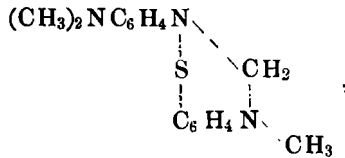
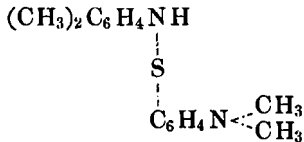


zu erzeugen, die dann durch Eisenchlorid unter Verlust von zwei Atomen Wasserstoff in Methylenblau übergeht, das ich mir vorläufig so denke:



das Methylenweiss halte ich vor der Hand für:



Nach meinen bisherigen Beobachtungen erachte ich es für unwahrscheinlich, dass in dem Methylenblau der Schwefel zwischen zwei Stickstoffatome eingefügt ist, wie es Möhlau annimmt.

Frankfurt a./M., den 26. November 1883.

507. C. Liebermann: Zur Constitution der Azonaphtol-farbstoffe.

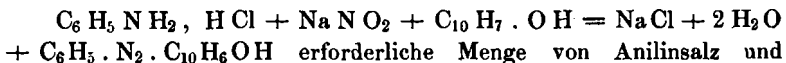
[Vorgetragen in der Sitzung vom 12. November vom Verfasser.]

(Eingegangen am 1. Dezember.)

Ganz allgemein nimmt man an, dass die beiden parallelen Reihen von Azoverbindungen, welche α -Naphtol einer- und β -Naphtol andererseits mit den verschiedenen Diazoverbindungen eingeht, bis auf den Unterschied in der Stellung des Naphtolhydroxyls dieselbe Constitution besitzen.

Eine von Hrn. Dr. S. Pfaff gemachte Beobachtung, welche mir derselbe jüngst, mit dem Anheingeben sie weiter zu verfolgen, mittheilte, führt mich indessen zu einer gerade entgegengesetzten Ansicht.

Wenn man nach Hrn. Dr. Pfaff zu einem dünnen Brei von α -Naphtol, wie man ihn durch exacte Ausfällung einer verdünnten Naphtolalkalilösung mit der äquivalenten Säuremenge erhält, die nach der Gleichung:



Natriumnitrit setzt¹⁾, so tritt vom Beginn des Zusatzes des letzteren Reagens die Farbstoffbildung ein. Wird aber unter genau gleichen Bedingungen β -Naphthol angewendet, so bleibt die Mischung auch nach dem Zusatz von Natriumnitrit so gut wie farblos. Setzt man hierauf reichlich Alkali zu der Mischung, so bildet sich auch hier ein sehr schöner Farbstoff. In ähnlicher Weise wie das Anilin verhalten sich auch andere aromatische Basen den Naphtolen gegenüber. Hieraus ergibt sich zunächst eine Verschiedenheit in der Azotirungsfähigkeit des α -Naphthols von seinem β -Isomeren, welche bislang, trotzdem mehrere hierher gehörige Verbindungen bekannt sind, der Beachtung entgangen ist. Der letztere Umstand erklärt sich daraus, dass man die Azofarbstoffe bekanntlich meist anders, nämlich so darstellt, dass das Diazotirungsgemisch der alkalischen Lösung des phenolartigen Körpers zugefügt wird, wo in Folge des überschüssig vorhandenen Alkalis die Farbstoffbildung nach Obigem auch beim β -Naphthol sofort eintreten muss. Selbstverständlich kann man auch den letzteren Weg zum Zweck der Darstellung der hier in Betracht kommenden Farbstoffe benutzen.

Viel hervorragender als die Bildungsverschiedenheit der beiden Isomeren ist aber der gleichfalls von Hrn. Pfaff beobachtete Unterschied im Verhalten des Farbstoffs aus α - und des aus β -Naphthol. Während nämlich der erstere, wie dies die für ihn zu erwartende Constitution $C_6H_5 \cdot N_2 \cdot C_{10}H_6 \cdot OH$ erheischt, mit grösster Leichtigkeit in kaltem, verdünntem Alkali löslich ist, wird die β -Verbindung selbst von stärkerem Alkali in der Kälte gar nicht und beim Erhitzen nur in sehr geringer Menge gelöst, um alsdann beim Erkalten dieser Lösung unverändert wieder auszufallen. Falls beide Farbstoffe dieselbe Zusammensetzung haben, wird demnach für die β -Verbindung eine andere Constitution angenommen werden müssen, welche ihre Alkaliunlöslichkeit erklärt.

