

293. J. Mathëus: Ueber einige Azofarbstoffe der Oxychinoline.

[Aus dem chem. Laboratorium der Universität Erlangen.]

(Eingegangen am 14. Mai; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

In nachstehender Arbeit sind eine Reihe Azofarbstoffe beschrieben, die durch Combination von Diazochloriden und Ortho- und Paraoxychinolin erhältlich sind. Sie wurden in der Weise dargestellt, dass man das betreffende Diazochlorid zu der alkalischen Lösung des Oxykörpers zugab. Die gebildeten Farbstoffe scheiden sich aus der neutralen Lösung sehr rasch als dicke breiartige Massen ab, die am Besten durch Aufstreichen auf Thonteller getrocknet wurden, worauf sie sich dann leicht pulverisiren liessen. Das zur Arbeit verwandte Paraoxychinolin stellte ich mir nach Art der Skraup'schen Synthese aus Sulfanilsäure dar, das nöthige Orthooxychinolin wurde mir von Hrn. Prof. Dr. Otto Fischer gütigst überlassen.

Azofarbstoffe des Paraoxychinolins.

1. Parasulfosaures Benzolazoparaoxychinolin, $C_6H_4N:NC_9H_5N$
 $SO_3H \quad OH$, aus Diazobenzolsulfosäurechlorid und Paraoxychinolin erhalten, zeichnet sich durch seine schöne orangerothe Farbe aus. Der Farbstoff löst sich gut in heissem Wasser, ebenso in kalten verdünnten Alkalien und wird beim Ansäuern wieder abgeschieden. Er krystallisirt in kleinen orangerotheren Nadelchen; das Natriumsalz wurde in rothen Nadeln erhalten. In absolutem Alkohol, Aether oder Chloroform ist er unlöslich.

Eine Analyse von 0.152 g Substanz ergab 0.303 g Kohlensäure und 0.0506 g Wasser.

0.121 g Substanz ergaben 13.5 ccm Stickstoff bei 20° C. und 744 mm Druck, also

	Berechnet	Gefunden
C	54.71	54.27 pCt.
H	3.34	3.69 »
N	12.76	12.48 »

2. Benzolazoparaoxychinolin, $C_6H_5N:NC_9H_5N$
 OH , aus Diazobenzolchlorid und Paraoxychinolin erhalten, bildet ein rothes Pulver,

das in Wasser unlöslich ist, aber aus absolutem Alkohol in Form langer orangerother Nadeln erhalten wurde. In Aether und Benzol ist es ebenfalls löslich. Das Natriumsalz wurde aus Alkohol durch Zusatz von Natriumhydroxyd und Verdünnen mit Wasser als rothe Nadeln erhalten.

Die Analyse von 0.135 g Substanz ergab 0.3582 g Kohlensäure und 0.0573 g Wasser.

0.1236 g Substanz ergaben 18.5 ccm Stickstoff bei 18° C. und 744 mm Druck, also

	Berechnet	Gefunden
C	72.28	72.22 pCt.
H	4.41	4.66 »
N	16.86	17.0 »

3. Paratoluolazoparaoxychinolin, $\text{C}_6\text{H}_4\text{N}:\text{NC}_9\text{H}_5\text{N}$,
 CH_3 OH ,
 aus Diazoparatoluolchlorid und Paraoxychinolin erhalten, bildet ein rothgefärbtes Pulver, das aus absolutem Alkohol als schöne breite rothe Nadeln erhalten wurde. In Aether und Benzol ist es ebenfalls löslich, nicht aber in Wasser. Das Natriumsalz wurde in Form dunkelroth gefärbter Nadeln erhalten.

Eine Analyse von 0.128 g Substanz ergab 0.3449 g Kohlensäure und 0.0604 g Wasser.

