

umkristallisiert bei 218—219° schmolzen. Zur Analyse wurde im Hochvakuum bei 170° sublimiert.

3,839 mg Subst. gaben 10,983 mg CO₂ und 3,744 mg H₂O

C₂₇H₄₅O₂N Ber. C 77,93 H 10,91% Gef. C 78,02 H 10,91%

Es liegt demnach sehr wahrscheinlich ein Solanidan-diol-(2,3) (VIIa oder b) vor.

Die Analysen wurden in unserer mikroanalytischen Abteilung von Herrn W. Manser durchgeführt.

Zusammenfassung.

Durch Einwirkung von 1 Mol Benzopersäure auf Solanidan und Δ^2 -Solaniden wurden die entsprechenden N-Oxyde hergestellt. Das Δ^2 -Solaniden gab mit einem Überschuss von Benzopersäure das 2,3-Oxido-solanidan-N-oxyd.

Die Versuche, die N-Oxyde in der Solanidin-Reihe in die Hydramine umzulagern, blieben erfolglos.

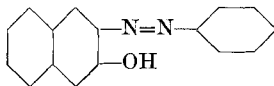
Organisch-chemisches Laboratorium
der Eidg. Technischen Hochschule, Zürich.

100. Zur Kenntnis des 2,3-Benzolazo-naphtols

von H. E. Fierz-David, L. Blangey und E. Merian¹⁾.

(26. VIII. 50.)

Seit langer Zeit diskutiert man die Frage, ob Oxyazoverbindungen als wahre Azokörper vorlägen oder als chinoide Hydrazonverbindungen²⁾. Heute nimmt man für die o-Oxyazoverbindungen an, dass die benzoide und die chinoide Form nur Grenzformen darstellen und dass zwischen dem Sauerstoff und dem Stickstoff eine Wasserstoffbrücke besteht. Einerseits ist diese Schreibweise ein Symbol für eine mittlere Gleichgewichtslage der Resonanzmöglichkeiten; denn es sind spezifische Reaktionen für die Hydroxyl- wie auch für die Carbonylgruppe bekannt. Andererseits sind im Spektrum dieser Verbindungen weder die charakteristische OH-Bande bei 1,42 cm⁻⁴ noch die NH-Bande bei 1,49 cm⁻⁴ zu finden³⁾. Um zu weiteren Einblicken in die Konstitution der Oxyazoverbindungen zu gelangen, wurde das bisher unbekannte 2,3-Benzolazo-naphtol



¹⁾ Die vorliegende Abhandlung stellt eine gekürzte Fassung der Dissertation von Ernst Merian, ETH. Zürich 1947, dar. Für Einzelheiten verweisen wir auf diese Arbeit.

²⁾ H. E. Fierz-David, L. Blangey & H. Streiff, Helv. **29**, 1718 (1946); H. E. Fierz-David, L. Blangey & H. Kaul, Helv. **29**, 1765 (1946).

³⁾ U. Liddel & O. R. Wulf, Am. Soc. **57**, 1464 (1935); **58**, 1991 (1936).

hergestellt und untersucht. Da beim Kuppeln von 2-Naphtol mit diazotiertem Anilin diese Verbindung auch nicht spurenweise zu erhalten ist, benötigt man zu ihrer Synthese ein bereits 2,3-substituiertes Naphtalin als Ausgangsprodukt.