Davon, dass hier eine Gruppenreaction vorliegt, habe ich mich durch Variiren des Diazobestandtheils überzeugt. Cumidin und β -Naphthylamin an Stelle des Anilins angewendet, geben in gleicher Weise einen in Alkali löslichen α - und einen alkaliunlöslichen β -Naphtholfarbstoff. Die β -Farbstoffe unterscheiden sich ferner durch ihre Kry-

¹⁾ Zweckmässig wird 1 Molekül (144 g) Naphthol und 1 Molekül Natron in 10—15 L Wasser gelöst und unter fortwährendem Rühren durch Zusatz von Salzsäure das Naphthol feinflockig ausgefällt, bis die Flüssigkeit neutral reagirt. Darauf wird die ziemlich concentrirte Lösung von 1 Molekül (129 g) salzsaurem Anilin zugesetzt, mit Eis gekühlt und nun die 20procentige Lösung von 1 Molekül (70 g) Natriumnitrit zugefügt. Die Mischung muss dann zur Vollendung der Reaction noch $\frac{1}{4}$ — $\frac{1}{2}$ Stunde gerührt werden.

stallisationsfähigkeit, ihre schwerere Löslichkeit und den meist niedrigeren Schmelzpunkt von den entsprechenden α -Verbindungen.

Benzolazo- α -naphthol, $C_6H_5-N=N-C_{10}H_6-OH(\alpha)$. Die in oben angegebener Weise dargestellte Verbindung ist bereits auf anderem Wege von Typke ¹⁾, aber wie es scheint nur in unreinem Zustand erhalten worden. Nach ihm sollen zwei isomere, bei resp. 166 und 175° schmelzende Verbindungen entstehen, die er jedoch nicht genauer getrennt hat und als »scheinbar amorphe, aber aus mikroskopischen Krystallen bestehende Pulver« beschreibt. Ich konnte den Haupttheil der Verbindung durch 2—3maliges Umkrystallisiren aus Alkohol leicht in schönen, stahlblauen Nadeln erhalten, welche ziemlich scharf bei 193° schmolzen, obwohl sie sich gleichzeitig unter stürmischer Gasentwicklung zersetzten. In concentrirter Schwefelsäure sind sie mit violblauer Farbe löslich. Ihre Stickstoffbestimmung gab die der erwarteten Zusammensetzung entsprechende Zahl:

	Gefunden	Ber. für $C_{16}H_{12}N_2O$
N	11.60	11.30 pCt.

Die Existenz einer isomeren Verbindung in den Mutterlaugen habe ich bisher noch nicht mit Sicherheit festgestellt, jedenfalls ist sie nur in kleiner Menge vorhanden.

Benzolazo- β -naphthol, $C_{16}H_{12}N_2O$. Diese ausgezeichnet schön krystallisirende Verbindung erhält man aus siedendem Alkohol beim schnellen Erkalten desselben in rothgoldig glänzenden, langgestreckten Blättchen, beim langsamen in dunkelkantharidenglänzenden, langen Nadeln. In concentrirter Schwefelsäure löst sie sich mit fuchsinrother Farbe. Auch in Aether, Benzol, Ligroin und Schwefelkohlenstoff ist sie löslich. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 134°. Ihre Analyse entspricht gleichfalls der Formel $C_{16}H_{12}N_2O$.

	Gefunden	Berechnet
C	77.93	77.42 pCt.
H	5.03	4.84 »
N	11.16	11.29 »

In wässrigem Alkali ist die Verbindung unlöslich ²⁾. Von Natriumalkoholat wird sie sofort in der Kälte reichlich gelöst, durch Wasser aber wieder vollkommen unverändert, und nicht etwa als Kalisalz gefällt. Dagegen hat sie bis zu einem gewissen Grade einen schwach basischen Charakter, insofern sie sich in starker Salzsäure (sp ecificisches

¹⁾ Diese Berichte X, 1580.

