

180—200° dagegen in einen hoch schmelzenden Körper, der sich nicht in Natronlauge löst, bei längerem Kochen aber in Carbostyrilcarbon-säure übergeht. Derselbe stellt vermuthlich ein inneres Anhydrid dieser Säure dar.

Die charakteristische Reaktionsfähigkeit des Chloratoms im  $\alpha$ -Chlorchinolin<sup>1)</sup> findet sich daher auch bei diesem Derivat unverändert wieder vor.

### 123. G. Schultz: Zur Kenntniss der Azofarbstoffe.

(Eingegangen am 29. Februar.)

Im Anschluss an die Arbeiten von P. Griess<sup>2)</sup> und R. Nietzki<sup>3)</sup>, welche kürzlich in diesen Berichten veröffentlicht wurden, möchte ich noch einige schon vor längerer Zeit von mir gemachte Beobachtungen über Azofarbstoffe mittheilen.

Wie S. Pfaff gefunden hat, tritt die sogenannte  $\alpha$ -Monosulfosäure des  $\beta$ -Naphthols zum Unterschiede von der von Schäffer entdeckten aus  $\beta$ -Naphthol erhaltenen isomeren Verbindung unter den gewöhnlichen Bedingungen d. h. in verdünnten Lösungen mit Diazoxylol nicht zu einem Azofarbstoff zusammen, während sie sich mit anderen Diazoverbindungen z. B. mit Diazoazobenzolmonosulfosäure unter denselben Bedingungen verbindet. Ich habe aber beobachtet, dass man die Vereinigung der beiden Verbindungen doch erreichen kann, wenn man mit sehr concentrirten Lösungen arbeitet. Die so erhaltene Xylol-azo- $\beta$ -naphtholsulfosäure bildet rothe Nadeln, die sich, wie die isomere Verbindung, in concentrirter Schwefelsäure mit kirschrother Farbe auflösen. Die Färbung, welche der Farbstoff der Wolle ertheilt, ist etwas gelber als die mit dem isomeren Farbstoff aus der Säure von Schäffer erzielte Nüance.

Ein sehr eigenthümliches Verhalten gegen diejenige  $\beta$ -Naphtholdisulfosäure, deren Natriumsalz in Alkohol unlöslich ist (sogenannte Disulfosäure R), zeigt das aus Benzidin entstehende Tetrazodiphenyl.

Wird 1 Mol. eines Tetrazodiphenylsalzes mit einer alkalischen Lösung von 1 Mol. der erwähnten  $\beta$ -Naphtholdisulfosäure zusammen gebracht, so entsteht ein rother Farbstoff, der sich durch Kochsalz

<sup>1)</sup> P. Friedländer und A. Ostermaier, diese Berichte XV, 332. P. Friedländer und A. Weinberg, diese Berichte XV, 2679.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XVII, 341.

<sup>3)</sup> Diese Berichte XVII, 344.

vollständig aus seinen Lösungen abscheiden lässt. Im Filtrat ist weder  $\beta$ -Naphtholdisulfosäure noch Tetrazodiphenyl nachweisbar. Der rothe Farbstoff giebt beim Erwärmen keine blaue Substanz. Lässt man 1 Mol. Tetrazodiphenyl auf eine kalte verdünnte alkalische Lösung von 2 Mol. obiger  $\beta$ -Naphtholdisulfosäure einwirken, so entsteht ebenfalls ein rother Farbstoff, der sich mit Kochsalz aussalzen lässt. Das Filtrat enthält sodann 1 Mol. unveränderte  $\beta$ -Naphtholdisulfosäure.

Erwärmt man jedoch die aus 1 Mol. der Diazoverbindung und 2 Mol. der Sulfosäure erhaltene Lösung, so entsteht ein blauer Körper, der auf Zusatz von Kochsalz ausfällt. Nach dem Abfiltriren lässt sich dann in dem Filtrat keine  $\beta$ -Naphtholdisulfosäure mehr nachweisen.

Der Rückstand löst sich in Wasser mit rein blauer Farbe. Wird die so gewonnene Lösung zur Trockne gedampft, so erhält man eine bronzeglänzende Masse, die sich in Wasser mit blauer Farbe auflöst. Durch Alkalien wird die Lösung roth gefärbt; fügt man jetzt Salzsäure hinzu, so fällt ein violetter Niederschlag aus, der sich beim Erhitzen wieder blau färbt.

Es ist mir bisher noch nicht gelungen, den Körper in krystallinischem Zustande zu erhalten und analysiren zu können. Die mit demselben angestellten Reaktionen rufen jedoch den Eindruck hervor, als wenn man es nicht mit einem gewöhnlichen Azofarbstoff, sondern mit dem Condensationsprodukt eines solchen Farbstoffs zu thun hat.

Ganz ähnlich wie das Benzidin verhalten sich einige andere Diparaamine der Diphenylreihe; sie liefern mit der  $\beta$ -Naphtholdisulfosäure R Azoverbindungen, deren Lösungen violett oder blau gefärbt sind. Derartige Substanzen konnten aus Diamidofluoren, Diamidodiphenylketon, Diamidodiphensäure und Diäthoxyldiamidodiphenyl dargestellt werden. Dass die blaue Färbung nicht etwa durch den Diphenylrest verursacht wird, lässt sich dadurch beweisen, dass die Diazoverbindungen des *o*-Amidodiphenyls, *p*-Amido-*p*-bromdiphenyls oder *p*-Amido-*p*-nitrodiphenyls mit derselben  $\beta$ -Naphtholdisulfosäure rothe Farbstoffe liefern. Uebrigens verhält sich *p*-Phenylendiamin sehr ähnlich den anderen genannten Paradiaminen.

Ersetzt man die  $\beta$ -Naphtholdisulfosäure R durch die isomere  $\beta$ -Naphtholdisulfosäure G oder eine der beiden  $\beta$ -Naphtholmonosulfosäuren, so entstehen nur rothe Farbstoffe.

Die Bildung der violetten und blauen Substanzen ist daher einerseits auf die Constitution der Paradiamine, andererseits auf die der  $\beta$ -Naphtholdisulfosäure R zurückzuführen.

Berlin, den 29. Februar 1884.