

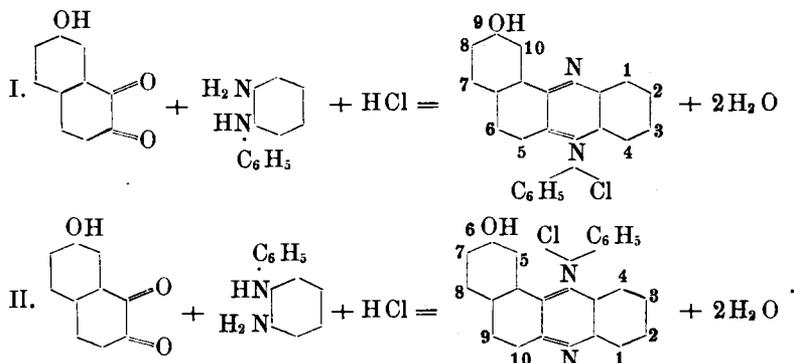
**308. F. Kehrmann und R. Brunel: Über Azoniumverbindungen und Azine aus 7-Oxy- $\beta$ -naphthochinon.**

[Mittel. aus dem Labor. der Universität Genf. Abteil. Prof. A. Pictet.]

(Eingegangen am 13. Mai 1908.)

Das Studium derjenigen hydroxylsubstituierten Azoniumverbindungen, welche Hydroxyl in *m*- oder *p*-Stellung zur Ammoniumgruppe enthalten, hat ergeben, daß die *m*-Verbindungen meistens, die *p*-Verbindungen bisweilen unter Wasserabspaltung in innere Salze vom Charakter der Phenolbetaine übergehen, wenn man die Basen aus ihren Salzen durch Hydrolyse oder starke Basen in Freiheit setzt. Die Phenolbetaine der *m*-Reihe sind die Aposafrazone, Rosindone und Isorosindone, diejenigen der *p*-Reihe die Prasindone.

Zur Vervollständigung unserer Kenntnisse auf diesem Gebiet schien es uns wichtig zu untersuchen, ob diese Fähigkeit zur Bildung innerer Salze auch erhalten bleibt, wenn sich Hydroxylgruppen an beliebigen anderen Orten der Moleküle befinden. Wir haben deswegen unser Augenmerk auf das von Clausius<sup>1)</sup> untersuchte, von Nietzki und Knapp<sup>2)</sup> in reinem Zustande erhaltene 7-Oxy- $\beta$ -naphthochinon gelenkt, unter der Voraussetzung, mit dessen Hilfe durch Kondensation mit alkylierten *o*-Diaminen zu Oxyderivaten des Naphthophenazoniums zu gelangen, welche ein Hydroxyl im zweiten Benzolkern des Naphthalins enthalten würden. Die Kondensation zwischen diesem Chinon und *o*-Amino-diphenylamin beispielsweise sollte entsprechend folgenden beiden Gleichungen verlaufen können:



Wie der Versuch ergeben hat, verläuft die Reaktion hauptsächlich entsprechend Gleichung II, während das nach Gleichung I gebildete

<sup>1)</sup> Diese Berichte **23**, 517 [1890].

<sup>2)</sup> Diese Berichte **30**, 1123 [1897].

Salz nur in relativ unbedeutender Menge entsteht. Wir haben infolgedessen bisher nur das Derivat des Phenyl-iso-naphthophenazoniums näher untersuchen können. Die diesem Chlorid entsprechende Base ist gelblichgrün gefärbt und konnte bis jetzt nur in Lösung erhalten werden. Sie zeigt im Gegensatz zu den meisten bisher erhaltenen Oxy-azoniumbasen den Charakter einer echten Ammoniumbase. Bildung eines phenolbetainartigen oder chinoiden Anhydrids konnte nicht beobachtet werden.

Wir haben anschließend noch einige Azine und sonstige Derivate aus 7-Oxy-1.2-naphthochinen dargestellt<sup>1)</sup>.

### Experimenteller Teil.

Salze des 6-Oxy-phenyl-isonaphthophenazoniums.

2.4 g Phenyl-*o*-phenylendiaminchlorhydrat wurden in 100 ccm Alkohol gelöst, zwei Tropfen Salzsäure hinzugesetzt und hierauf mit 2 g fein zerriebenem Chinon vermischt. Die Reaktion beginnt sofort, indem das Chinon rasch in Lösung geht. Man erhitzt zum Sieden und läßt erkalten. Nach Verlauf von 12 Stunden hat sich der größte Teil des Chlorids der Isoverbindung in fast schwarzen, stahlglänzenden Krystallkörnern ausgeschieden, während ein kleiner Teil, nebst harzigen Substanzen und der geringen Menge des isomeren Chlorids in der Mutterlauge verblieben ist.

