

254. E. Noelting und E. Grandmougin:
Ueber Umlagerungen bei der Bildung der Disazoverbindungen
des α -Naphthols.

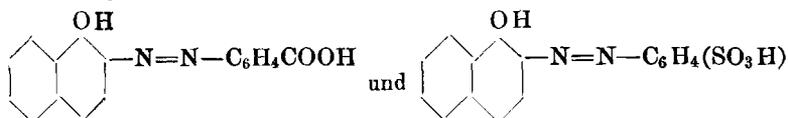
[Mittheilung aus der Chemieschule zu Mülhausen i. E.]

(Eingegangen am 11. Mai.)

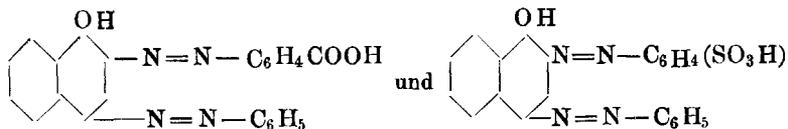
In der ersten der vorhergehenden Abhandlungen haben wir das Einwirkungsproduct von Diazobenzolchlorid auf das sogenannte Hydrazon des β -Naphthochinons studirt und gezeigt, dass dasselbe mit dem Phenyldisazo- α -naphthol, erhalten aus Diazobenzol und Phenylazo- α -naphthol, identisch ist.

Wir beabsichtigten in gleicher Weise die Disazoverbindungen zu vergleichen, welche aus den Naphthochinonhydrazonen der *m*-Amidobenzoësäure und *p*-Amidobenzolsulfosäure und Diazobenzol einerseits und aus Phenylazo- α -naphthol und den Diazoverbindungen der Amidobenzoësäure und der Sulfanilsäure andererseits entstehen.

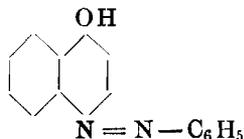
Die Reaction verläuft aber in diesem letzteren Falle in abnormer und unerwarteter Weise. Während sich aus den Naphthochinonhydrazonen, oder unserer Auffassung nach, den *o*-Azoverbindungen des α -Naphthols



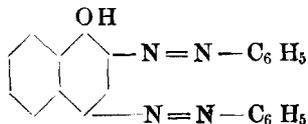
und Diazobenzolchlorid, in normaler Weise die Disazoverbindungen



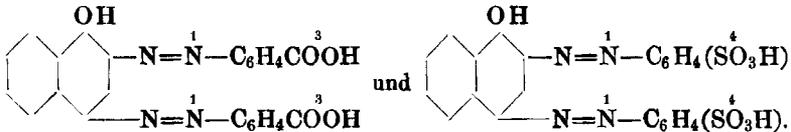
bilden, tritt bei der Einwirkung der diazotirten Amidobenzoësäure und Sulfanilsäure auf Phenylazo- α -naphthol



eine merkwürdige Umlagerung ein. Es bildet sich nämlich einerseits, in beiden Fällen, Phenyldisazo- α -naphthol



und daneben *m*-Amidobenzoësäure-disazo- α -naphtol resp. Sulfanilsäure-disazo- α -naphtol



Einwirkung von Diazobenzolchlorid auf α -Naphtochinon-hydrazonbenzoësäure und β -Naphtochinon-hydrazinsulfanilsäure.

I. Man setzt zu einer alkalischen Lösung von einem Molekül β -Naphtochinon-*m*-benzoësäurehydrazon ein Molekül Diazobenzolchlorid. Die orangerothe Färbung geht in braun über. Man beendigt die Copulirung durch Erhitzen auf dem Wasserbade, und fällt mit Säure.

Das Reactionsproduct ist in den gewöhnlichen Lösungsmitteln schwer löslich, leichter in Anilin. Es wurde zuerst aus Anilin umkrystallisirt, sodann das zur Analyse bestimmte Präparat noch einmal aus Alkohol, woraus man es in Form eines braunen Pulvers erhält, welches unter dem Mikroskop als ein Haufwerk von Nadeln erscheint. Es schwärzt sich gegen 200^o, und zersetzt sich unter Gasentwicklung bei 245—246^o.

Die Analyse ergab:

Berechnet			
für C ₁₀ H ₅	OH	(1)	
	N=N—C ₆ H ₄ COOH		(2)
	N=N—C ₆ H ₅		
N	14.14	Gefunden	
		14.05 pCt.	

Die Verbindung hat nur schwach saure Eigenschaften; sie löst sich in der Wärme in Alkalien und in Barytwasser, scheidet sich aber beim Erkalten grösstentheils wieder ab.

Es ist ein sehr schwacher Farbstoff, seine Unlöslichkeit verhindert ihn, sich mit den Fasern zu verbinden.

