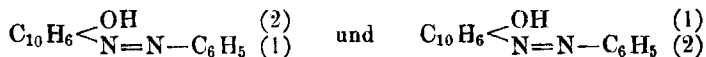


252. E. Noelting und E. Grandmougin: Ueber die Constitution der Hydrazone des β -Naphtochinons.

[Mittheilung aus der Chemieschule zu Mülhausen i. E.]

(Eingegangen am 11. Mai.)

Die Frage, ob dem Phenylazo- β -naphtol und dem mit demselben isomeren Hydrazon des β -Naphtochinons die Formeln von Azokörpern



oder von Hydrazonen

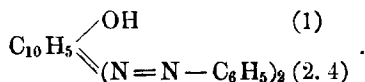


zukommen, ist trotz vielfacher Untersuchungen immer noch eine offene.

In Nachstehendem wollen wir einige Versuche über das β -Naphtochinonhydrazon mittheilen, welche uns sämmtlich zu Gunsten der Azoformel zu sprechen scheinen.

Der entscheidendste derselben beruht auf folgenden Erwägungen:

Ist die durch Einwirkung von Phenylhydrazin auf β -Naphtochinon erhaltene Verbindung in Wirklichkeit ein Hydrazon, so sollte sie mit Diazobenzolchlorid nicht weiter reagiren, ist sie dagegen eine Orthoxyazoverbindung, so muss sie sich mit demselben verbinden, und das von Krohn¹⁾ dargestellte Phenyldisazo- α -naphtol liefern



Der Versuch hat im Sinne dieser letzteren Auffassung entschieden.

Phenylhydrazon des β -Naphtochinons.

Die Darstellung dieser Verbindung führten wir nach der von Zincke und Bindewald²⁾ gegebenen Vorschrift aus; die Ausbeute liess leider zu wünschen übrig, und betrug nur etwa die Hälfte der theoretischen. Die Reinheit der erhaltenen Verbindung wurde durch den Schmelzpunkt 138⁰ und eine Stickstoffbestimmung controlirt.

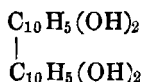
	Berechnet	Gefunden
N	11.29	11.34 pCt.

Die Ursache der mangelhaften Ausbeute ist in der oxydirenden Wirkung des β -Naphtochinons auf das Hydrazin zu suchen, welches

¹⁾ Diese Berichte XXI, 3240.

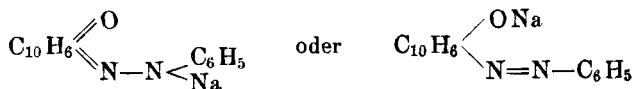
²⁾ Diese Berichte XVII, 3026.

wohl in Benzol verwandelt wird, während das Chinon in Dinaphtyl-dihydrochinon



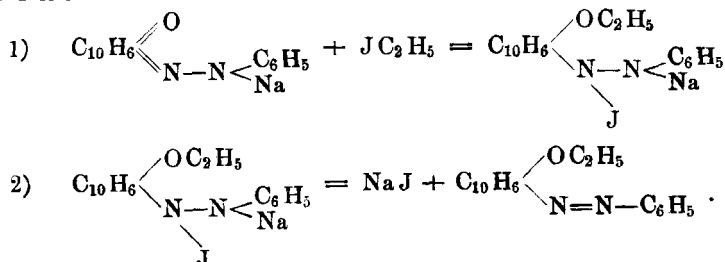
übergeht.

Letzteres krystallisirt auch beim Verdünnen der essigsäuren Mutterlaugen in schönen Nadeln in nicht unerheblicher Menge aus. Die Angaben von Zincke und Bindewald können wir nur bestätigen, haben aber denselben noch Einiges hinzuzufügen. Wie das Phenylazo- β -naphthol lässt sich das Hydrazon sublimiren und wird so in schönen orangeröthen Nadeln mit grünem Metallreflex erhalten. In kaltem Alkali ist es unlöslich; es löst sich etwas in der Hitze, scheidet sich aber beim Erkalten zum grössten Theil unverändert wieder aus. Sehr leicht lässt es sich jedoch mit der theoretischen Menge Natrium, gelöst in Methyl- oder Aethylalkohol, in Lösung bringen. Die so erhaltene dunkelrothe Flüssigkeit wird durch Zusatz von Wasser nicht wieder gefällt; Säuren scheiden aus derselben das Hydrazon ab. In der alkoholischen Lösung ist jedenfalls das Natriumsalz enthalten; je nachdem man die Hydrazon- oder die Azoformel annimmt, muss demselben die Formel



zukommen. Wir haben versucht, diese Frage durch die Darstellung des Aethyläthers zu beantworten. Ist die Hydrazonformel die richtige, so musste derselbe bei der Reduction Amidonaphthol und Aethylanilin liefern, bei Annahme der Azoformel hingegen Amidonaphtholäther und Anilin. Der Versuch sprach zu Gunsten der letzteren Hypothese, denn bei der Reduction wurde Anilin, ohne eine Spur Monoäthylanilin, erhalten.

