

Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch	
	C ₉	108	61.36	61.27
H ₈	8	4.54	4.73	—
N ₂	28	15.91	—	16.01
O ₂	32	18.19	—	—
	176	100.00		

Das Benzenylamidoximglycolsäureesoanhydrid zeigt nur noch saure, und zwar stark saure Eigenschaften. Seine wässrige Lösung reagirt deutlich sauer; es wird aus der Lösung in Alkalilauge oder Ammoniak durch Säuren gefällt. In der mit Ammoniak neutralisirten wässrigen Lösung bringt Silbernitrat einen weissen, Kupfersulfat einen hellgrauen und Bleiacetat einen weissen Niederschlag hervor. Bislang haben die Versuche zur Einführung einer Alkyl- oder Benzoylgruppe an Stelle von Wasserstoff noch nicht zum Ziele geführt. Die Substanz zeichnet sich durch auffallende Beständigkeit aus; sie wird z. B. durch Bromwasser, Natriumnitrit und Amylnitrit bei kurzem Erhitzen nicht angegriffen; Oxydationsmittel, wie z. B. Kaliumpermanganat, wirken dagegen schon bei gewöhnlicher Temperatur darauf ein und spalten daraus Benzonitril ab.

Das chemische Verhalten der Substanz stimmt in vieler Beziehung mit dem des Benzenylimidoximcarbonyls, $C_6H_5C \begin{array}{l} \diagup N.O \\ \diagdown NH \end{array} CO$, überein, welche Verbindung, wie man sieht, ähnlich constituirt ist.

561. St. v. Kostanecki: Ueber einige Azofarbstoffe des Naphtoresorcins.

(Eingegangen am 25. November.)

In den von mir vor Kurzem ¹⁾ beschriebenen Nitrosonaphtoresorcinen liegen die ersten Verbindungen vor, welche als Abkömmlinge des Naphtoresorcins erkannt wurden. Doch ist schon seit einigen Jahren eine Verbindung bekannt, die ihrer Bildungsweise nach als Naphtoresorcinderivat zu betrachten wäre, von ihren Entdeckern, Zincke und Thelen ²⁾, indessen ganz anders aufgefasst wird.

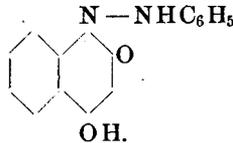
¹⁾ Diese Berichte XXII, 1342.

²⁾ Diese Berichte XVII, 1809; XIX, 2200.

Es ist dies das Einwirkungsproduct des Phenylhydrazins auf das Oxy- α -Naphtochinon.

Die Untersuchung von Zincke und Bindewald ¹⁾ hatte nämlich festgestellt, dass das Condensationsproduct aus Phenylhydrazin und α -Naphtochinon mit dem Phenylazo- α -Naphtol identisch ist. Reagirt nun das Phenylhydrazin auf Oxy- α -Naphtochinon in analoger Weise wie auf das Naphtochinon selbst, so war zu erwarten, dass, falls das dem Hydroxyl benachbarte Sauerstoffatom durch den Phenylhydrazinrest ersetzt wird, Phenylazonaphtoresorcin entstehen würde.

Zincke und Thelen gelangen jedoch auf Grund ihrer experimentellen Untersuchung zu der Annahme, dass bei der Einwirkung von Phenylhydrazin auf Oxy- α -Naphtochinon nicht Phenylazonaphtoresorcin entstehe, sondern infolge complicirter, intramolecularer Umlagerungen ein Hydrazid von der Formel:



Als Einwand gegen die Auffassung der in Rede stehenden Verbindung als Phenylazonaphtoresorcin machen die genannten Herren geltend, dass es ihnen nicht gelungen ist, zwei Hydroxylgruppen darin nachzuweisen. Es ist indessen auffallend, dass zu diesem Zwecke nicht durchweg die energischsten Methoden gewählt worden sind. So wurde die Acetylierung nur mit Essigsäureanhydrid vorgenommen, ohne den üblichen und zur völligen Acetylierung oft erforderlichen Zusatz von entwässertem Natriumacetat. Demnach erschien mir die Auffassung des erwähnten Condensationsproductes als Phenylazonaphtoresorcin noch immer als zulässig. Um sie zu stützen, unternahm ich es, das angebliche Oxynaphtochinonhydrazid von Zincke und Thelen mit dem Phenylazoresorcin zu vergleichen.

Wie weiter unten gezeigt werden soll, wurden durch Einführung der Isonitrosogruppe und der Azogruppe in das Hydrazid Körper erhalten, welche sich auf's engste an die entsprechenden Phenylazoresorcinderivate anschliessen. Da ich ferner beim Acetyliren ein Diacetylproduct erhielt, so liegt, wie ich glaube, nunmehr kein zwingender Grund für die Annahme der Hydrazidformel vor. Es empfiehlt sich vielmehr, den Körper als Naphtoresorcinderivat aufzufassen, weil es dann nicht nöthig ist, mehrere Atomumlagerungen anzunehmen.