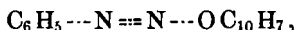
²⁾ Wallach und Fischer (diese Berichte XV, S. 2814) haben bereits namentlich bei den Disazoverbindungen des Resorcins beobachtet, dass gleichzeitig zwei Isomere entstehen, von denen das eine alkalilöslich, das andere alkalionlöslich ist. Die bei der Behandlung mit Alkali unlöslich gebliebenen Verbindungen erklären sie sehr bestimmt für unlösliche Alkalisalze ohne in-

Gewicht 1.19) und in Bromwasserstoffsäure (spezifisches Gewicht 1.49) schon in der Kälte in einiger Menge mit rother Farbe auflöst. Beim Erwärmen mit diesen Säuren löst sich die Verbindung noch stärker und scheidet sich bald darauf in kantharidengrünen Krystallnadeln ab, welche wohl ein sehr loses salzsaures Salz sind, insofern sie, auf Porzellan abgesaugt, durch Verlust der Salzsäure allmählich wieder die rothe Farbe annehmen.

Das Benzolazo- α -naphtol löst sich unter den gleichen Bedingungen nur äusserst wenig in denselben Säuren auf.

Ich habe deshalb versucht, die Menge Salzsäuregas festzustellen, welche gleiche Mengen beider Verbindungen binden. Ohne hier auf die Ausführung des Versuchs einzugehen, erwähne ich nur, dass die α -Verbindung dabei 13.2 pCt., die β -Verbindung 27.7 pCt. Salzsäuregas absorbirte. 1 Molekül Salzsäure erfordert 14.7 pCt., 2 Moleküle 29.4 pCt. Salzsäure.

Die Alkaliunlöslichkeit der β -Verbindung könnte vielleicht zunächst zu der Ansicht führen, dass sie als Benzoldiazooxynaphtalin,



aufzufassen sei. Dem widerspricht aber durchaus ihre Beständigkeit, welche so gross ist, dass sich die Verbindung bei einiger Vorsicht in kleinen Mengen unersetzt sublimiren und destilliren lässt.

Darüber, dass auch in ihr der Diazobenzolrest in der gewöhnlichen Weise der Azoverbindungen in den Naphtolkern eingreift, lässt die von mir ausgeführte Reduction mit Zinnchlorür keinen Zweifel.

Der Verlauf der Reaction, die genau nach den von mir bei der analogen Reduction des Naphtolorange gemachten Angaben¹⁾ ausgeführt wurde, war dem dort angegebenen ganz ähnlich. Das Filtrat vom Schwefelzinn, durch lebhaftes Einkochen im Schwefelwasserstoffstrom auf ein kleines Volum gebracht, scheidet beim Erkalten reichlich Krystalle von salzsaurem Amido- β -naphtol ab, während das leichter lösliche salzsaure Anilin in Lösung bleibt. Einmaliges Umkrystallisiren aus siedendem Wasser genügt, das erstere Salz völlig rein zu erhalten. Aus ihm wurde die Base dargestellt, und an ihrer Schwerlöslichkeit und Fluorescenz als identisch mit dem aus β -Naphtolorange entstehenden α -Amido- β naphtol erkannt. Ihre Analyse lieferte zwar

dessen diese Auffassung analytisch näher zu belegen. Sollte sie sich bestätigen, so wären diese Verbindungen insofern von den Azo- β -naphtolen verschieden. Eine Erklärung für die auffallende Alkaliunlöslichkeit haben Wallach und Fischer nicht gegeben. Wahrscheinlich gehören ihre Verbindungen in dieselbe Kategorie wie die Azo- β -naphtole d. h. verdanken ihre Alkaliunlöslichkeit der Stellung, welche die Azogruppe gegenüber dem Hydroxyl besetzt hat.

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 211, 53.

entsprechend der ungemein leichten Oxydirbarkeit der Base keine vollkommen scharfen, aber zur Formel genügend stimmende Zahlen.

