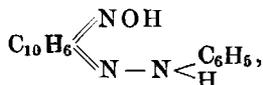


zuschriebe, so müsste man auch das Phenylazoparakresol als ein Hydrazon betrachten, was mit den Eigenschaften der Aether desselben, unserer Ansicht nach, absolut nicht in Einklang steht (vergl. Noelting und Werner, diese Berichte XXIII, 3262).

Es möge schliesslich noch erwähnt werden, dass wir unter den verschiedensten Bedingungen Hydroxylamin und seine Salze auf das β -Naphthochinonhydrazon 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.

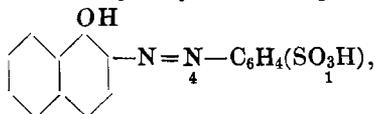
253. E. Noelting und E. Grandmougin: Ueber einige Orthoazoverbindungen des α -Naphthols (β -Naphthochinonhydrazone).

[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,



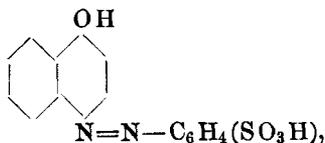
wird erhalten, indem man zu 1 Molekül β -Naphthochinon, in etwa dem zehnfachen Gewichte Eisessig suspendirt, ein Molekül phenylhydrazinparasulfosaures Natron, in concentrirter wässriger Lösung kalt hinzufügt, und das Gemisch häufig umschüttelt. Nach 24 Stunden wird der rothe Niederschlag, das Natriumsalz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

Mutterlauge verbleibt. Das Natriumsalz ist in Alkohol und kaltem Wasser schwer, in siedendem Wasser leicht löslich, und scheidet sich beim Erkalten der wässrigen Lösung in schönen rothen Prismen aus. Es ist wasserfrei; selbst bei 200° tritt kein Gewichtsverlust ein.

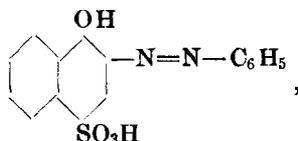
Die Analyse ergab:

Ber. für $C_{10}H_6 \begin{matrix} \text{OH} \\ \text{C}_6H_4SO_3Na_2 \end{matrix}$	Gefunden
N 8.0	7.46 pCt.
S 9.14	9.64 »
Na 6.57	6.47 »

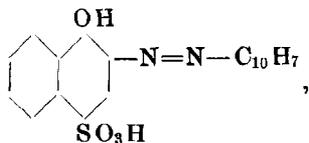
Die freie Säure krystallisirt beim Erkalten, wenn man eine heisse Lösung des Natriumsalzes mit Salzsäure versetzt. Aus saurem Bade färbt die Azoverbindung Seide und Wolle mit schöner Ponceau-Farbe an. Sie ist mit dem Orange Nr. 1 (aus Diazosulfanilsäure und Naph- tol), stellungsisomer; letztere Verbindung ist bekanntlich



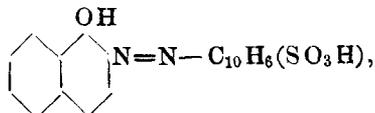
Bemerkt möge sein, dass dieselbe sich auch durch Einwirkung von Phenylhydrazinsulfosäure auf α -Naphtochinon darstellen lässt. Im Allgemeinen scheinen die Orthooxyazofarbstoffe des α -Naph- tols roth, die Paraazofarbstoffe gelbbraun zu sein.



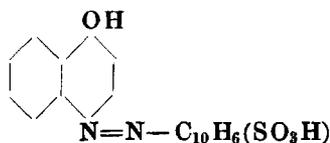
ist ebenfalls ein Ponceau;



mit α - $C_{10}H_7$ ist ein Orseilleroth, mit β - $C_{10}H_7$ ein Ponceau.



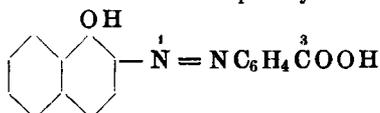
(aus β -Naphtochinon und dem Hydrazin der Naphionsäure) ein bläuliches Orseilleroth, während



(aus Diazonaphionsäure und α -Naphtol) ein Braun ist.

(Echtbraun der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik, D. R.-P. No. 5411 vom 12. März 1878.)

Metacarbonsäure des Orthophenylazo- α -naphtols.



Dieselbe bildet sich in üblicher Weise, indem man zu dem in der 10—15fachen Gewichtsmenge Eisessig aufgeschlemmten β -Naphtochinon die salzsaure Metahydrazinbenzoësäure, in etwas Wasser aufgeschlämmt, in der Kälte hinzugießt.