Das 2,3-Naphtochinon, das sich zur Kondensation mit Phenylhydrazin eignen würde, ist bisher nicht bekannt und die Möglichkeit seiner Existenz wird von *L. F. Fieser*¹⁾ bestritten. Bei der Oxydation von 2,3-Dioxynaphtalin mit Silberoxyd in absolutem Äther erhielten wir quantitativ das unveränderte Dioxynaphtalin zurück. Die Oxydation mit Bleisuperoxyd führt zu einer nicht näher untersuchten Bleiverbindung, die sich in Benzol mit roter Farbe löst. Gibt man zu 2,3-Dioxynaphtalin in Eisessig die berechnete Menge Bleitetraacetat in Gegenwart von Natriumsulfat, so schlägt die Farbe des Lösungsmittels nach Grün um, und es scheidet sich eine grüne Bleiverbindung ab, die in Benzol und Alkohol mit gelber Farbe etwas löslich ist. Wir haben ferner versucht, das Bleisalz des 2,3-Dioxynaphtalins mit Jod in Chloroformlösung zu oxydieren. Man erhält nach der Aufarbeitung ein gelbliches, jodhaltiges Produkt, welches aus konzentrierter Schwefelsäure in gelben Nadeln mit violetter Oberflächenglanz kristallisiert. Die Verbindung reagiert in Alkohol nicht mit Phenylhydrazin, hingegen mit o-Phenylendiamin.

Die bekannte Methode von *P. Ruggli*²⁾, Nitroverbindungen mit aromatischen Aminen zu den entsprechenden Azoverbindungen zu kondensieren, liess sich ebenfalls nicht für unsere Zwecke verwerten. Wir fanden, dass die Umsetzung von Nitrosobenzol mit 2-Naphtylaminen nicht zu Azoverbindungen führt. Aus 2,3-Aminonaphtol entstand neben einem grünen, nicht näher untersuchten Körper ungefähr zu 50% Trinaphtdioxazin:

12,37 mg Subst. gaben 37,26 mg CO₂ und 4,13 mg H₂O

11,02 mg Subst. gaben 0,66 cm³ N₂ (19°, 731 mm)

C₃₀H₁₆O₂N₂ Ber. C 82,55 H 3,70 N 6,42%

Gef. „ 82,20 „ 3,74 „ 6,73%

Die Verbindung lässt sich durch Sublimation oberhalb 320° oder durch Umkristallisation aus Nitrobenzol reinigen. Sie kristallisiert in schönen rotvioletten Nadeln, die sich in konzentrierter Schwefelsäure mit kornblumenblauer Farbe lösen und daraus mit Wasser unverändert ausgefällt werden. Sie lösen sich in Benzol rot mit starker gelber Fluoreszenz, und die essigsaure Benzollösung wird von Zinkstaub zum farblosen Leukokörper reduziert, der sich an der Luft reoxydiert. Da bei der Reaktion ca. 25% 2,3-Aminonaphtol unverändert zurückgewonnen werden, handelt es sich beim grünen Nebenprodukt wahrscheinlich um eine Art Anilinschwarz. Das Nitrosobenzol wirkt bei dieser Reaktion nur oxydierend; denn 2,3-Aminonaphtol liess sich, wenigstens partiell, auch in schwach saurer, siedender Lösung durch Einleiten von Sauerstoff zum Trinaphtdioxazin oxydieren.

In diesem Zusammenhang stellten wir fest, dass sich diese Methode der Kondensation von aromatischen Aminen mit Nitroverbindungen nicht ohne weiteres von der Benzolchemie auf die Naphtalinchemie übertragen lässt. Darum ist es auch nicht verwunderlich, dass *P. Ruggli*³⁾ 2-Benzolazo-1-naphtylamin nicht mit Nitrosobenzol zum 1,2-Bisbenzolazo-naphtalin kondensieren konnte. Wir fanden, dass bei der Einwirkung von Nitrosobenzol auf 2-Naphtylamin keine Spur von 2-Benzolazo-naphtalin entsteht. Man erhält vielmehr als Hauptprodukt ein blauschwarzes Produkt (vermutlich ein höher molekulares Rosindulin), welches sich meergrün in konzentrierter Schwefelsäure löst. Versetzt man diese Lösung mit konzentrierter Salpetersäure, so schlägt die Farbe nach Rot um. Die Verbindung besitzt die Bruttoformel (C₁₀H₇N)_x; Nitrosobenzol wirkt also auch auf 2-Naphtylamin oxydierend ein.