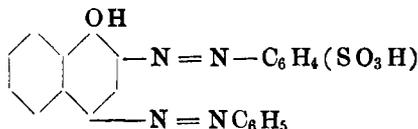
Die Lösung in concentrirter Schwefelsäure ist, wie die aller Diazoverbindungen des α -Naphtols grün, mit einem Stich ins Graue.

Durch Erwärmen mit Acetanhydrid und Natriumacetat erhält man eine Acetylverbindung, welche aus siedendem Benzol, in dem sie schwer löslich ist, in feinen gelben Nadeln krystallisirt. Sie bräunt sich gegen 200^o und zersetzt sich bei etwa 229—230^o.

In concentrirter Schwefelsäure löst sie sich mit grüner Farbe.

Berechnet			
für C ₁₀ H ₅	OC ₂ H ₃ O	(1)	
	N=N—C ₆ H ₄ COOH		(2)
	N=N—C ₆ H ₅		
N	12.78	Gefunden	
		12.87 pCt.	

II. Die Einwirkung von Diazobenzolchlorid auf β -Naphtochinonhydrazonsulfosäure verläuft in ganz analoger Weise. Die Farbe der Lösung schlägt von roth in braunroth um; die Reaction wird durch Erwärmen beendigt. Nach dem Erkalten scheidet sich das Natriumsalz des Disazokörpers als gelatinöser, schwer filtrirbarer Niederschlag aus. Durch Ansäuern erhält man die freie Säure, als braunrothen Niederschlag, welcher in kaltem Wasser schwer, in heissem leicht, mit rother Farbe löslich ist. Wolle und Seide werden im sauren Bade mit granatbrauner Nüance angefärbt. Von einer Analyse wurde Abstand genommen, da sich nur ein einziges Product gebildet hatte, und diesem wohl nur die Formel



zukunft kommen kann.

Einwirkung von Diazosulfanilsäure auf Phenylazo- α -naphthol.

Phenylazo- α -naphthol ist von Typke¹⁾, Liebermann²⁾, und Zincke und Bindewald³⁾ beschrieben worden. Letztere wiesen seine Identität mit dem Hydrason des α -Naphtochinons nach. Man erhält es leicht durch Einwirkung von einem Molekül Diazobenzolchlorid auf eine Lösung von einem Molekül α -Naphthol in zwei Molekülen Natronlauge. Daneben bildet sich aber immer, was bis jetzt noch nicht hervorgehoben worden ist, eine gewisse Menge der Disazoverbindung, während dementsprechend α -Naphthol unverändert bleibt. Hat man ein käufliches α -Naphthol angewendet, welches etwas β -Naphthol enthält, so bildet sich natürlich auch Phenylazo- β -naphthol. Ob auch etwas Phenylazo-ortho- α -naphthol entsteht, haben wir bis jetzt noch nicht mit Sicherheit feststellen können.

Die Disazoverbindung erhält man rein, wenn man nach der Copulirung die alkalische Lösung filtrirt, den unlöslichen Rückstand trocknet, in möglichst wenig heissem Chloroform löst, und mit siedendem Alkohol versetzt; beim Erkalten krystallisirt die Disazoverbindung in reinem Zustande aus. Sie wurde durch ihren Schmelzpunkt, Grünfärbung mit Schwefelsäure, und ihr sonstiges Verhalten mit Sicherheit identificirt. In den Mutterlauge bleibt das Phenylazo- β -naphthol.

Das Phenylazo- α -naphthol wird aus der alkalischen Lösung gefällt, in Barytwasser gelöst, wieder ausgefällt und aus Alkohol oder

¹⁾ Diese Berichte X, 1550.

²⁾ Diese Berichte XXVI, 2851.

³⁾ Diese Berichte XVII, 3026.

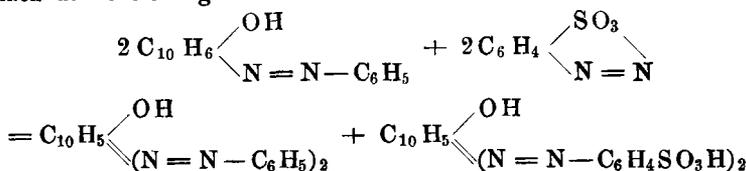
Eisessig umkrystallisirt. Den Schmelzpunkt fanden wir, wie Zincke und Bindewald bei 206° unter Zersetzung; (Liebermann fand 193°). Die Reinheit wurde noch durch eine Stickstoffbestimmung controllirt. (Berechnet N = 11.29 pCt., gefunden 11.41).

Alle weiteren Versuche wurden nur mit absolut reiner Substanz ausgeführt.