0.21 g Substanz ergaben 30.5 ccm Stickstoff bei 23° C. und 745 mm Druck, also

	Berechnet	Gefunden
C	73.00	73.47 pCt.
H	4.94	5.23 »
N	15.96	16.03 »

4. Parabrombenzolazoparaoxychinolin, $\text{C}_6\text{H}_4\text{N}:\text{NC}_9\text{H}_5\text{N}$,
 Br OH ,
 aus Diazoparabrombenzolchlorid und Paraoxychinolin erhalten, bildet einen rothen Krystallbrei, der in Wasser nicht, in absolutem Alkohol schwer, in Chloroform aber leicht löslich ist und daraus als hellrothe verfilzte Nadelchen erhalten wurde. In alkoholischer Natronlauge löst er sich leicht mit gelbrother Farbe und wird beim Verdünnen mit Wasser das Natriumsalz erhalten.

Die Analyse ergab für 0.15 g Substanz 0.318 g Kohlensäure und 0.0504 g Wasser.

0.181 g Substanz ergaben 22 ccm Stickstoff bei 23° C. und 743 mm Druck, also

	Berechnet	Gefunden
C	55.04	54.86 pCt.
H	3.05	3.73 »
N	12.84	3.30 »

5. β -Naphthalinazoparaoxychinolin, $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{N}:\text{NC}_9\text{H}_5\text{N}$,
 OH ,
 aus Diazo- β -naphthalinchlorid und Paraoxychinolin erhalten, bildet ein dunkelroth gefärbtes Pulver, das sich in Wasser nicht löst, wohl aber

in absolutem Alkohol. Aus diesem Lösungsmittel wurde der Farbstoff in Form kleiner dunkelroth gefärbter Nadeln erhalten. Das Natriumsalz, das noch tiefer roth gefärbt ist, wurde aus alkoholischem Natron dargestellt.

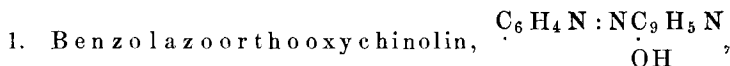
Eine Analyse ergab für 0.181 g Substanz 0.5033 g Kohlensäure und 0.0765 g Wasser.

	Berechnet	Gefunden
C	76.25	75.82 pCt.
H	4.35	4.69 »

Eine Analyse des Natriumsalzes ergab für 0.127 g Substanz bei 23° C. und 745 mm Druck, 15 ccm Stickstoff, also

	Berechnet	Gefunden
N	13.08	13.04 pCt.

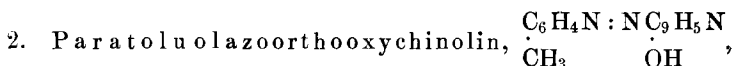
Azofarbstoffe des Orthooxychinolins.



aus Diazobenzolchlorid und Orthooxychinolin erhalten, bildet ein gelbbraunes Pulver, das in Wasser nicht, aber in absolutem Alkohol, Aether, Chloroform löslich ist. Aus Alkohol wurden lange, bräunlich gelbe, glänzende Nadelchen erhalten, die in alkoholischer Natronlauge mit gelbrother Farbe sich lösen. Das Natronsalz ist gelbbraun gefärbt.

Eine Analyse ergab für 0.115 g Substanz 0.3035 g Kohlensäure und 0.047 g Wasser, also

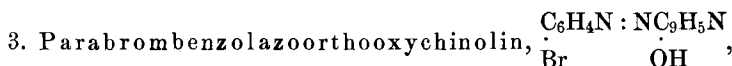
	Berechnet	Gefunden
C	72.28	72.00 pCt.
H	4.41	4.54 »



erhalten aus Diazoparatoluolchlorid und Orthooxychinolin, scheidet sich als gelbbraunes Pulver aus, das in Wasser unlöslich ist, sich aber in absolutem Alkohol, Aether, Benzol, Chloroform löst. Aus diesem Lösungsmittel wird es als gelbbraune, metallglänzende Blättchen erhalten, die sich ebenfalls in alkoholischem Kali mit gelbrother Farbe lösen.

Eine Analyse von 0.1071 g Substanz ergab 0.2898 g Kohlensäure und 0.0459 g Wasser.