18,26 mg Subst. gaben 57,02 mg CO₂ und 8,37 mg H₂O

3,223 mg Subst. gaben 0,287 cm³ N₂ (19°, 725 mm)

(C₁₀H₇N) Ber. C 85,08 H 5,00 N 9,92%

Gef. „ 85,22 „ 5,13 „ 9,93%

¹⁾ *L. F. Fieser*, *Am. Soc.* **52**, 5219 (1930).

²⁾ *P. Ruggli & Petitjean*, *Helv.* **21**, 720 (1938); *P. Ruggli & J. Rohner*, *Helv.* **25**, 1533 (1942).

³⁾ *P. Ruggli & A. Courtin*, *Helv.* **15**, 82 (1932).

Auch bei der Kondensation von Nitrosobenzol mit 2,6-Aminonaphtol entsteht ein blauschwarzes Rosindulin, das sich in konzentrierter Schwefelsäure mit meergrüner und in verdünnten Alkalien mit blauer Farbe löst. Die weinrote Eisessiglösung lässt sich mit Zinkstaub zu einer farblosen Leukoverbindung reduzieren, die sich an der Luft reoxydiert. Andererseits entsteht auch bei der Reaktion von 2-Nitrosonaphtalin mit Anilin in Eisessig keine Spur von 2-Benzolazo-naphtalin. Wir isolierten vielmehr ausser Acetanilid das 1,2:6,7-Dibenzophenazin vom Smp. 249° (goldgelbe Nadelchen aus Chloroform/Methanol mit dunkelvioletter Lösungsfarbe in Schwefelsäure).

Schliesslich gelang uns die Synthese des 2,3-Benzolazo-naphtols nach der Methode von A. Michaelis¹⁾, nachdem wir am Beispiel des 2-Naphtylamins zeigen konnten, dass die Umsetzung mit Thionylchlorid zum Thionylamin führt, welches in Benzol mit Phenylhydroxylamin zu 2-Benzolazo-naphtalin und 2-naphtylsulfaminsaurem Anilin reagiert. Während Michaelis hydroxylierte Amine nur dann mit Thionylchlorid zu den entsprechenden Thionylaminen umsetzen konnte, wenn der Wasserstoff der Hydroxylgruppe durch eine Alkylgruppe ersetzt war, gelang diese Reaktion im Falle des 2,3-Aminonaphtols ohne weiteres. Es ist dies ein neuer Beweis dafür, wie ganz anders sich diese o-Oxygruppe verhält, dass sie mit andern Worten auf die Substitutionsreaktionen in 3-Stellung überhaupt keinen Einfluss hat. Im weiteren haben wir auch 2-Methoxy-3-benzolazo-naphtalin hergestellt, und zwar sowohl durch Methylierung von 2,3-Benzolazonaphtol mit Methyljodid als auch aus 2,3-Methoxynaphtylamin über das 2,3-Methoxynaphtyl-thionylamin mit Phenylhydroxylamin.

Wie das 2,3-Aminonaphtol sich wesentlich von den entsprechenden 1,2- und 2,1-Derivaten unterscheidet, so ist auch das 2,3-Benzolazonaphtol von ganz anderer Art als das 1,2- und das 2,1-Benzolazonaphtol.

Lediglich die schlechte Löslichkeit in kalter verdünnter Natronlauge hat es mit den andern o-Oxyazoverbindungen gemeinsam, aber schon in heisser Lauge löst es sich schön rot. Beim Abkühlen scheidet sich das kristalline Natriumsalz wieder orangegelb aus. Während alle bekannten Benzolazo-naphtole in Kristallform tiefrot sind und Acetatseide orange anfärben, ist die Farbnuance des 2,3-Benzolazo-naphtols nicht von derjenigen des 2-Benzolazo-naphtalins zu unterscheiden. Die Kristalle sind schwach orange und die Ausfärbung auf Acetatseide ist goldgelb. Auf Wolle zieht der Farbstoff aus angesäuerter alkoholischer Lösung im Gegensatz zu den andern Oxyazo-naphtolen überhaupt nicht. Sie wird nur leicht gelb angeschmutzt.

