

**148. Otto N. Witt und Christoph Schmidt:
Ueber die Reductionsproducte alkylirter Azofarbstoffe der
Naphtalinreihe.**

[Erste Mittheilung.]

(Vorgetragen in der Sitzung von Hrn. O. N. Witt.)

Die von dem einen von uns seit längerer Zeit angestellten Untersuchungen über den reducirenden Abbau von Azofarbstoffen der Naphtalinreihe haben wir auch auf die Aether der vom α -Naphtol sich ableitenden Azofarbstoffe ausgedehnt. Derartige Körper sind bereits von Zincke und Bindewald¹⁾ beschrieben worden. Es sind dies der Methyl- und Aethyläther des Anilin-Azo- α -Naphtols, welche von den genannten Autoren als wohlkrystallisirte Substanzen vom Schmp. 84^o und 98—100^o beschrieben werden. Wir können diese Angaben bestätigen und hinzufügen, dass die bei der Darstellung der Aether erzielten Ausbeuten nichts weniger als befriedigend sind. Auch sonst zeigen diese Substanzen ein auffallendes Verhalten. In Schwefelsäure lösen sie sich mit rothvioletter Farbe, welche aber nach kurzer Zeit in blauviolett umschlägt. Dieser Farbenwechsel beruht auf einer Abspaltung der Alkylgruppe, wie man deutlich sieht, wenn man die Aether mit alkoholischer Salzsäure erwärmt. Auch hier findet zunächst Lösung mit rothvioletter Farbe statt, die aber plötzlich in Blauviolett umschlägt, wobei die Flüssigkeit zum Brei von Krystallen des schon von Zincke und Bindewald beschriebenen Chlorhydrats des nicht alkylirten Anilin-Azo- α -Naphtols erstarrt. Eine derartige Beweglichkeit des Alkylrestes ist bei dem Aether einer phenolartigen Substanz gewiss bemerkenswerth.

Wir haben die Mehrzahl unsrer Versuche mit dem Aethyläther vom Schmp. 98—100^o angestellt. Die Reduction desselben erfolgt rasch und glatt und erfordert weniger Zinnchlorür, als der Zufuhr von 4 At. Wasserstoff zu jedem Molekül der Verbindung entspricht. Wir sind bei folgenden Versuchsbedingungen stehen geblieben:

28 g des Aethers werden mit
100 ccm Alkohol übergossen und mit der Lösung von
40 g Zinnsalz in
40 ccm rauchender Salzsäure

portionenweise versetzt. Unter heftiger Erwärmung erfolgt in wenigen Minuten die Reduction zur klaren farblosen Flüssigkeit.

Die normalen Reductionsproducte der Substanz sollten aus Anilin und Aethoxyl- α -Naphtylamin bestehen. Keine dieser Basen wurde in dem beschriebenen Product aufgefunden, statt dessen aber

¹⁾ Zincke und Binderwald, diese Berichte XVII, 3023.

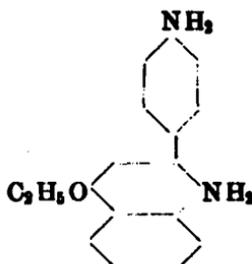
zwei neue Basen, welche durch ihre verschiedene Löslichkeit in verdünnter Salzsäure trennbar sind.

Versetzt man die bei der Reduction erhaltene Flüssigkeit mit 400 ccm einer siedenden zwölfprocentigen Salzsäure so erstarrt sie zu einem Brei wolliger weisser Nadeln, welche sofort von der Mutterlauge getrennt und mit derselben Salzsäure ausgewaschen werden. Das so erhaltene Chlorhydrat wollen wir mit I bezeichnen. Aus dem Filtrat krystallisirt beim Erkalten ein Gemisch des gleichen mit noch einem andren Salze. Das letztere, welches wir mit II bezeichnen wollen, wird in einer späteren Abhandlung besprochen werden.