Lässt man ein Molekül Diazosulfanilsäure auf ein Molekül Benzolazo- α -naphtol und zwei Moleküle Natronhydrat in wässriger Lösung einwirken, und beendigt die Reaction durch Erwärmen auf dem Wasserbade, so bleibt eine bedeutende Menge Substanz ungelöst, während die alkalische Lösung dunkelrothbraun abläuft. Der Rückstand ist in Alkali unlöslich, er löst sich aber leicht in Chloroform und wird aus dieser letzteren Lösung durch Alkohol in Form von braunen Nadeln abgeschieden. Dieselben lösen sich in concentrirter Schwefelsäure mit grüner Farbe, schmelzen bei 193° und zeigen alle Eigenschaften, sowie auch die Zusammensetzung des Benzoldisazo- α -naphtols.

Ber. für $C_{10}H_5 \begin{matrix} \text{OH} \\ \diagdown \\ \text{N} = \text{N} - C_6H_5 \end{matrix}$	Gefunden
N 15.9	15.73 pCt.

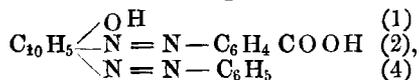
Der in der alkalischen Flüssigkeit enthaltene Körper musste demnach die Disulfosäure des Benzoldisazo- α -naphtols sein, gebildet nach der Gleichung



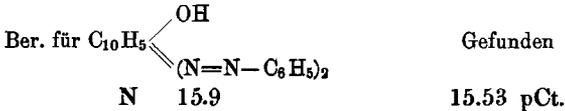
Durch Säuren wird die Sulfosäure nicht ausgefällt, so dass es nicht möglich war, sie in reinem Zustande zu isoliren, wir haben uns deshalb begnügt, Ausfärbungen auf Seide und Wolle zu machen, und haben andererseits durch Einwirkung von zwei Molekülen Diazobenzolsulfosäure auf α -Naphtol die Disazoverbindung dargestellt und dieselbe mit der vorherigen verglichen. Beide Producte zeigten völlige Uebereinstimmung.

Einwirkung von Metadiazobenzoësäure auf Phenylazo- α -Naphtol.

Die Copulirung der Metadiazobenzoësäure mit Phenylazo- α -naphtol verläuft leicht und glatt; das Product war aber nicht die erwartete gemischte Disazoverbindung,

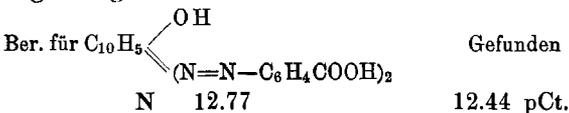


sondern es verhielt sich wie ein Gemisch von Phenylidisazonaphtol und Carboxylphenylidisazonaphtol. Die Trennung und Reindarstellung dieser beiden Körper bietet keine Schwierigkeiten. Nachdem man die Diazoverbindung einige Zeit mit dem alkalischen Phenylazo- α -naphtol in Berührung gelassen, erhitzt man die Flüssigkeit, säuert an und filtrirt. Der gut ausgewaschene und getrocknete Niederschlag wird nun wiederholt mit Chloroform extrahirt. Auf Zusatz von Alkohol zu dieser Lösung krystallisirt Phenylidisazo- α -naphtol aus, welches durch seine charakteristischen Eigenschaften und die Analyse identificirt wurde.



Der in Chloroform unlösliche Antheil löst sich leicht in siedendem Alkohol, konnte aber nicht krystallisirt erhalten werden; er löst sich ebenfalls sehr leicht in Natronlauge mit rother Farbe. Das Einwirkungsproduct von zwei Molekülen Diazobenzoësäure auf ein Molekül α -Naphtol, $C_{10}H_5$ $\begin{array}{l} \diagup OH \\ \diagdown \\ \text{N} = \text{N} - C_6H_4COOH \end{array}$, welches wir zum

Vergleich darstellten, verhielt sich ebenso und wollte auch nicht krystallisiren. Wir begnügten uns also, das neben dem Phenylidisazo- α -naphtol gebildete Product durch Auflösen in Natron und Wiederausfällen mit Säure zu reinigen. Der so erhaltene, röthlich schwarze Niederschlag zeigt einen nach dem Trocknen grünen Metallglanz; in Pulverform ist er mehr röthlich. Beim Erhitzen schwärzt sich die Substanz gegen 250° und zersetzt sich bei etwa 264° unter Gasentwicklung. Die Analyse zeigte, dass in der That die Disazoverbindung vorlag.



Der directe Vergleich der nach den beiden Methoden erhaltenen carboxylirten Disazoverbindungen zeigte ihre völlige Identität.

Die Färbereigenschaften sind wenig hervorragende. Auf gechromter Baumwolle erhält man ein schwaches, graustichiges Roth, auf Seide und Wolle, in saurem Bade, ein ziemlich hässliches Violettroth.

So viel uns bekannt, sind Umlagerungen bei der Bildung von Disazoverbindungen bislang noch nicht beobachtet worden. Es würde vielleicht der Mühe lohnen, zu untersuchen, ob dieselben allgemeiner auftreten.