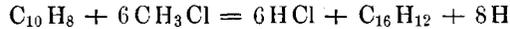


durch Einwirkung von zwei Molekeln Chlormethyl entsteht oder aus sechs Resten CH_2 , welche die Salzsäure abspaltende Wirkung des Aluminiumchlorids aus Chlormethyl entstehen lässt. Unerklärt bleibt vorläufig noch das Schicksal der acht Wasserstoffatome, welche die Bildung



des Kohlenwasserstoffs $\text{C}_{16}\text{H}_{12}$ aus C_{10}H_8 frei macht.

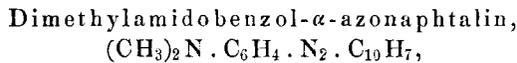
Sobald mir grössere Mengen des aus dem Kohlenwasserstoff erhaltenen Chinons zur Verfügung stehen, will ich dasselbe in Sulfosäuren überführen und die letzteren der Kalischmelze unterwerfen.

297. C. A. Bischoff: Ueber einige Azofarbstoffe aus α -Naphthylamin, Dimethylanilin und α -Oxynaphtoësäure.

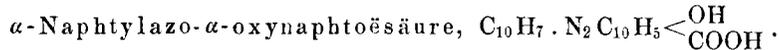
[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium des Polytechnikums zu Riga.

(Eingegangen am 21. Juni.)

Im vorigen Jahre ¹⁾ beschrieb ich einen gelben Farbstoff, welcher aus Diphenylpiperazin und Sulfanilsäure erhalten worden war, und den ich der Kürze wegen als Piazingelb bezeichnen will. Zur Charakterisirung der Nuance schien es mir nothwendig, auch einige Naphtalinazofarbstoffe darzustellen, welche meines Wissens bis jetzt nicht beschrieben sind, nämlich:



bezw. dessen Sulfosäuren und



Die Darstellung der ersteren Verbindungen hat Hr. Jacobsohn in meinem Laboratorium ausgeführt und dabei folgende Erfahrungen gemacht:

Das salzsaure, schwefelsaure oder salpetersaure α -Naphthylamin wurde in der üblichen Weise mit Kaliumnitrit diazotirt und die in der Kälte filtrirte Lösung mit einer alkoholischen Lösung von Dimethylanilin combinirt.

Der entstandene Farbstoff wurde durch abwechselndes Behandeln mit heisser verdünnter Salzsäure und Ammoniak gereinigt. Der Farb-

¹⁾ Diese Berichte XXII, 1780.

stoff zersetzte sich schon gegen 100°. Er ist in kaltem Wasser ganz unlöslich, in Alkohol und Aether schwer, in Chloroform und Aceton leicht löslich.

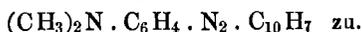
Aus letzterer Lösung wurden prismatische Krystalle erhalten, welche im auffallenden Lichte fast schwarz, im durchfallenden rubinroth erschienen.

Zerrieben stellt der Farbstoff ein rothbraunes Pulver dar. Die verdünnte wässrige Lösung, in der Wärme hergestellt, wurde durch Salzsäure weinroth, durch Essigsäure gelb, durch Natronlauge citronengelb gefärbt. In concentrirter Schwefelsäure löste sich der Farbstoff mit violetter Farbe. Auf Zusatz von Wasser entstand ein rothbrauner Niederschlag.

Die Analysen ergaben im vacuumtrockenen Präparat:

	Ber. für $C_{18}H_{17}N_3$		Gefunden					
			I.	II.	III.	IV.	V.	
C_{18}	216	78.55	78.89	78.84	78.94	—	—	pCt.
H_{17}	17	6.18	6.10	6.02	6.61	—	—	»
N_3	42	15.27	—	—	—	15.15	15.54	»
	275	100.00						

Darnach kommt dem Körper in der That die Formel:



Zur Feststellung der Ausbeute wurden verschiedene Versuche unternommen, deren Resultate aus folgender Tabelle ersichtlich sind; dieselben beziehen sich auf je 10 g Dimethylanilin, welche theoretisch 19.2 g Farbstoff hätten liefern müssen:

Säure	Wasser u. Alkohol		Zeit	Art der Einwirkung ¹⁾	Ausbeute	
					in g	in pCt.
1. HCl	100	50	24 Std.	Base in Diazo	11.8	62
2. »	100	100	24 »	» » »	13	68
3. »	100	100	24 »	Diazo in Base	8.8	46
4. »	100	100	1/2 »	Base in Diazo	13	68
5. HNO ₃	100	100	24 »	» » »	10.4	55
5. H ₂ SO ₄	100	100	1/2 »	» » »	15	78

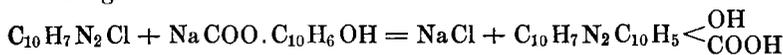
Zur Sulfurirung wurden 10—12 g Schwefelsäure von 20.5 pCt. Anhydridgehalt auf 100° erwärmt und dann allmählich 3 g des Farbstoffes eingetragen. Zuletzt wurde noch 10 Minuten auf 110—112° erhitzt (I). Andere Proben wurden bei 116—120° (II) und bei 125° sulfurirt und dabei diese Temperatur eine Stunde lang beibehalten (III).

¹⁾ Es wurde entweder das Dimethylanilin (Base) zur Diazolösung oder die Diazolösung in die Base einfließen gelassen.

Nach dem Erkalten wurde mit Wasser verdünnt, mit Calciumcarbonat versetzt, vom Gyps abfiltrirt und das Kalksalz mit Soda-lösung in das Natronsalz verwandelt.

Die Natronsalze der Sulfosäuren sind in Wasser leicht löslich und besitzen für Seide und Wolle ein sehr starkes Färbvermögen. Je nach dem Grad der Sulfurirung sind die Töne: I. gelb (orange-stichig); II. orange; III. reines Braun (vergl. die Zusammenstellung am Schluss).