Wichtig ist es nun, reine Hydrazinbenzoësäure zu verwenden, anderenfalls tritt Gasentwicklung und Verschmierung ein. (Die Hydrazinverbindung kann man sich entweder nach der Sulfitmethode¹⁾ oder nach der ebenso bequemen Zinnsalzmethode darstellen, die freie Säure ist, selbst wenn sie fast rein dargestellt ist, ziemlich zersetzlich.) Aus der essigsauen Lösung scheidet sich nach und nach eine schön rothe Verbindung ab, welche nach 24 Stunden abfiltrirt wird. Ausbeute ca. 75 pCt. der theoretischen. Die essigsaurer Mutterlauge ist fast farblos, sie enthält keinen Farbstoff mehr.

Der *o*-Oxyazokörper ist unlöslich in Wasser, löslich in kaustischen Alkalien und in Barythydrat; die Lösung in concentrirter Schwefelsäure ist rothbraun, sie wird roth auf Zusatz von wenig Wasser, mehr Wasser fällt den unveränderten Körper wieder aus.

In den gewöhnlichen Lösungsmitteln ist er in der Kälte fast unlöslich, wenig löslich in der Wärme. Zur Analyse wurde aus Anilin umkrystallisirt, aus welchem man es in feinen rothen Nadeln erhält, die durch Waschen mit verdünnter Salzsäure oder Umkrystallisiren aus Alkohol vom überschüssigen Anilin befreit werden.

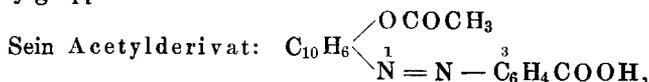
Aus Alkohol bildet es dann Prismen, welche etwas über 200° unter Bräunung zusammensintern, und sich gegen 260° unter Gasentwicklung zersetzen.

¹⁾ Griess, diese Berichte IX, 1647. — A. Roder, Ann. Chem. Pharm. 236, 184.

Die Analyse bestätigte die Zusammensetzung:

Ber. für	$C_{10}H_6 \begin{matrix} OH \\ \diagdown \\ N = \end{matrix} NC_6H_4COOH$	Gefunden
C	69.86	70.32 pCt.
H	4.11	4.36 »
N	9.59	9.77 »

Das Product giebt auf Seide und Wolle aufgefärbt ein bläuliches Roth, es zieht auch auf mit Chrom gebeiztem Stoff in Folge seiner Carboxylgruppe.



entsteht in üblicher Weise, beim Kochen mit Essigsäureanhydrid und geschmolzenem Natriumacetat, am Rückflusskühler.

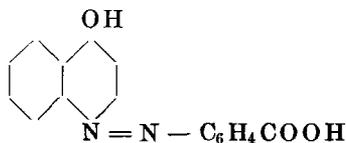
Er ist leicht in Alkohol, schwer in Benzol und Eisessig löslich.

Aus Benzol erhält man es in gelborangenen Krystallmassen oder seltener in gelborangenen Nadeln, die bei 210° unter vorhergehender Erweichung schmelzen.

Seine Lösung in concentrirter Schwefelsäure ist roth, von Alkalien wird es mit der grössten Leichtigkeit verseift.

Ber. für	$C_{10}H_6 \begin{matrix} OC_2H_3O \\ \diagdown \\ N = N C_6H_4COOH \end{matrix}$	Gefunden
C	68.26	67.88 pCt.
H	4.19	4.52 »
N	8.38	8.68 »

Die isomere Verbindung der *p*-Reihe



erhält man sehr leicht durch Einwirkung von diazotirter Amidobenzoësäure auf das α -Naphtol. Das Reactionsproduct, durch Auflösen in Baryhydrat und Fällen gereinigt, bildet ein schwärzliches Pulver mit grünem Metallglanz, welches nicht krystallisirt erhalten werden konnte. Es löst sich leicht mit brauner Farbe in Alkohol und Anilin; in Benzol und Alkohol ist es unlöslich. Die Lösung in concentrirter Schwefelsäure ist blauviolett; durch Verdünnen mit Wasser geht die Farbe in Roth über. Wolle und Seide werden im sauren Bade braun gefärbt; ebenso gechromte Baumwolle in neutralem Bade. Es zeigt sich also hier, gerade wie bei den Sulfoderivaten, der charakteristische Unterschied in der Nüance der *o*- und der *p*-Azoverbindungen des α -Naphtols.