Vergleicht man nun in Figur 1 die Absorptionskurven²⁾ von einigen Azoverbindungen, so fällt die grosse Ähnlichkeit von 2,3-Benzolazo-naphtol mit 2-Benzolazo-naphtalin auf. Sowohl im sichtbaren wie im ultraviolettten Spektrum sind nur geringe Parallelverschiebungen zu vermerken, während die andern Kurven ganz anders verlaufen.

¹⁾ A. Michaelis, A. **274**, 255 (1893); B. **31**, 994 (1898).

²⁾ Die UV.-Absorptionsspektren wurden in der mikroanalytischen Abteilung des organisch-chemischen Laboratoriums der ETH. unter Leitung von W. Manser bestimmt. Die Kurven (4) und (5) in Fig. 1 und (3a) und (3b) in Fig. 2 wurden entsprechend den Angaben von R. Kuhn & F. Bär, A. **516**, 143 (1935) parallel umgezeichnet.

Dies bestätigt neuerdings die theoretische Betrachtung von *L. F. Fieser*¹⁾, nach der es sich bei den 2,3-Derivaten des Naphtalins lediglich um orthosubstituierte Naphtole handelt, die keine Chinonform bilden können. Die Hydroxylgruppe wirkt somit nicht mehr als Auxochrom im Sinne von *O. N. Witt*²⁾, das heisst ein Oszillieren zwischen aromatischem und chinoidem Zustand, wie es *A. von Baeyer*³⁾ annahm, ist verunmöglicht.

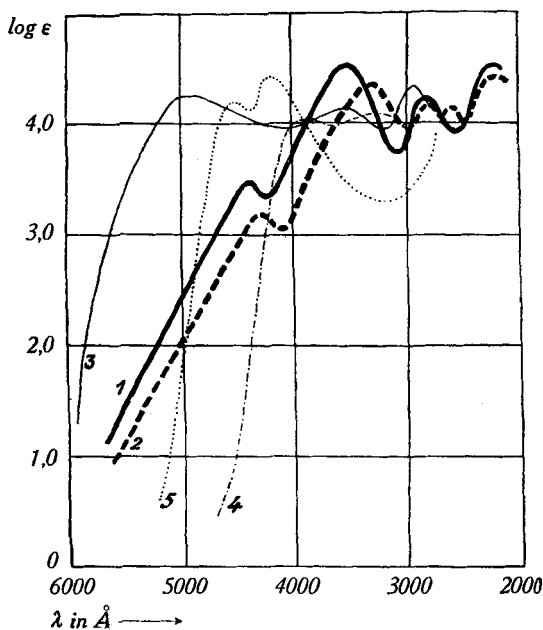


Fig. 1.

Absorptionskurven von 2-Benzolazo-naphthol-(3) (Kurve 1), von 2-Benzolazo-naphthalin (2), von 2-Benzolazo-naphthol-(1) (3), von o-Oxyazo-benzol (4) und von 1-Benzolazo-naphthol-(4) (5) in Alkohol.

Vergleicht man nun in Figur 2 die Absorptionsspektren einiger Benzolazo-naphthole in alkoholischer Lösung mit jenen derselben Verbindungen in alkalisch-alkoholischer Lösung⁴⁾, so fällt auf, dass sich 2,3-Benzolazo-naphthol wie ein wahrer Oxyazokörper verhält. Er wird ionisiert und es tritt intensive Rotfärbung ein. Die Farbvertiefung dürfte aber nur auf der Dissoziation zu Farbanion und Natriumion beruhen und nicht auf der Resonanzmöglichkeit zwischen der Pheno-

¹⁾ Loc. cit.