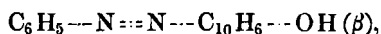
Von allen Erkennungsmitteln des α -Amido- β -naphtols ist aber seine Umwandlung in β -Naphtochinon nach der Vorschrift von Stenhouse und Groves das sicherste, weil sich die Umwandlung fast quantitativ vollzieht und das β -Naphtochinon selbst und in seinen Derivaten sehr charakteristische Eigenschaften besitzt. Die Bildung desselben war auch in diesem Falle sehr reichlich. Das β -Naphtochinon wurde noch durch seine Nitroverbindung, durch den Uebergang in Dinaphtylchinhydrin und Dinaphtylhydrochinon, und schliesslich durch eine Stickstoffbestimmung im Naphtochinonanilid

	Gefunden	Berechnet
N	5.34	5.62 pCt.

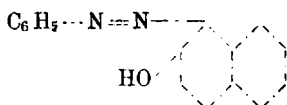
festgestellt.

In Gemeinschaft mit Nietzki und Jacobson habe ich früher allgemein gezeigt, dass die im Diazothheil sulfurirten Azo- β -naphtol-farbstoffe bei der Spaltung α -Amido- β -naphtol geben und deshalb sehr brauchbar zur Gewinnung von β -Naphtochinon sind. Das Benzolazo- β -naphtol ist also diesen Farbstoffen analog gebaut; wegen der leichten Zugänglichkeit der Componenten bildet es unstreitig das vorzüglichste Material zur Herstellung grosser Mengen β -Naphtochinone.

Diese Spaltung des Benzolazo- β -naphtols erweist den Eingriff des Diazobenzolrestes in den Naphtalinkern, und zwar in der Orthostellung zum Hydroxyl, und scheint demnach nur die jener des α -Farbstoffes analoge Formel:



oder ausführlicher:



zuzulassen, welche die Alkaliunlöslichkeit der Verbindung nicht erklärt.

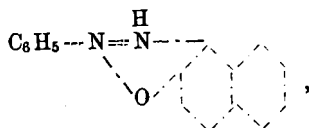
Die Sachlage gewinnt indessen ein anderes Aussehen, sobald man sich erinnert, dass, wie Jacobson und ich und später Worms¹⁾ und Böttcher²⁾ in meinem Laboratorium gezeigt haben, gerade diese Orthostellung die in ihr befindlichen Substituenten zur gegenseitigen Einwirkung, speciell zur Bildung von Anhydroverbindungen, sehr geneigt macht.

Das Verhalten der nicht sulfurirten Azo- β -naphtole wird nun leicht verständlich, sobald man eine gegenseitige Einwirkung des

¹⁾ Inauguraldissertation, Leipzig 1883.

²⁾ Diese Berichte XVI, 1933.

Hydroxyls gegen die in Orthostellung befindliche Azogruppe annimmt, wie sie folgendes Schema andeutet:



welches die Alkaliunlöslichkeit sofort erklärt. Diese Constitution würde auch die niedrigeren Schmelzpunkte der β -Verbindungen erklären. Zu ihrer endgültigen Feststellung werde ich es mir angelegen sein lassen, weitere Beweise zu sammeln.

Es erscheint hiernach nicht unwahrscheinlich, dass auch die sehr zahlreich in technischer Verwendung befindlichen sulfurirten Azo- β -naphtolfarbstoffe eine gleiche Constitutionsverschiedenheit von ihren α -Isomeren besitzen; vielleicht beruhen gerade hierauf die für die Technik so bedeutungsvollen Vorzüge der β -Verbindungen bezüglich des Farbentons und der Echtheit. Bei den sulfurirten Verbindungen musste der auffallende Unterschied der Alkaliunlöslichkeit wegen der gleichzeitigen Anwesenheit der Sulfurylgruppe der Beobachtung entgehen, und das specielle Studium der Salze dieser Verbindungen, welches den Unterschied vielleicht hervortreten lassen würde, ist bei der Schnelligkeit, mit der von wissenschaftlicher wie technischer Seite viele Hunderte dieser Verbindungen in kürzester Zeit dargestellt worden sind, hierfür zu sehr zurück, und zudem, wie ich mich schon selbst zu überzeugen Gelegenheit hatte, nicht immer, zumal was die basischen Salze anbetrifft, ganz leicht. Beim α -Naphtolorange erkennt man an den Farbenübergängen und Löslichkeitsverhältnissen mit Leichtigkeit die Bildung zweier Salzreihen; viel deutlicher als am β -Naphtolorange, aber auch bei diesem scheinen sie noch vorhanden zu sein.