	Berechnet	Gefunden
C	73.00	73.80 pCt.
H	4.47	4.77 »



erhalten aus Diazoparabrombenzolchlorid und Orthooxychinolin scheidet

sich als gelbbrauner Niederschlag ab, der sich nicht in Wasser, wohl aber in absolutem Alkohol und Aether löst. In alkoholischer Natronlauge löst sich der Niederschlag mit gelbrother Farbe auf und es scheiden sich beim Ansäuern mit Salzsäure goldgelbe feine Nadelchen aus.

Die Analyse des Farbstoffes ergab für 0.21 g Substanz 0.4288 g Kohlensäure und 0.0604 g Wasser, also

	Berechnet	Gefunden
C	55.04	55.68 pCt.
H	3.05	3.19 »

4. β -Naphthalinazoorthooxychinolin, $C_{10}H_7N:N\overset{\cdot}{C}_9H_5N$
 OH ,

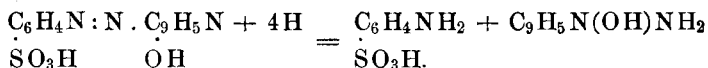
erhalten aus Diazo- β -naphthalinchlorid und Orthooxychinolin scheidet sich als braunes Pulver aus, das sich in Wasser nicht, aber in Aether, absolutem Alkohol und Chloroform löst. Aus diesen Lösungsmitteln wurde der Farbstoff als röthlichbraune Nadelchen erhalten. Er löst sich ebenfalls mit gelbrother Farbe in alkoholischem Natron.

Eine Analyse von 0.107 g Substanz ergab 0.2982 g Kohlensäure und 0.0462 g Wasser, also

	Berechnet	Gefunden
C	76.25	75.98 pCt.
H	4.35	4.76 »

Amidoparaoxychinolin, $C_9H_5N(OH)NH_2$.

Zur Darstellung dieses Körpers wurde der noch feuchte Farbstoff Benzolsulfosäureazoparaoxychinolin mit überschüssigem Zinnchlorür gemengt und mit concentrirter Salzsäure übergossen. Es tritt alsbald, ohne dass es nöthig ist zu erwärmen, Reduction ein. Die Flüssigkeit hat eine gelbbraune Färbung angenommen und es scheiden sich nach kurzer Zeit gelbe Krystalle des Zinndoppelsalzes der neuen Verbindung ab. Nach einigem Stehen wurde die krystallinische Masse abfiltrirt und getrocknet. Dem Zinndoppelsalz ist noch Sulfanilsäure beigemischt, da durch die Reduction der Farbstoff in Sulfanilsäure und Amidooxychinolin zerfällt:



Um das Zinndoppelsalz von der Sulfanilsäure zu trennen und das Zinn abzuscheiden, löst man das Gemenge in heissem Wasser und leitet in die rothe Lösung Schwefelwasserstoff ein. Nachdem das Schwefelzinn abfiltrirt ist, wird das Filtrat im Schwefelwasserstoffstrom eingeeengt und erkalten lassen. Die Sulfanilsäure scheidet sich ab, das Amidooxychinolin bleibt in salzsaurer Lösung zurück. Hieraus kann nun das Amidooxychinolin durch Neutralisiren mit fester

Soda und Ausschütteln mit Aether in Form von weissen Nadeln erhalten werden. Da es sich aber in Aether nur ziemlich schwer löst, kann man es rascher auf folgende Weise erlangen: Die ziemlich concentrirte Lösung des salzsauren Salzes wird sehr vorsichtig mit fester Soda neutralisirt, wobei sich das freie Amidooxychinolin in feinen hellen Nadeln abscheidet, die abfiltrirt und auf Thontellern rasch getrocknet werden. Trocken halten sich die Krystalle ganz gut, während sie, noch feucht, sich rasch bräunen. Wird mehr Soda zugesetzt, als nöthig ist, um die Salzsäure zu binden, so löst sich das ausgeschiedene Amidooxychinolin mit grüner Farbe auf und die Lösung wird rasch braun.

In Aether, Benzol, Chloroform schwer löslich, löst sich die Verbindung in absolutem Alkohol leicht auf. In Wasser löst sie sich ebenfalls in der Wärme; beim Erkalten scheidet sie sich wieder in Nadeln ab. In verdünnten Säuren ist sie mit rother Farbe leicht löslich und hält sich gut an der Luft; in Alkalien löst sie sich ebenfalls leicht mit grünlicher Farbe, bräunt sich aber sehr rasch.