Man könnte diese Thatsache schliesslich auch mit der Hydrazonformel in Einklang bringen und sich folgenden Reactionsmechanismus vorstellen:



Diese Annahme ist doch jedenfalls eine sehr gezwungene.

Ueberführung des β -Phenylazo- α -naphtols (β -Naphtochinonhydrazon) in Phenyldisazo- α -naphtol.

Man löst etwa das Doppelte der theoretischen Menge Natrium (0 g 23) in 10 bis 20 g Alkohol, fügt 1/200 Molekül (1 g 2) des Hydrazons hinzu, welches sich sofort auflöst, giebt einige Stücke Eis in die Lösung, fügt die aus 5 cem Normalanilinsalzlösung bereitete Diazobenzolchloridlösung hinzu, und lässt über Nacht stehen. Die Disazoverbindung scheidet sich vollständig ab, und in der alkalischen Lösung bleibt nur noch eine Spur Hydrazon gelöst. Die Ausbeute ist nahezu die theoretische. Der Niederschlag wird abfiltrirt, ausgewaschen, in heissem Chloroform gelöst und die Lösung mit siedendem absolutem Alkohol versetzt. Beim Erkalten scheidet sich ein Haufwerk von braunen, feinen Nadeln, mit grünem Flächenschimmer ab.

Die Analyse zeigte, dass Phenyldisazo- α -naphtol vorlag.

Ber. für $C_{10}H_5$	$\begin{matrix} \text{OH} \\ \diagdown \\ \text{(N=N-C}_6\text{H}_5)_2 \end{matrix}$	Gefunden
C	75.00	75.14 pCt.
H	4.54	4.69 »
N	15.90	15.82 »

Die Verbindung ist identisch mit derjenigen, welche C. Krohn¹⁾, im hiesigen Laboratorium, durch Einwirkung von 2 Molekülen Diazobenzolchlorid auf α -Naphtol dargestellt hat; gleiches Aussehen, gleiche Löslichkeitsverhältnisse, grüngraue Farbe der Lösung in concentrirter Schwefelsäure, welche durch wenig Wasser in blau übergeht, während mehr Wasser die Verbindung in rothen Flocken ausfällt.

Krohn giebt für seine Verbindung den Schmelzpunkt 183°, unter Zersetzung, an, während unser Product bei 193° die gleichen Erscheinungen zeigte. Durch nochmaliges Umkrystallisiren des Krohn'schen Präparates wurde dasselbe auf den gleichen Schmelzpunkt 193° gebracht, welcher als der richtige angesehen werden muss.

Die Disazoverbindung löst sich kaum in heissem Alkali oder Baryhydrat und fällt beim Erkalten wieder aus, von einer alkoholischen Lösung von Natriumäthylat wird sie leicht aufgenommen, aber durch Wasserzusatz wieder ausgefällt.

Zur weiteren Identificirung wurden noch aus den beiden Körpern die Acetylverbindungen und die Aethyl- und Methyläther dargestellt.

¹⁾ Diese Berichte XXI, 3240.

Das

Acetyl-Phenyldisazo- α -naphthol, $C_{10}H_5 \begin{cases} OC_2H_3O \\ (N = N - C_6H_5)_2 \end{cases}$,

wird erhalten, indem man die Disazoverbindung mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat am Rückflusskühler erhitzt, bis die Farbe von roth in gelb übergegangen ist, wozu etwa 1 bis 2 Stunden erforderlich sind.

Man giesst hierauf in Wasser; der Niederschlag, welcher zuerst amorph ist, wird bald krystallinisch. Aus Alkohol, worin sie ziemlich leicht löslich ist, erhält man die Acetylverbindung in prachtvollen braunen prismatischen Blättchen mit Metallglanz, welche bei 159 bis 160° schmelzen und sich über 200°, unter Gasentwicklung, zersetzen. In concentrirter Schwefelsäure löste sie sich mit grüner Farbe. Die Analyse bestätigte die vermuthete Zusammensetzung; I ist mit einem Producte aus Krohn'schem Phenyldisazo- α -naphthol, II mit einem solchen aus dem Hydrazon ausgeführt.

	Berechnet	Gefunden	
für $C_{10}H_5 \begin{cases} O(C_2H_3O) \\ (N = N - C_6H_5)_2 \end{cases}$		I.	II.
C	73.09	73.29	— pCt.
H	4.56	4.65	— »
N	14.21	14.31	13.92 »

Der Aethyläther, $C_{10}H_5 \begin{cases} OC_2H_5 \\ (N = N - C_6H_5)_2 \end{cases}$, wird erhalten,

indem man 1.76 g der Diazoverbindung in der theoretischen Menge Natriumäthylat löst, einen Ueberschuss Jodäthyl hinzufügt und etwa 3 Wochen in der Kälte stehen lässt. Nach dieser Zeit hatten sich etwa 0.7 g unveränderter Disazoverbindung abgeschieden, von welcher abfiltrirt wurde. Die Lösung wurde eingedampft und hinterliess schöne, anscheinend rhombische Blättchen, von braunvioletter Farbe und Metallglanz. Dieselben wurden mit Wasser gewaschen, um sie vom Jodnatrium zu befreien, und aus Alkohol umkrystallisirt. Der Aether bleibt leicht in übersättigter Lösung; schüttelt man die alkoholische Lösung alsdann tüchtig, so krystallisirt sie plötzlich und erscheint der Aether unter dem Mikroskop als ein Haufwerk von rosettenartig gruppirten Nadeln von rothbrauner Farbe. Der Schmelzpunkt liegt bei 121°.

