

zentrierter Lösung in Methylalkohol 3 Stunden unter Druck auf 100° erhitzt. Im Rohre waren nach dem Erkalten dunkelrote Prismen des Monojodmethylats, verunreinigt mit etwas Perjodid, abgeschieden. Die Krystalle wurden in heißem Methylalkohol gelöst und mit etwas schwefliger Säure versetzt. Die nunmehr orangerot gewordene Lösung schied nach und nach rote Säulen ab, die beim Erhitzen auf etwa 150° braun werden und beim stärkeren Erwärmen unter Zersetzung schmelzen.

0.2081 g Subst.: 0.1524 g AgJ.

$C_{13}H_{11}N_2J$ . Ber. J 39.4. Gef. J 39.6.

Löst man das Jodmethylat in verdünntem Holzgeist und trägt dann die Lösung in alkalische Ferricyankaliumlösung ein, so extrahiert nun Äther oder noch besser heißes Benzol das Reaktionsprodukt mit dunkelgelber Farbe. Nach Durchschütteln mit Tierkohle und Trocknen mit Ätzkali hinterließ das Benzol gelbliche Nadeln, die, nochmals aus Holzgeist umkrystallisiert, in hellgelben, glänzenden Prismen rein gewonnen wurden. Der Schmelzpunkt lag bei 214°.

0.1645 g Subst.: 0.4502 g CO<sub>2</sub>, 0.0752 g H<sub>2</sub>O.

$C_{13}H_{10}N_2O$ . Ber. C 74.30, H 4.76.

Gef. » 74.58, » 5.07.

Das *N*-Methylnaphthochinoxalon ist nur schwach gefärbt, ebenso sind seine Lösungen in neutralen Mitteln nur etwas gelblich. In konzentrierter Schwefelsäure löst es sich mit der Farbe des Kaliumbichromats, in konzentrierter Salzsäure gelb. Die Salze dissoziieren durch Wasser.

### 68. Otto Fischer und Heinrich Straus: Zur Kenntnis der beiden $\alpha, \beta$ -Naphthazine.

[Mitteilung aus dem Chem. Laboratorium der Universität Erlangen.]

(Eingegangen am 21. Januar 1908.)

Bei der Darstellung der beiden bekannten  $\alpha, \beta$ -Naphthazine zum Zweck ihrer Oxydation (siehe die voranstehende Abhandlung) wurden einige Erfahrungen gesammelt, die wir hier kurz mitteilen wollen.

Das *symm.*  $\alpha, \beta$ -Naphthazin hat bekanntlich zuerst Paul Matthes<sup>1)</sup> aus Benzol-azo- $\beta, \beta$ -dinaphthylamin mit Säuren gewonnen. Die Darstellung des Azofarbstoffs gelingt nach Matthes nur, »wenn jede Erwärmung vermieden wird und die Lösung des Diazosalzes nicht zu viel freie Säure enthält«. Man kann nun diese und andere säure-

<sup>1)</sup> Diese Berichte 23, 1333 [1890].

empfindliche Azofarbstoffe, wie auch Diazoaminoverbindungen, die mit Säuren sich leicht in Aminoazokörper umlagern, mit Leichtigkeit rein gewinnen, wenn man in Pyridinlösung arbeitet<sup>1)</sup>. Das Pyridin leistet dabei deshalb so vorzügliche Dienste, weil es nicht nur die schädliche Säure beseitigt, sondern weil es ein vorzügliches Lösungsmittel ist und sich beliebig zur Abscheidung der Reaktionsprodukte mit Wasser, Alkohol, Äther oder Salzlösungen verdünnen läßt.

Die aus 9.3 g Anilin bereitete Diazoniumchloridlösung wurde eiskalt in die Auflösung von 27 g  $\beta,\beta$ -Dinaphthylamin in 200 g Pyridin in kleinen Mengen unter Rühren eingetragen. Die Abscheidung von roten Krystallen erfolgt alsbald und wird durch Zusatz von Eisstückchen vervollständigt. Nach einer halben Stunde war der Azofarbstoff in Form von roten Prismen in nahezu theoretischer Ausbeute abgeschieden und zeigte den angegebenen Schmp. 139°, der sich auch beim Umkrystallisieren aus Benzol-Alkohol nicht mehr änderte.