Das Amidooxychinolin krystallisirt in weissen Nadeln mit 2 Mol. Krystallwasser. Im Luftbade auf 100° erwärmt, entweicht dieses und es verwandelt sich die weisse Substanz in eine grüne, die bei 185° schmilzt.

Die Analyse des über concentrirter Schwefelsäure getrockneten Körpers ergab die Formel $C_9H_8N_2O + 2H_2O$.

0.131 g Substanz ergaben 0.2655 g Kohlensäure und 0.0875 g Wasser.

0.1565 g des bei 100° getrockneten Körpers ergaben 24 ccm N bei 19° C. und 744 mm B.

	Berechnet	Gefunden
C	55.1	55.1 pCt.
H	6.12	6.5 »
N	17.5	17.25 »

Salze des Amidooxychinolins.

Das salzsaure Salz wurde am einfachsten durch Lösen des Amidooxychinolins in absolutem Alkohol und Versetzen mit Salzsäure als braunes Pulver erhalten. Es löst sich leicht mit rother Farbe in Wasser auf und wurde daraus durch Verdunsten des Wassers unter der Luftpumpe als rothe Prismen erhalten.

Das schwefelsaure Salz, auf dieselbe Weise durch verdünnte Schwefelsäure erhalten, löst sich nur in heissem Wasser auf und wird hieraus in röthlich gelben Prismen erhalten.

0.1136 g Substanz ergaben 0.103 g Baryumsulfat. Für die Formel $C_9H_{10}N_2O_5S$:

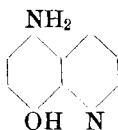
	Berechnet	Gefunden
S	12.40	12.27 pCt.

Das pikrinsaure Salz wurde erhalten durch Lösen von Amidooxychinolin in absolutem Alkohol und Eingiessen in eine alkoholische Lösung von Pikrinsäure. Die Flüssigkeit wird sofort roth und es entsteht ein dunkelrother, krystallinischer Niederschlag, der in verdünntem Alkohol in der Wärme gelöst das Salz beim Erkalten in schönen dunkelroth gefärbten Blättchen abscheidet.

Das Zinndoppelsalz, bei der Reduction des sulfosauren Benzolazoparaoxychinolins erhalten, bildet glänzende gelbe Blättchen, die sich in kaltem Wasser leicht lösen und daraus durch concentrirte Salzsäure ausgeschieden werden.

Das hier beschriebene Amidooxychinolin stimmt in seinem allgemeinen Verhalten mit demjenigen, das von O. Fischer und E. Renouf (diese Berichte XVII, 1642) aus benzolsulfosaurem Azoorthooxychinolin erhalten wurde, überein; aber es zeichnet sich durch seine grössere Beständigkeit und seine Löslichkeit im absoluten Alkohol vor jenem aus. Seine salzsauren und schwefelsauren Salze stimmen in Bezug ihrer Löslichkeitsverhältnisse mit jenen überein.

Was die Stellung der Amidogruppe dem Hydroxyl gegenüber anbelangt, nehmen O. Fischer und E. Renouf an, dass dem von ihnen dargestellten Amidooxychinolin folgende Constitutionsformel zukäme.



Für die Stellung der Amidogruppe zum Hydroxyl in dem in der vorliegenden Arbeit beschriebenen Amidooxychinolin wären drei Fälle möglich: zwei Ortho- und eine Metastellung.

Durch Oxydation des schwefelsauren Amidooxychinolins (B. 1—4) mittelst Kaliumdichromat erhielten die oben genannten Herren das Chinon des Chinolins. Die mit dem neuen Amidooxykörper in derselben Richtung unternommenen Versuche führten bisher zu keinem Chinon.

Aus dem farblos gebliebenen Aetherauszug wurden in geringer Menge feine weisse Nadeln erhalten, die sich in Alkalien leicht, in Säuren schwerer lösen und ihren Schmelzpunkt bei 204° haben.