Zum Zweck völliger Reinigung löst man das abgesaugte und mit kaltem Alkohol gewaschene Salz in siedendem Wasser und versetzt noch heiß mit etwas konzentrierter Salzsäure, wodurch fast völlige Ausscheidung erzielt wird. Man erhält so stahlblauglänzende, schwarze, blättrige Krystalle, welche in Wasser und Alkohol nicht sehr leicht mit eigentümlich dunkelroter Farbe löslich sind. Dünne Lösungen erscheinen grünlich gefärbt. Die Lösung in englischer Schwefelsäure ist schmutzig gelblichgrün und nimmt durch Verdünnen mit Wasser die Farbe der wäßrigen Lösung an.

Die Analyse des bei 120° getrockneten Salzes ergab die folgenden Zahlen:

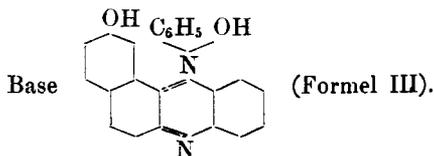
$C_{22}H_{15}N_2OCl$ . Ber. C 73.64, H 4.18, N 7.81.

Gef. » 73.43, » 4.24, » 7.64.

Das Chloroplatinat, welches auf Zusatz von Platinchlorwasserstoff aus der wäßrigen Lösung des Chlorids als braunvioletter, feinkrystallinischer Niederschlag ausfällt, gab bei 120° getrocknet:

$(C_{22}H_{15}N_2OCl)_2PtCl_4$ . Ber. Pt 18.50. Gef. Pt 18.35.

<sup>1)</sup> Vergl. Contribution à l'étude des composés Azonium hydroxylés. Thèse von R. Brunel, Genf. Druckerei: Hinderberger frères.



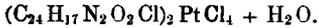
Versetzte man die wäßrige Lösung des Chlorids mit Ammoniak, Natriumcarbonat oder Ammoniumcarbonat, so wurde dieselbe schön grün, ohne daß selbst bei starker Konzentration eine Ausscheidung entstand. Äther entzieht dieser Lösung so gut wie nichts, Chloroform etwas mit gelblicher Farbe. Sättigt man die grüne Lösung mit Kochsalz, so entsteht eine dunkelbraungrüne, krystallinische Ausscheidung, welche wir zunächst für die freie Base hielten. Eine nähere Untersuchung derselben ergab jedoch, daß es sich um ausgesalzenes Chlorid handelte. Auch die mit wenig Ätznatron versetzte grüne Lösung verhält sich ebenso. Leitet man Kohlensäureanhydrid ein, so verschwindet die grüne Farbe, und die Flüssigkeit nimmt die rote Farbe der Lösung des Chlorids an, indem offenbar ein Carbonat entsteht.

Schüttelt man die wäßrige Lösung des Chlorids mit schwach über-schüssigem, frisch gefälltem Silberoxyd, so entsteht Chlorsilber, und die grüne Lösung enthält die freie Base, welche durch Kohlensäure in ein rotes Carbonat übergeführt werden kann. Versuche, die Base durch Verdunsten der wäßrigen Lösung über Chlorcalcium in festem Zustande zu gewinnen, scheiterten daran, daß der erhaltene amorphe, olivengrüne Rückstand in verdünnten Säuren nur zum geringsten Teile löslich war, also offenbar eine tiefer greifende Veränderung erlitten hatte. Immerhin lassen die Tatsachen kaum eine andere Deutung zu als die Annahme, daß die grünen Lösungen Base in der Ammonium-Form enthalten (Formel III).

Durch Erwärmen mit dem fünffachen Gewicht Essigsäureanhydrid und der nötigen Menge entwässerten Natriumacetats verwandelt sich das Chlorid in ein orangerotes Acetylderivat. Versetzt man die mit Wasser verdünnte und filtrierte Lösung mit etwas festem Natronsalpeter, so krystallisiert das Nitrat der acetylierten Base in chromroten Nadeln, welche sich, aus wenig Wasser von 50° umkrystallisiert, in rotbraune, flächenreiche Kryställchen verwandeln. Das bei 110° getrocknete Salz scheint noch 1 Molekül Wasser zu enthalten.