²⁾ *O. N. Witt*, B. **9**, 522 (1876); **21**, 321 (1888).

³⁾ *A. von Baeyer*, A. **354**, 152 (1907).

⁴⁾ Wir benutzten eine Lösung, die in 25 cm³ Alkohol 1/40 Millimol Substanz und 1 cm³ 0,1-n. Natronlauge enthielt.

lat- und der Azeniatform im Farbanion, wie es für das 1,4-Benzolazo-naphtol angenommen wird¹⁾. Im ultravioletten Spektrum fallen die Absorptionskurven von 2,3-Benzolazo-naphtol in alkoholischer und in alkalisch-alkoholischer Lösung völlig zusammen. Interessant ist es zu vermerken, dass alle Benzolazo-naphtole in alkalisch-alkoholischer Lösung ihr Absorptionsmaximum bei ca. 4900 Å haben, unabhängig von ihrer Konstitution. Für 2,1-Benzolazo-naphtol fällt dieses Maximum auch mit dem der alkoholischen Lösung zusammen.

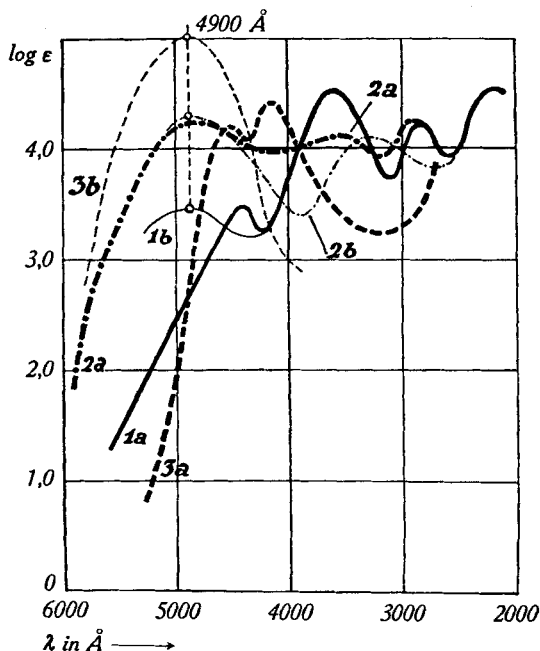


Fig. 2.

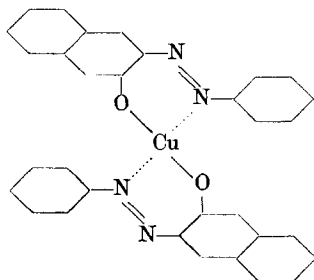
Absorptionskurven von 2-Benzolazo-naphtol-(3) (Kurve 1a), von 2-Benzolazo-naphtol-(1) (2a) und von 1-Benzolazo-naphtol-(4) (3a) in Alkohol und von 2-Benzolazo-naphtol-(3) (1b), von 2-Benzolazo-naphtol-(1) (2b) und von 1-Benzolazo-naphtol-(4) (3b) in alkoholischer NaOH.

Im Gegensatz zum 1,4-Benzolazo-naphtol ist die alkoholische Lösung gegen Säuren unempfindlich.

Wenn sich nun auch 2,3-Benzolazo-naphtol durchwegs als reiner Oxyazokörper verhält, so erinnert es in einer Beziehung doch an die Struktur der o-Oxyazoverbindungen. Es bildet nämlich mit Kupfer-

¹⁾ F. Arndt & B. Eistert, B. **71**, 2040 (1938); B. Eistert, Z. angew. Ch. **49**, 33 (1936); C. R. Bury, Am. Soc. **57**, 2116 (1935).

acetat in 50-proz. Alkohol einen toluollöslichen Kupferkomplex von der Formel:



