4N_2$. Ber. C 64.00, H 5.33, N 9.35.
Gef. » 64.22, » 5.45, » 9.16.

ist nicht identisch mit dem oben beschriebenen Isomeren vom Schmp. 258°. Wir hoffen, durch einen directen Vergleich grösserer Mengen der betreffenden Präparate die definitive Entscheidung dieser Isomeriefrage zu erbringen.

Zum Schluss seien die Constitutionsformeln der wichtigsten beschriebenen Verbindungen zusammengestellt.



Basel, September 1906. Universitätslaboratorium I.

526. Fr. Fichter und Julius Schwab:
Notiz über 3.4-Diamino-gujajakol.

(Eingegangen am 1. October 1906.)

Im Verfolg anderer Ziele haben wir gelegentlich eine interessante Beobachtung über die Oxydation des 3.4-Diamino-gujajakols gemacht. Das von Rupe¹⁾ beschriebene 4-Aminogujajakol (I) liess sich acetyliren und nitrire, und das nach der Abspaltung der Acetylgruppen erhaltene 3-Nitro-4-amino-gujajakol (II) gab bei der Reduction ein *o*-Diamin, das 3.4-Diaminogujajakol (III), welches durch den Luftsauerstoff in ein Derivat des unsymmetrischen Diaminophenazins

¹⁾ Diese Berichte 30, 2444 [1897].