Das Chlorhydrat I wird nochmals in Alkohol gelöst und mit Salzsäure gefällt. Es ist dann schneeweiss und in Wasser völlig unlöslich. Versetzt man seine alkoholische Lösung mit Ammoniak so erstarrt sie zu einem Brei weisser Blätter, welche, mehrfach aus Alkohol umkrystallisirt die dem Salze zu Grunde liegende Base im Zustande der Reinheit darstellen.

Die Base ist luftbeständig, schneeweiss, perlmutterglänzend. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 167° . Sie ist in Alkohol schwerlöslich, die verdünnte Lösung zeigt graugrüne Fluorescenz. Sie ist etwas lichtempfindlich und färbt sich durch die Wirkung des Lichtes rosenroth. Das Gleiche gilt vom Chlorhydrat.

Die bekannten Umlagerungserscheinungen bei der Reduction mancher Azokörper legten es nahe, die Base für ein Aethoxyldiamidophenylnaphtalin:



zu halten. In der That haben Meldola und East¹⁾ bei der Reduction des Acetyl-Anilin-Azo- α -Naphtols und Meldola und Morgan²⁾ bei der Reduction des Benzoates, also bei ganz analogen Vorgängen geringe Mengen derartiger, ihrer Ansicht nach vom Phenylnaphtalin abgeleiteter Basen als Nebenproduct erhalten.

Indessen zeigte unsre Base bei näherer Untersuchung Reactionen, welche kaum mit obiger Anschauung in Einklang zu bringen waren.

¹⁾ Meldola und East, Journ. Ch. Soc. 53, 466.

²⁾ Meldola und Morgan, Journ. Ch. Soc. 55, 115.

Zwar erwies sich die Zusammensetzung der bei 110° getrockneten Substanz als identisch mit der des erwarteten Phenylnaphtalin-derivates:

Ber. für $C_{18}H_{18}N_2O$	Gefunden			pCt.
	I.	II.	III.	
C 77.70	77.99	77.72	—	
H 6.47	6.98	7.14	—	›
N 10.07	—	—	9.91	›
O 5.76	—	—	—	›
100.00.				

Auch das Chlorhydrat gab einen der Zusammensetzung, $C_{18}H_{18}N_2O \cdot HCl$, entsprechenden Stickstoffgehalt:

Berechnet	Gefunden
8.9	8.75 pCt.

Doch schon das Verhalten bei der Oxydation liess Bedenken gegen die vermuthete Constitution aufkommen.

Löst man nämlich die Base in mässig verdünnter Salpetersäure, so verwandelt sie sich in feuerrothe Krystalle einer neuen Substanz; im Filtrate lässt sich Ammoniak nachweisen. Dieselbe rothe Substanz entsteht neben einem grünen Farbstoff bei der Oxydation des Chlorhydrates der Base durch Eisenchlorid in essigsaurer mit Salzsäure, versetzter Lösung.

Noch auffallender ist das Verhalten der Base gegen salpetrige Säure. Wird das in Eisessig gelöste, mit Salzsäure versetzte Chlorhydrat mit Natriumnitritlösung vermischt, so erhält man eine farblose Lösung, in der weisse Nadeln suspendirt sind. In der von den Nadeln abfiltrirten wasserhellen Lösung beginnt alsbald eine Stickstoffentwicklung, gleichzeitig scheidet sich wieder der feuerrothe Körper ab. Wird die alkoholische Lösung des Chlorhydrates mit Salzsäure und Amylnitrit versetzt, so entsteht eine scharlachrothe Lösung, aus der Wasser zuerst wieder den gleichen rothen Körper, später auch dieselben farblosen Nadeln ausfällt, welche in dem vorherigen Versuch erhalten wurden.

Der feuerrothe Körper ist in Alkohol leicht löslich und krystallisirt daraus in rubinrothen Nadeln vom Schmp. 190—191°, welche in Schwefelsäure mit carminrother, in alkoholischer Kalilauge mit violetter Farbe sich lösen und durch diese Eigenschaften sowohl wie durch die Analyse sich unschwer als das durch die Untersuchungen von Plimpton ¹⁾, Liebermann und Jacobson ²⁾ wohlbekannte α -Naphtochinonanilid charakterisiren lassen.