Nach *Eistert*¹⁾ liefern komplexbildende Metalle mit mesomeren Anionen Deformationskomplexe, in welche das Metallatom in Scherenform („chelation“) zu denjenigen beiden Atomen des organischen Restes steht, die in den Grenzformeln der Anionmesomerie als Träger der Anionladung auftreten. Da in unserem Fall keine Anionmesomerie vorliegen kann, sind wir der Ansicht, dass die Bindung vom Kupferatom zum Stickstoff nicht einer Grenzlage, sondern mehr einer Nebenvalenz gleichkommt, die vielleicht auf elektrostatischer Anziehung beruht. Damit gelangen wir zur dargestellten Formulierung, die übrigens der heute für die o,o'-Dioxy-azokörper und deren Chromkomplexe gebräuchlichen Strukturformel durchaus analog ist²⁾. Es ergibt sich somit, dass die Chelatstruktur der Metallkomplexe von 1,2- und 2,1-Benzolazo-naphtol keinen Beweis für die Formulierung dieser Verbindungen als Zwischenform mit einer Wasserstoffbrücke zwischen der benzoiden und der chinoiden Form darstellt.

Experimenteller Teil.

2-Benzolazo-naphtalin. 50 g 2-Naphtylamin wurden in 500 cm³ Benzol gelöst und mit der äquimolaren Menge von Thionylchlorid (25 cm³) zwei Stunden am Rückflusskühler gekocht. Der zuerst entstehende hellgelbe Niederschlag ging dabei zum Teil wieder in Lösung. Man filtrierte von einem schwarzen Rückstand durch eine Glasfilternutsche und dampfte die tiefgelbe Lösung am Vakuum ein. Der gelbbraune Rückstand war kristallin, Smp. 48°. Ausbeute 39,7 g (86% der Theorie). Nach Umkristallisieren aus absolutem Äther und Petroläther vom Sdp. 30–50° durch Abkühlen auf –10° schmolzen die gelben Nadeln des 2-Thionylnaphtylamins bei 53°.

9,4 g 2-Thionylnaphtylamin ($\frac{1}{20}$ Mol) in 50 cm³ Benzol wurden mit 10,9 g Phenylhydroxylamin ($\frac{1}{10}$ Mol) in 250 cm³ Benzol vermischt. Unter leichter Erwärmung bildete sich sofort ein gelber Niederschlag von 12 g 2-naphtylsulfaminsaurem Anilin, während sich die Lösung dunkelrot färbte. Sie wurde durch Filtration abgetrennt, mit Natriumsulfat getrocknet, durch Tonerde filtriert und eingedampft. Der Rückstand wurde dreimal aus 70-proz. Alkohol umkristallisiert. Die Ausbeute an 2-Benzolazo-naphtalin, welches

¹⁾ B. Eistert, Tautomerie und Mesomerie, Stuttgart 1938.

²⁾ J. B. Speakman, F. N. Rowe & E. Race, J. Soc. Dyers Col. **62**, 372 (1946); H. D. K. Drew & R. E. Fairbairn, Soc. **1939**, 823.

nun in Form von gelborangen, blättrigen Nadeln vom Smp. 84° vorlag, betrug 5,4 g oder 93% der Theorie¹⁾.

17,30 mg Subst. gaben 52,50 mg CO₂ und 8,37 mg H₂O

16,89 mg Subst. gaben 1,85 cm³ N₂ (22°, 715 mm)

C₁₆H₁₂N₂ Ber. C 82,73 H 5,21 N 12,06%

Gef. „ 82,82 „ 5,25 „ 11,92%

2,3-Benzolazo-naphtol. 8 g 2,3-Aminonaphtol (1/20 Mol) vom Smp. 225° in 100 cm³ Benzol wurden mit 6 g Thionylchlorid drei Stunden unter Rückfluss gekocht. Nach dem Erkalten filtrierte man durch eine Glasfilternutsche. Durch Eindampfen der rotbraunen Lösung erhielt man 4 g (39% Ausbeute) Oxy-thionylnaphtylamin als oliv-braunen Rückstand.