¹⁾ Diese Berichte XVII, 3026.

Phenylazonaphtoresorcin,
 $C_6H_5N:N C_{10}H_5(OH)_2$.

Die Darstellung dieses Körpers geschah nach den Angaben von Zincke und Thelen. Es erwies sich nur als vortheilhaft, eine grössere Quantität des Lösungsmittels anzuwenden, da aus der von Zincke und Thelen angegebenen Menge Alkohol das Oxynaphtochinon beim Erkalten der Lösung auskrystallisirt.

Zu einer Lösung von 8 Theilen Oxynaphtochinon in 250 Theilen Alkohol wird in der Kälte eine Lösung von 5 Theilen Phenylhydrazin in 20 Theilen Alkohol und 80 Theilen Wasser hinzugesetzt. Nach weiterem Zusatz von 200 Theilen Wasser scheidet sich das Reactionsproduct krystallisirt und fast vollständig aus. Einmal aus Eisessig umkrystallisirt, schmilzt es bei $218-220^{\circ}$. Es gelang nicht, durch weiteres Umkrystallisiren den Schmelzpunkt der Verbindung auf die von Zincke und Thelen angegebene Höhe von $228-230^{\circ}$ zu bringen. Dennoch war meine Substanz, der Analyse nach, vollständig rein:

	Gefunden	Ber. für $C_6H_5N=N C_{10}H_5(OH)_2$
C	72.83	72.75 pCt.
H	4.73	4.55 »

Auch nach der Reinigung der Verbindung durch das Natronsalz konnte ich nicht den von Zincke und Thelen angegebenen Schmelzpunkt beobachten.

Nitrosophenylazonaphtoresorcin,
 $C_6H_5N:N \cdot C_{10}H_4(O \cdot NOH)OH$.

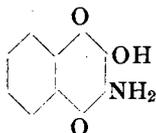
Löst man das Phenylazonaphtoresorcin in wenig Alkali auf, setzt die einem Molekül entsprechende Menge Natriumnitrit hinzu und giesst das Gemisch in verdünnte Salzsäure ein, so fällt ein brauner, flockiger Niederschlag aus, der aus verdünnter Essigsäure in glänzenden, braunrothen Blättchen krystallisirt. Die Analyse ergab, dass dieser Körper die Zusammensetzung des Nitrosophenylazonaphtoresorcins besitzt:

	Gefunden	Ber. für $C_{16}H_{11}N_3O_3$
C	65.87	65.52 pCt.
H	4.09	3.75 »
N	13.96	14.33 »

Das Nitrosophenylazonaphtoresorcin ist in heissem Wasser nur spurenweise löslich, sehr schwer löslich in Alkohol, leicht löslich in Eisessig. Im Capillarröhrchen erhitzt, zersetzt es sich bei 175° . In Alkalien ist es selbst in der Hitze fast vollständig unlöslich. Concentrirte Schwefelsäure nimmt es mit dunkelgrüner Farbe auf.

Es zieht auf gebeizte Stoffe, jedoch, wahrscheinlich wegen seiner Unlöslichkeit, bedeutend schwächer als das Nitrosophenylazoresorcin.

Reduction des Nitrosophenylazonaphtoresorcins. Die Reduction der Nitroverbindung wurde mit Zinn und Salzsäure vorgenommen. Die mit Zinkstreifen entzinnete Flüssigkeit schied beim Durchleiten von Luft Amidonaphtalinsäure:



ab. Aus dem Filtrate liess sich nach Uebersättigen mit Alkali und Ausschütteln mit Aether Anilin gewinnen.

Durch die Entstehung der Amidonaphtalinsäure, die ich übrigens in analoger Weise aus dem Dinitrosonaphtoresorcin erhalten habe, wird bewiesen, dass die Isonitrosogruppe in die noch freie β -Stellung des einen Kernes eingetreten ist. Im Nitrosophenylazonaphtoresorcin befinden sich also, ganz wie im Nitrosophenylazoresorcin, die Substituenten in benachbarter Stellung zu einander.

Phenyldisazonaphtoresorcin,

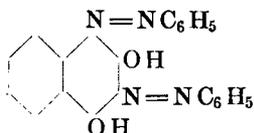


Mit derselben Leichtigkeit wie die Isonitrosogruppe, lässt sich auch eine zweite Azogruppe in das Phenylazonaphtoresorcin einführen.