Ein dem β -Naphtol vergleichbares Analogon bezüglich der Stellung des Hydroxyls ist das Anthrol, da ihm die durch das Schema



ausgedrückte Constitution zukommt. Die Azoverbindungen, welche Anthrol mit Diazobenzol und Diazokumidin eingeht, sind gleichfalls in kaltem Alkali unlöslich. Ich hatte diese Thatsache schon früher beobachtet, sie aber bisher darauf zurückführen zu müssen geglaubt, dass das einzige vorhandene Hydroxyl zur Löslichmachung des sehr grossen Atomcomplexes hier nicht mehr ausreichte.

Die oben erwähnte, schwierigere Bildung der β -Naphtolazofarbstoffe erklärt sich wohl daraus, dass der Diazorest im β -Naphtol keine ihm

hauptsächlich zusagende Parastellung offen vorfindet und daher in die Orthostellung zu treten gezwungen ist.

Der Diazorest verhält sich übrigens bezüglich des Aufsuchens von Stellungen anderen sauren Substituenten ganz ähnlich ¹⁾. Er tritt keineswegs, wie vielfach behauptet wird, immer nur in die Parastellung. Beim β -Naphthol tritt er, wie andere Substituenten auch, in die Orthostellung.

Nach einigen Vorversuchen ist es mir sehr wahrscheinlich, dass sich bei vielen Azoverbindungen neben den Hauptprodukten Isomere in kleinerer Menge bilden, die sich auch oft durch Kali trennen zu lassen scheinen, und in denen dann wohl vom Diazorest eine andere als die Parastellung besetzt wird. Die Versuche von Mazzara über die Azoverbindungen des *p*-Kressols bin ich zu wiederholen eben im Begriff. Dass bei besetzter Parastellung der Diazorest eine andere Stellung aufsucht, beweisen die Disazoverbindungen. Aber auch im Besetzen einer freien Parastellung wird der Diazorest behindert oder gefördert werden müssen durch die übrigen Substituenten, die sich in dem phenolartigen Körper befinden, in den er eintreten soll, und durch die Stellungen, welche sie gegenüber der zu besetzenden Parastellung einnehmen. Aus diesem Gesichtspunkte werden die neueren in der Technik gemachten Erfahrungen verständlich, wonach man mittelst Diazolösungen aus einem Gemisch verschiedener phenolartiger Körper einen derselben nach dem andern als Azoverbindung ausfällen, und auf diese Art selbst Isomere von einander trennen kann. Hervorragendes Interesse verdienen in dieser Hinsicht auch die Versuche von S. Pfaff und von Bayer & Co., wonach auch der diazotirte Körper eine wesentliche Rolle und zwar derart spielt, dass er (z. B. Diazoxylol) den einen phenolartigen Körper (z. B. die eine Naphtholmonosulfosäure) fällt, den andern (z. B. die isomere Säure) aber nicht mehr, obwohl letztere durch eine andere Diazosubstanz noch als Azofarbstoff gefällt werden kann, also die erforderliche Substitutionsstelle noch offen ist. Hiernach üben daher offenbar selbst noch die Substituenten des Diazorestes bezüglich des Aufsuchens und der Leichtigkeit des Besetzens der Stellungen einen Einfluss aus.

¹⁾ Dass sich complicirte Substituenten hierin ganz wie einfache verhalten, zeigen zahlreiche neuere Arbeiten, z. B. die von Döbner (Ann. 210, 246 und 217, 223) über den Eintritt des Benzoylrestes in den Kern aromatischer Verbindungen.