Das rohe Oxy-thionylnaphtylamin wurde mit 4,3 g Phenylhydroxylamin in 150 cm³ Benzol umgesetzt. Nach dem Filtrieren vom schwarzbraunen Rückstand wurde mit Natriumsulfat getrocknet und durch Tonerde filtriert. Die orangerote Lösung ergab eingedampft gelborange Nadeln. In Wasser unlöslich, lösten sie sich in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln gelborange, in kochender verdünnter Natronlauge schön rot und in konzentrierter Schwefelsäure rubinrot. Durch Zusatz von Natronlauge zur fast gelben Lösung in Alkohol trat Farbumschlag nach Rot ein. Das feste Natriumsalz war aber wieder gelb. Durch Umkristallisation aus Alkohol erhielt man 2,2 g (91% der Theorie) 2,3-Benzolazo-naphtol vom Smp. 173°.

17,84 mg Subst. gaben 50,67 mg CO₂ und 7,92 mg H₂O

18,99 mg Subst. gaben 1,97 cm³ N₂ (23°, 722 mm)

C₁₆H₁₂ON₂ Ber. C 77,40 H 4,87 N 11,28%

Gef. „ 77,51 „ 4,97 „ 11,37%

Kupferkomplex des 2,3-Benzolazo-naphtols. 37,2 mg (15 mMol) 2,3-Benzolazonaphtol in 5 cm³ Alkohol wurden mit 15 mg Kupferacetat in 2 cm³ 50-proz. Alkohol versetzt. Es fiel sofort ein rotbrauner Komplex aus, der sich aus Toluol umkristallisieren liess. Die Lösung in Toluol war tiefrot. Die rotbraunen Prismen schmolzen nicht bis 300°.

3,562 mg Subst. gaben 8,879 mg CO₂ und 1,342 mg H₂O

3,314 mg Subst. gaben 0,294 cm³ N₂ (24°, 726 mm)

3,562 mg Subst. gaben 0,534 mg Rückstand

C₃₂H₂₂O₂N₄Cu Ber. C 68,8 H 4,0 N 10,0 CuO 0,510 mg

Gef. „ 68,0 „ 4,2 „ 9,7 „ 0,534 mg

2,3-Benzolazo-naphtolmethyläther. Die Lösung von 12,5 mg (0,544 mMol) Natrium in 2,5 cm³ absolutem Alkohol wurde mit 135 mg (0,544 mMol) 2,3-Benzolazonaphtol, dann mit 100 mg (0,7 mMol) Methyljodid in 1 cm³ absolutem Alkohol versetzt und bis zum Verschwinden der alkalischen Reaktion auf dem Wasserbad gekocht. Nach dem Eindampfen des Alkohols auf 1 cm³ wurde mit Wasser ausgefällt und der Rückstand in Benzol der chromatographischen Reinigung an Aluminiumoxyd unterworfen. Ausbeute an reinem 2,3-Benzolazo-naphtolmethyläther 138 mg (97% der Theorie) gelborange Nadeln, die sich nicht mehr in heisser Natronlauge lösten (Smp. 127,6°). Ihre farbigen Lösungen unterscheiden sich in der Farbnuance in keiner Weise von den entsprechenden Lösungen des 2,3-Benzolazo-naphtols, was die Ansicht bestätigt, dass dieses in der reinen Oxyazoform vorliegt.

19,36 mg Subst. gaben 55,40 mg CO₂ und 8,86 mg H₂O

20,75 mg Subst. gaben 2,04 cm³ N₂ (24°, 727 mm)

C₁₇H₁₄N₂O Ber. C 77,91 H 5,32 N 10,69%

Gef. „ 78,10 „ 5,12 „ 10,81%

¹⁾ Das von uns erhaltene 2-Benzolazo-naphtalin stimmt in seinen Eigenschaften mit jenem von H. T. Bucherer, J. pr. [2] 132, 244 (1931), gefundenen überein. Die Angabe von Pascal & Normand, Bl. [4], 13, 883 (1913), konnte nicht bestätigt werden; das dort beschriebene Produkt besitzt andere Eigenschaften. Über 2-Benzolazo-naphtalin siehe auch M. Martynoff, C. r. 223, 747 (1946).