Nach demselben Verfahren wurden noch dargestellt:

*p*-Chlorbenzol-azo- $\beta,\beta$ -dinaphthylamin aus *p*-Chloranilin und  $\beta,\beta$ -Dinaphthylamin. Es bildet aus Benzol-Alkohol schöne, vervilzte, violettrote Nadeln vom Schmp. 165°.

0.1859 g Sbst.: 17.2 ccm N (23°, 741 mm).

$C_{26}H_{18}N_3Cl$ . Ber. N 10.3. Gef. N 10.2.

*p*-Toluolazo- $\beta,\beta$ -dinaphthylamin bildet aus Benzol schöne zinnoberrote Nadelchen vom Schmp. 172°.

0.1992 g Sbst.: 19.6 ccm N (23°, 740 mm).

$C_{27}H_{21}N_3$ . Ber. N 10.9. Gef. N 10.8.

*m*-Xylol-azo- $\beta,\beta$ -dinaphthylamin aus 4-Amino-1.3-xylol bildet aus Benzol-Alkohol rote, kurze Prismen vom Schmp. 130°.

$\alpha$ -Naphthalin-azo- $\beta,\beta$ -dinaphthylamin aus  $\alpha$ -Naphthyldiazoniumchlorid und  $\beta,\beta$ -Dinaphthylamin wurde aus Benzol in hochroten, krystallinischen Massen vom Schmp. 204° gewonnen.

0.2002 g Sbst.: 18 ccm N (20°, 743 mm).

$C_{30}H_{21}N_3$ . Ber. N 9.9. Gef. N 9.9.

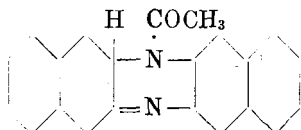
Das isomere  $\beta$ -Naphthalin-azo- $\beta,\beta$ -dinaphthylamin gewann man nach demselben Verfahren aus  $\beta$ -Naphthyldiazoniumchlorid und  $\beta,\beta$ -Dinaphthylamin; es krystallisiert aus Benzol in dunkelvioletten, verwachsenen Nadeln vom Schmp. 205°.

Bemerkt sei noch, daß selbstverständlich die Menge des angewandten Pyridins je nach der Löslichkeit der Substanz variiert werden muß.

<sup>1)</sup> Chem.-Ztg. 1904, 1211.

Alle diese Azofarbstoffe gehen nun, mit Eisessig übergossen und einige Zeit auf dem Wasserbade mit Salzsäure digeriert in  $\alpha, \beta$ -Naphthazin vom Schmp.  $243^{\circ}$  über, das man in kleinen Mengen sehr schön aus Alkohol-Benzol rein erhält, während sich bei der Darstellung größerer Quantitäten Pyridin zum Umkrystallisieren sehr eignet. Die Lösung in Pyridin zeigt sehr schön die bekannte tiefblaue Fluorescenz. Die Lösung des Azins in konzentrierter Schwefelsäure ist dichroitisch, im durchfallenden Lichte rot, im auffallenden tiefblau.

Monoacetyl-dihydro-  
 $\alpha, \beta$ -*symm.*-naphthazin,

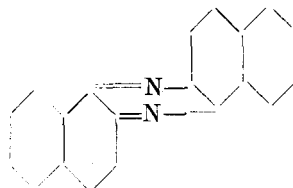


Man kochte das Naphthazin mit Eisessig-Acetanhydrid-Gemisch (1 : 1) unter Zugabe von Zinkstaub so lange, bis die Entfärbung nicht mehr zunahm, goß dann in heißes Wasser und krystallisierte den gelben Niederschlag aus Eisessig, wobei man schöne gelbe Prismen vom Schmp.  $228^{\circ}$  gewann.

0.2098 g Sbst.: 0.6230 g  $\text{CO}_2$ , 0.0954 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.2460 g Sbst : 18.7 ccm N ( $16.5^{\circ}$ , 740 mm).

$\text{C}_{22}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}$ . Ber. C 81.00, H 5.06, N 8.6.  
Gef. » 81.40, » 4.90, » 8.6.