Man löst zu diesem Zwecke das Phenylazonaphtoresorcin in möglichst wenig Alkali auf und setzt dann zu der Lösung überschüssige Natronlauge. Hierdurch wird Phenylazonaphtoresorcinnatrium ausgefällt, reagirt aber in dieser Form sehr gut mit Diazobenzolchlorid, wobei der ziegelrothe Niederschlag eine dunkelrothe Farbe annimmt. Derselbe wird abfiltrirt, ausgewaschen und aus Chloroform-Alkohol umkrystallisirt. Man erhält auf diese Weise lange, rothe Nadeln, die in Alkalien vollständig unlöslich sind und bei 225° unter Zersetzung schmelzen. Eine Stickstoffbestimmung ergab:

	Gefunden	Ber. für $(\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2)_2\text{C}_{10}\text{H}_4(\text{OH})_2$
N	15.16	15.21 pCt.

Bei der Reduction mit Zinn und Salzsäure liefert das Phenyldisazonaphtoresorcin dieselben Producte wie das Nitrosophenylazonaphtoresorcin, weshalb ersterem die Constitutionsformel:



zuertheilt werden muss.

Es verdient hervorgehoben zu werden, dass sowohl die Nitroso- als auch die Disazoverbindung in ihrem Aussehen den analogen

Resorcinderivaten im höchsten Grade ähneln. Dies spricht entschieden eher für die analoge Structur der beiden Monoazoverbindungen, als für eine Verschiedenheit im Sinne der Zincke-Thelen'schen Auffassung.

Mehr noch wird diese erschüttert durch die relativ leicht zu erhaltende

Diacetylverbindung des Phenylazonaphtoresorcins,
 $C_6H_5N = NC_{10}H_5(C_2H_3O_2)_2$.

Kocht man Phenylazonaphtoresorcin einige Minuten lang mit Essigsäureanhydrid und entwässertem Natriumacetat, so erhält man ein Acetylproduct, das aus verdünntem Alkohol in rosettenförmig gruppirten Nadeln krystallisirt. Dieselben schmelzen bei 122—123°. Die Analyse ergab Zahlen, die keinen Zweifel übrig lassen, dass zwei Acetylgruppen in die Verbindung eingetreten sind:

	Gefunden	Berechnet für $(C_6H_5N_2)C_{10}H_5(OH)(C_2H_3O_2)_2$	Berechnet für $(C_6H_5N_2)C_{10}H_5(C_2H_3O_2)_2$
C	68.82	70.58	68.81 pCt.
H	4.74	4.60	4.59 »
N	8.25	9.15	8.04 »

Zincke und Thelen führen zur Begründung der Hydrazidformel an, dass mit Essigsäureanhydrid nur eine Monoacetylverbindung vom Schmelzpunkt 178—179° entsteht. Wenn das von ihnen erhaltene Product in der That völlig einheitlich ist (die angeführten analytischen Daten sprechen nicht gerade für diese Ansicht), so wird hier wohl der Zufall eine Rolle gespielt haben; denn ich habe mich überzeugt, dass schon nach einstündigem Kochen mit Essigsäureanhydrid der Schmelzpunkt des Acetylproductes bereits um 50° niedriger liegt, als die genannten Forscher für die Monoacetylverbindung angeben, und dass nach längerem Kochen das Diacetylderivat vom Schmp. 122—123° vollständig rein erhalten wird:

	Gefunden	Berechnet für $(C_6H_5N_2)C_{10}H_5(C_2H_3O_2)_2$
C	69.11	68.81 pCt.
H	4.73	4.59 »

Allerdings kann man immer noch einwenden, dass eine nach der Formel eines Hydrazids constituirte Verbindung ebenfalls ein Diacetylderivat liefern könnte, wenn man annimmt, dass die zweite Acetylgruppe an den Stickstoff des Phenylhydrazinrestes tritt. Doch ist bisher keine Beobachtung bekannt, welche zu Gunsten dieser Hypothese spräche. Die letzten Arbeiten Meldola's¹⁾ über die Azofarb-

¹⁾ Meldola, Phil. Mag. 1888, 403 und Meldola und Morgan, Journ. Chem. Soc. 1889, 114.

stoffe des β -Naphthols machen sie im Gegentheil sehr unwahrscheinlich. Solange also die Existenz solcher Acetylverbindungen bei Azofarbstoffen nicht experimentell nachgewiesen ist, kann eine derartige Annahme der Hydrazidformel unmöglich als Stütze dienen.

Mülhausen i/E. Chemie-Schule.

Nächste Sitzung: Montag, 9. December 1889, Abends 7 $\frac{1}{2}$ Uhr,
im Grossen Hörsaal des Chemischen Universitäts-Laboratoriums,
Georgenstrasse 35.