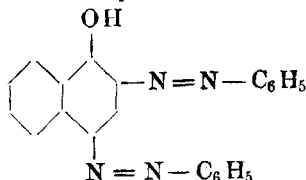
	Berechnet	Gefunden
für $C_{10}H_5 \begin{cases} OC_2H_5 \\ (N = N - C_6H_5)_2 \end{cases}$		
N	14.73	14.93 pCt.

In ähnlicher Weise, aber mit viel schlechterer Ausbeute wurde der Methyläther dargestellt.

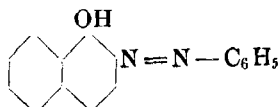
Nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol erhält man ihn aus der braunen Lösung in Form sehr hübscher, blauschwarzer Nadeln mit Metallglanz, Schmelzpunkt 123°.

	Berechnet	
für $C_{10}H_5$	$\begin{array}{l} OCH_3 \\ \diagup \\ (N=NC_6H_5)_2 \end{array}$	Gefunden
N	15.3	15.62 pCt.

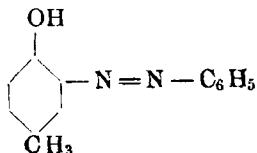
Für das Phenyl-disazo- α -Naphthol hat Krohn (loc. cit.) die Formel



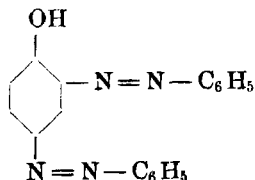
bewiesen. Das Hydrazon des β -Naphthochinons muss demnach die Orthoazoverbindung



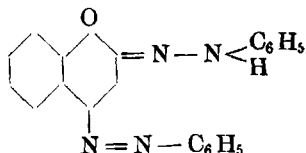
sein. Diese Constitutionsformel steht mit den sehr schwach sauren Eigenschaften der Verbindung ganz im Einklang, denn das Phenyl-azoparakresol



und das Phenyl-disazophenol

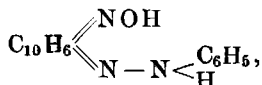


lösen sich ja auch fast nicht in wässrigen Alkalien. Wenn man die Krohn'sche Disazoverbindung als ein Hydrazon betrachtete und ihr die Formel



zuschriebe, so müsste man auch das Phenylazoparakresol als ein Hydrazon betrachten, was mit den Eigenschaften der Aether desselben, unserer Ansicht nach, absolut nicht in Einklang steht (vergl. Noelting und Werner, diese Berichte XXIII, 3262).

Es möge schliesslich noch erwähnt werden, dass wir unter den verschiedensten Bedingungen Hydroxylamin und seine Salze auf das β -Naphtochinonhydrazon haben einwirken lassen. Falls es wirklich ein Hydrazon wäre, hätte man die Bildung eines Hydrazonoxims,



erwarten können. Eine derartige Verbindung konnte aber in keinem Falle erhalten werden. Bei mehrtägigem Kochen des Körpers in alkoholischer Lösung mit Hydroxylaminchlorhydrat oder Acetat blieb er unverändert, was durch die Analyse nachgewiesen wurde, ebenso im zugeschmolzenen Rohr; bei 130° endlich trat Verschmierung ein.

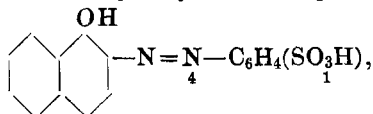
253. E. Noelting und E. Grandmougin: Ueber einige Orthoazoverbindungen des α -Naphthols (β -Naphtochinonhydrazone).

[Mittheilung aus der Chemieschule zu Mülhausen i. E.]

(Eingegangen am 11. Mai.)

Im Folgenden sollen noch einige Orthoazoverbindungen des α -Naphthols beschrieben werden, welche wir hauptsächlich dargestellt haben, um ihre Nüancen mit denjenigen der isomeren Parareihe zu vergleichen.

Parasulfophenylazo- α -naphthol,



wird erhalten, indem man zu 1 Molekül β -Naphtochinon, in etwa dem zehnfachen Gewichte Eisessig suspendirt, ein Molekül phenylhydrazinparasulfosaures Natron, in concentrirter wässriger Lösung kalt hinzufügt, und das Gemisch häufig umschüttelt. Nach 24 Stunden wird der rothe Niederschlag, das Natriumsalz der Azoverbindung, abfiltrirt. Die Ausbeute an Rohproduct ist mangelhaft, ungefähr das Gewicht des angewandten Naphtochinons, da ein Theil in der essigsauen