*Asymm.*  $\alpha, \beta$ -Naphthazin,



Dieses Azin ist nach verschiedenen Methoden gewonnen worden. O.N. Witt<sup>1)</sup> wies nach, daß die aus Nitronaphthalin mit gebranntem Kalk (Laurent) oder später mit Zinkstaub (Doerr) gewonnene Naphthase nichts anderes als dieses asymmetrische  $\alpha, \beta$ -Naphthazin sei, und fand eine neue ergiebige Methode aus  $\zeta$ -Naphthochinon und  $\alpha, \beta$ -Naphthylendiamin. Nach P. Matthes<sup>2)</sup> bildet es sich auch aus Benzol-azo- $\alpha, \beta$ -dinaphthylamin mit Salzsäure und schmilzt bei  $283$ — $284^{\circ}$ . Wir stellten das Azin nach dem Verfahren von Witt dar, verfahren aber bei der Reinigung des braunen Krystallbreis, den man direkt nach diesem Verfahren enthält, etwas anders. Während Hr. Witt die Rohsubstanz sublimierte oder destillierte und dann aus siedendem Naphthalin

<sup>1)</sup> Diese Berichte 19, 2791 [1886].

<sup>2)</sup> Diese Berichte 23, 1329 [1890].

umkrystallisierte, nahmen wir das Rohprodukt mit heißem Pyridin auf und schüttelten die dunkle Lösung mit guter Tierkohle. Die nach dem Erkalten ausgeschiedene Masse war noch etwas dunkel gefärbt und wurde daher nochmals aus Pyridin (eventuell ist auch nochmaliges Behandeln mit Tierkohle nötig) umkrystallisiert und zuletzt noch mehrmals mit kleinen Mengen Alkohol ausgekocht. Die Pyridinmutterlauge des so rein erhaltenen asymmetrischen  $\alpha,\beta$ -Naphthazins vom Schmp. 284° war noch stark gefärbt, zeigte ferner blaue Fluoreszenz und wurde mit Eisessig grün. Dies deutete auf die Anwesenheit von symmetrischem  $\alpha,\beta$ -Naphthazin. Heißes Wasser fällte aus der Pyridinlösung teilweise krystallinische, gelbe Flocken, die abfiltriert und mit kaltem Alkohol ausgewaschen wurden. Dann wurde aus siedendem Alkohol-Benzol-Gemisch umkrystallisiert und so reines symmetrisches Naphthazin vom Schmp. 243° gewonnen.

0.0820 g Sbst.: 7.6 ccm N (17°, 729 mm).

$C_{20}H_{12}N_2$ . Ber. N 10.0. Gef. N 10.3.

Es entsteht demnach bei der Einwirkung von  $\beta$ -Naphthochinon auf  $\alpha,\beta$ -Naphthylendiamin nicht nur, wie man bisher annahm, asymmetrisches  $\alpha,\beta$ -Naphthazin, sondern auch das Isomere. Ja bei zwei Versuchen wurde sogar das symmetrische Produkt in viel beträchtlicheren Mengen gefunden, als das andere.

### 69. H. Matthes: Zur Bestimmung der Kakao-rohfaser.

(Eingegangen am 23. Januar 1908.)

Gemeinschaftlich mit Streitberger habe ich in diesen Berichten<sup>1)</sup> ausgeführt, daß die nach dem Verfahren von König<sup>2)</sup> hergestellte Kakaorohfaser über 40% in verdünntem Alkohol lösliche Extraktstoffe<sup>3)</sup> enthält. Dieses zeigte ich weiter aus der Verschiebung des Verhältnisses von Lignin zu Cellulose bei der entsprechenden Behandlung der nach dem Verfahren von J. König und der nach den Angaben von Matthes und Müller<sup>4)</sup> gereinigten Kakaorohfaser; und zwar ist das Verhalten in nach J. König hergestellter Rohfaser 1:0.6 nach Fincke<sup>5)</sup>, 1:0.5 nach Matthes und Streitberger; in der gereinigten

<sup>1)</sup> Diese Berichte **40**, 4195 [1907].

<sup>2)</sup> Ztschr. für Unters. der Nahr.- und Genußm. **12**, 385 [1906].

<sup>3)</sup> Vergl. hierzu und zu dem Folgenden die in der Tabelle (loc. cit.) niedergelegten Analysenwerte.

<sup>4)</sup> Ztschr. für Unters. der Nahr.- und Genußm. **12**, 159 [1906].

<sup>5)</sup> Ztschr. für Unters. der Nahr.- und Genußm. **13**, 265 [1907].