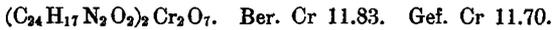
Das Chloroplatinat des Acetylderivats scheidet sich als leuchtend scharlachrotes, krystallinisches Pulver auf Zusatz von Platinchlorwasserstoff zur wäßrigen Lösung des Nitrats aus. Zur Analyse wurde es bei 110° getrocknet.



Ber. C 49.82, H 3.11, Pt 16.86.

Gef. » 49.68, 49.46, » 4.23, 3.23, » 16.86.

Das Bichromat gleicht dem Platindoppelsalz und wurde bei 110° getrocknet. Aus verdünnten Lösungen krystallisiert es in langen Nadeln.

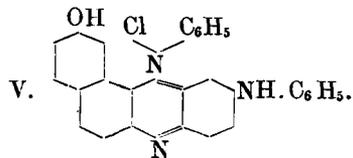
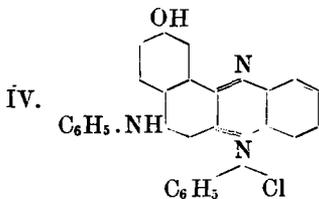


Englische Schwefelsäure löst das Chloroplatinat mit gelbgrüner Farbe, welche auf Eiszusatz schmutzig rot wird.

Versetzt man die wäßrige Lösung des Nitrats mit Ammoniumcarbonatlösung, so bleibt sie zuerst unverändert und wird dann langsam unter Abspaltung des Acetyls rein grün.

#### Einwirkung von Anilin auf das Chlorid des 6-Oxyphenyl-isonaphtho-phenazoniums.

Wir haben diese Reaktion studiert, um zu entscheiden, welcher von beiden möglichen Formeln I und II (siehe die beiden Gleichungen in der Einleitung) das vorstehend beschriebene Hauptprodukt der Kondensation zwischen 7-Oxy-1.2-naphthochinon und *o*-Amino-diphenylamin entspricht. Den zahlreichen bereits bekannten Analogiefällen zufolge sollte das Derivat des Phenyl-naphthophenazoniums ein rotes (Formel IV), dasjenige des Phenyl-isonaphthophenazoniums ein blaues (Formel V) Anilinoderivat ergeben<sup>1)</sup>.



Die warme, alkoholische Lösung von 1 g Chlorid wurde mit einigen Tropfen Anilin versetzt und einige Tage bei Zimmertemperatur sich selbst überlassen. Dieselbe färbt sich bald dunkelblau und scheidet kupferglänzende Kryställchen in reichlicher Menge ab. Diese wurden dann abgesaugt und aus siedender alkoholischer Lösung durch Zusatz von Salzsäure nochmals zur Abscheidung gebracht. Die so erhaltenen Krystalle besitzen starken, roten Metallglanz und lösen sich in Wasser kaum, etwas besser in Alkohol mit dunkelblauer Farbe. Zur Analyse wurden sie bei 120° getrocknet.

$\text{C}_{28}\text{H}_{20}\text{N}_3\text{OCl}$ . Ber. C 74.74, H 4.45, N 9.34.

Gef. » 74.20, » 4.61, » 9.10.

<sup>1)</sup> Vergl. diese Berichte 30, 2635 [1897]; 32, 930 [1899].

Englische Schwefelsäure löst mit schmutzig grüner Farbe, welche auf Wasserzusatz über blaugrün in dunkelblau übergeht.

Es handelt sich danach um ein Derivat des Phenyl-isonaphthophenazoniums. In Übereinstimmung mit dieser Schlußfolgerung liefert das in geringer Menge aus den Mutterlaugen isolierte, isomere Salz mit Anilin ein violettrottes Substitutionsprodukt, gehört also der Reihe des Phenyl-naphthophenazoniums an.

#### 9-Oxy-phenyl-naphthophenazonium (Einleitung Formel I).

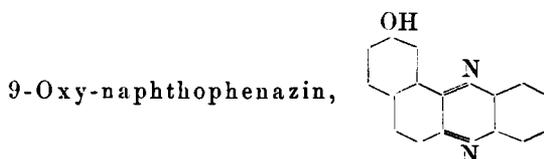
Wenn man die alkoholischen Mutterlaugen von der Darstellung des 6-Oxy-phenyl-isonaphthophenazoniumchlorids fraktioniert mit Äther fällt, so erscheinen in den Endfraktionen stahlblauglänzende Krystalle, die in Wasser sehr leicht löslich sind. Diese Lösung ist dunkelrot gefärbt. Sehr verdünnte Lösungen erscheinen nicht grünlich, wie bei dem Isomeren, sondern rosa. Die geringe erhaltene Menge wurde größtenteils in das Chloroplatinat verwandelt, welches nach dem Trocknen bei 120° das folgende Resultat gab:



Eine kleine Probe, in alkoholischer Lösung mit Anilin versetzt, wurde bald violettrot.