Die Darstellung des zweiten Farbstoffes, welcher sich nach der Gleichung:



bilden sollte, konnte analog der Einwirkung von Salicylsäure auf Diazonaphtalinsalz (Frankland¹⁾) oder der von α -Oxynaphtoësäure auf Diazobenzolchlorid verlaufen. Letztere Reaction ist von R. Nietzki und A. L. Guiterman²⁾ beschrieben, doch war es den genannten Herren nicht gelungen, eine Substanz zu erhalten, die bei der Analyse die erwarteten Zahlen lieferte. Nach den Analysenresultaten vermuthen sie, dass eine theilweise Anhydrisirung eingetreten sei.

Hr. N. Bronstein, welchen ich mit der Durchführung der Versuche betraute, machte in Bezug auf letzteren Punkt ähnliche Erfahrungen, bei sorgfältig geleiteten Verbrennungen aber erhielt mein Assistent Hr. Trapesonzjanz Werthe, die sehr gut mit der erwarteten Formel übereinstimmen.

		Berechnet für								
		$\text{C}_{10}\text{H}_7\text{N}$	N	$\text{C}_{10}\text{H}_7\text{C}_{10}\text{H}_7\text{N}$	NC_{10}H_7	$\text{C}_{10}\text{H}_7\text{N}$				
		$\text{HOC}_{10}\text{H}_5\text{N}$	\parallel	N	$\text{CO} \cdot \text{O}$	\parallel	$\text{NC}_{10}\text{H}_5\text{CO} \cdot \text{O} \cdot \text{C}_{10}\text{H}_5\text{N}$	\parallel	\parallel	\parallel
		\mid	COOH	N	$\text{O} \cdot \text{CO}$	$\text{C}_{10}\text{H}_5\text{N}$	\mid	OH	\mid	COOH
		C	73.7		77.8		75.7 pCt.			
		H	4.1		3.7		3.9 »			
		N	8.2		8.6		8.4 »			
		Gefunden								
		Bronstein					Trapesonzjanz			
		I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.	VIII.	IX.
C		76.6	76.9	77.1	76.2	75.9	—	—	73.2	73.7 pCt.
H		4.6	4.6	4.5	4.4	3.9	—	—	4.4	4.3 »
N		—	—	—	—	—	8.6	8.4	—	—

Die letzten vier Analysen stimmen genügend überein mit den für die erste Formel berechneten Werthen.

¹⁾ Inauguraldissertation. Würzburg 1878.

²⁾ Diese Berichte XX, 1275.

Nach vielfach abgeänderten Versuchsbedingungen wird der Farbstoff am besten erhalten, wenn man die kalte Lösung des Diazonaphthalinchlorids in dünnem Strahle in eine kalt gehaltene Lösung der Oxynaphtoëssäure in kohlen-saurem Natron einfließen lässt. Das als rothbraune Masse abgeschiedene Natronsalz wurde abfiltrirt, mit kaltem Wasser gewaschen, bei 100° getrocknet und aus heissem Eisessig krystallisirt. Die Ausbeute ist vorzüglich. Durch wiederholtes Umkrystallisiren aus heissem Eisessig wurde die Säure in goldglänzenden Blättchen erhalten, welche bei 198° unter Zersetzung schmolzen.

Die Säure ist unlöslich in kaltem Wasser, wenig löslich in heissem, schwer löslich in Aether, Benzol, Chloroform, löslich in Ligroïn und heissem Alkohol, leicht löslich in Eisessig und Aceton. Verdünnte Säuren zersetzen den Körper auch beim starken Kochen nicht. Concentrirte Schwefelsäure löst mit tiefblauer Farbe. Aus dieser Lösung fällt Wasser grüne Flocken.

Natronlauge und Kalilauge geben zwei Reihen von Salzen: die neutralen sind tiefroth gefärbt und leicht löslich in Wasser; die sauren gelb, in kaltem Wasser schwer, in heissem leichter löslich. Oxydationsmittel greifen den Körper nur schwer an.

Das saure Natronsalz färbte ungebeizte Baumwolle nicht, dagegen Wolle im schwach alkalischen Bade. Nach dem Ausfärben wurde in der Wärme mit verdünnter Essigsäure behandelt. Die Färbungen auf Seide sind nicht besonders waschecht. Die Töne auf Wolle sind feurig-orangegelb.

In der folgenden Zusammenstellung habe ich einige der neueren gelben Farbstoffe so angeordnet, dass ich mit den grünstichigen Tönen beginne und über orange bis braun komme. Gegen Licht sind Carbazol-, Piazin- und Primulingelb am unbeständigsten.

Reihenfolge von grünstichig bis orange (braun).

Chinolingelb, Auramin, Carbazolgelb, Primulin, Piazingelb, Tartrazin; Brillantgelb, Helianthin, Metanilgelb; Bronstein's Orange, Jacobsohn's Orange I, Braun II und III. Beim Befeuchten mit concentrirter Salzsäure wurde Auramin hellviolett; Chinolingelb schwach braungelb; Carbazolgelb anfangs grün, dann schwarzviolett, Primulin orange; Piazingelb: carminroth; Tartrazin kaum verändert; Brillantgelb: tief violett; Helianthin: violettblau; Metanilgelb: tief blauviolett; Bronstein's Orange: anfangs grünlich, dann schwach bräunlich; Jacobsohn's Orange I: carminroth, Braun II und III; violett. — Sämmtliche Versuche beziehen sich auf Wolle. Die Vergleichung der übrigen Azofarbstoffe des Diphenylpiperazins mit den analogen des Benzidins und der Diamidostilbene ist im Gange.