3,46 g ($1/50$ Mol) 2,3-Methoxynaphtylamin in 50 cm³ Benzol wurden mit 2,4 g Thionylchlorid 3 Stunden unter Rückfluss gekocht. Hierauf wurde von einem olivschwarzen Rückstand durch eine Glasfilternutsche getrennt und die Lösung am Vakuum eingedampft. Der Rückstand wurde mit 4,4 g ($1/25$ Mol) Phenylhydroxylamin in 100 cm³ Benzol geschüttelt. Die Lösung wurde alsdann von einem braunen Rückstand filtriert und an Aluminiumoxyd chromatographiert. Auf diese Weise liessen sich 1,97 g reiner 2,3-Benzolazonaphtol-methyläther gewinnen, der sich durch Smp. und Misch-Smp. als identisch erwies mit dem durch Methylierung von 2,3-Benzolazo-naphtol erhaltenen Produkt. Ausbeute 81% bezogen auf Methoxynaphtylamin.

Zusammenfassung.

2,3-Aminonaphtol lässt sich mit Thionylechlorid in das 2,3-Oxythionynaphtylamin überführen, welches mit Phenylhydroxylamin durch Disproportionierung in 2,3-Benzolazo-naphtol und 2,3-oxynaphtylsulfaminsäures Anilin übergeht. 2,3-Benzolazo-naphtol ist im Gegensatz zu den bekannten Benzolazo-naphtolen orangegelb. Trotzdem die Substanz einen Kupferkomplex bilden kann, handelt es sich lediglich um ein orthosubstituiertes Benzolazo-naphtalin, das keine Hydrazonform bilden kann. Die Hydroxylgruppe wirkt also nicht mehr als Auxochrom im Sinne von *O. Witt*. Die Existenz von Metallkomplexen stellt keinen Beweis für die Formulierung von Benzolazonaphtolen mit einer Wasserstoffbrücke dar. Die Bindung vom Kupferatom zum Stickstoffatom kommt somit nicht einer Grenzlage einer Anionmesomerie gleich, sondern eher einer Nebenvalenz.

Techn.-chem. Laboratorium
der Eidg. Techn. Hochschule, Zürich.

101. Über den Mechanismus der sauren Decarboxylierung von Hexuronsäuren¹⁾

von G. Huber und H. Deuel.

(6. III. 1951.)

1892 bemerkten *Günther, de Chalmot & Tollens*²⁾, dass Glucuronsäure-lacton beim Kochen in 12-proz. Salzsäure CO₂ abspaltet.

Diese Reaktion wurde erstmals von *Lefèvre & Tollens*³⁾ zur quantitativen Analyse verwendet, da ein Mol Hexuronsäure ein Mol CO₂ liefert. Nach *Ehrlich & Schubert*⁴⁾ spaltet Pektin beim Kochen in 12-proz. Salzsäure in 8 Stunden 24,91% CO₂ ab; d. h. die theoretische Ausbeute von 25% wird nahezu erreicht. — *McCready, Swenson & Maclay*⁵⁾

¹⁾ Vgl. G. Huber, Diss. ETH., Zürich 1951.

²⁾ A. Günther, G. de Chalmot & B. Tollens, B. **25**, 2569 (1892).

³⁾ K. U. Lefèvre & B. Tollens, B. **40**, 4513 (1907).

⁴⁾ F. Ehrlich & F. Schubert, B. **62**, 1974 (1929).

⁵⁾ R. M. McCready, H. A. Swenson & W. D. Maclay, Ind. Eng. Chem. Anal. Ed. **18**, 290 (1946).