Die dem Chlorid entsprechende Base ist blaugrün und konnte nur in Lösung erhalten werden.

Es ist kein Zweifel möglich, daß hier Derivate des 9-Oxy-phenyl-naphthophenazoniums vorliegen. Zur genaueren Untersuchung reichte die geringe Menge nicht aus.



Gleiche Moleküle von *o*-Phenylendiamin-chlorhydrat und 7-Oxy-naphthochinon wurden mit Alkohol und ganz wenig Salzsäure auf dem Wasserbade bis zur Lösung der Komponenten erhitzt. Während des Abkühlens krystallisiert das Chlorhydrat des Azins in goldglänzenden Krystallen. Dasselbe wurde durch Zusatz von Natriumacetat zu seiner alkoholischen Lösung in die Base verwandelt, welche aus siedendem Alkohol in gelben Blättchen krystallisiert, die bei 285° schmelzen. Die Lösung in ganz verdünnter Natronlauge ist gelblichrot. Konzentrierte Schwefelsäure löst mit gelblichgrüner Farbe, welche auf Wasserzusatz

über braun nach rot geht. Die Analyse des bei 120° getrockneten Azins ergab die folgenden Zahlen:

$C_{16}H_{10}N_2O$ . Ber. C 78.04, H 4.06, N 11.38.

Gef. » 78.38, » 4.07, » 11.79.

Mülhausen i/Els., Chemieschule, 23. Februar 1908.

### 309. E. Berl und Watson Smith jun.: Über Cellulose-nitrate und Cellulose-acetonitrate.

(Eingegangen am 14. Mai 1908.)

Die Nitrierung von Cellulose ist bisher mit Salpetersäure, Salpeterschwefelsäure oder auch mit Salpetersäureanhydrid vorgenommen worden. Die erste Methode führt im besten Falle bei Anwendung von wasserfreier Salpetersäure zu 10-fach nitrierter Cellulose (bezogen auf das Molekül  $C_{24}H_{40}O_{20}$ ). Die Erklärung hierfür wird dahin zu geben sein, daß Salpetersäure, allein auf Cellulose einwirken gelassen, diese nicht nur nitriert, sondern auch oxydiert, wobei neben Zuckersäuren, Schleimsäure und Oxalsäure auch Produkte gebildet werden, welche Fehlingsche Lösung außerordentlich stark reduzieren. Die Einwirkung von Salpetersäure-Schwefelsäure-Wasser-Gemischen führt zu stabilen, höchstnitrierten Cellulosen mit einem Stickstoffgehalt von 13.50 %, entsprechend 11-fach nitrierten Cellulosen (bezogen auf  $C_{24}H_{40}O_{20}$ ). Der Grad der Nitrierung ist bei genügender Einwirkungszeit der Mischsäure auf die Cellulose eine Funktion der Zusammensetzung der Nitriersäure. Nach den Untersuchungen Saposchnikoffs<sup>1)</sup> ist die Zusammensetzung der entstehenden Salpetersäureester nicht vom absoluten Gehalt der Mischsäure an Salpetersäure abhängig, sondern wird im wesentlichen von dem Hydratationszustand dieser bestimmt. Die Hinzufügung von Schwefelsäure hat demnach den Zweck, die Verdünnung der Salpetersäure während der Nitrierung möglichst hintanzuhalten. Daneben scheint sie die Nitrierung durch Bildung von Schwefelsäureestern resp. gemischten Salpetersäure-Schwefelsäure-Estern zu erleichtern<sup>2)</sup> und den oxydativen Einfluß der Salpetersäure auf das organische Material zu verringern.

<sup>1)</sup> Ztschr. f. physikal. Chem. 49, 6 [1904]; 51, 5 [1905]; 52, 2 [1905]. Ztschr. f. d. ges. Schieß- und Sprengstoffwesen 1, 453 [1906]. Die Untersuchungen Saposchnikoffs sind neuerdings von Kullgreen (Ztschr. f. d. ges. Schieß- und Sprengstoffwesen 3, 146 [1908]) diskutiert worden.

<sup>2)</sup> Cross, Bevan und Jenks, diese Berichte 31, 2496 [1901].