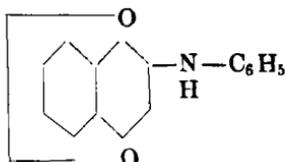
¹⁾ Plimpton, Journ. Chem. Soc. 87, 639.

²⁾ Liebermann und Jacobson, Ann. Chem. Pharm. 211, 82.

Ber. für $C_{16}H_{11}NO_2$
N 5.63

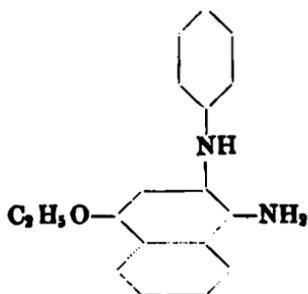
Gefunden
5.72 pCt.

Für dieses Product aber steht die Constitution:



wohl ausser allem Zweifel. Wie konnte dasselbe aus der Base entstanden sein?

Dass bei der Umwandlung derselben durch die beschriebenen energischen Reactionen das Aethyl abgespalten worden war, konnte uns nach den beschriebenen Erfahrungen am Aether des Anilin-azo- α -Naphthols nicht Wunder nehmen. Die Entstehung eines α -Naphthochinonderivates setzte eine zur ursprünglich vorhandenen Aethoxygruppe in Parastellung befindliche Amidogruppe voraus. Beides trifft auch bei der ursprünglich angenommenen Constitution als Phenylnaphtalinderivat zu. Aber das weiter vorausgesetzte Eingreifen des Phenylrestes in Orthostellung zur Amidogruppe erschien nunmehr ganz unwahrscheinlich; es konnte hier nur mehr das Vorhandensein einer Phenylamidogruppe vermuthet werden. Es wäre dementsprechend die Auffassung der Constitution der neuen Base wie folgt abzuändern:



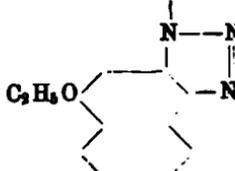
Nach dieser Auffassung erscheint die Base nicht mehr als Derivat des Phenylnaphtalins, sondern als äthoxyirtes Phenylorthonaphtylendiamin. In der That zeigt sie die grösste Aehnlichkeit mit dem früher von dem einen von uns beschriebenen ¹⁾ Phenylorthonaphtylendiamin. Die weitere Prüfung hat die Richtigkeit der entwickelten Auffassung völlig bestätigt. Die vorhin erwähnten bei der Diazotirung auftretenden farblosen Nadeln erwiesen sich als Azimido-

¹⁾ Otto N. Witt, diese Berichte XXI, 1184.

verbindung. Die Ueberführung in eine Methenylbase, die Entstehung von wohlcharakterisirten Azoniumbasen waren als vollgiltige Beweise für die Auffassung als Derivat des Orthonaphtylendiamins zu betrachten.

Azimidoverbindung.

Diese wird als ausschliessliches Umwandlungsproduct der neuen Base erhalten, wenn man dieselbe mit Amylnitrit und Alkohol übergiesst, kurze Zeit erwärmt, dann Essigsäure tropfenweise hinzufügt und die Lösung erkalten lässt. Aus der Lösung krystallisirt die Azimidoverbindung in glasklaren Rhomboëdern oder in Nadeln, welche sich in Rhomboëder verwandeln vom Schmp. 160°. Die Analyse bestätigte die erwartete Zusammensetzung:

<p>Berechnet für C_6H_5</p>  <p style="text-align: center;">N 14.53</p>	<p>Gefunden</p> <p>14.76 pCt.</p>
--	-----------------------------------

Methenylbase.

Kocht man die neue Base einige Zeit mit Ameisensäure und versetzt alsdann mit Alkohol, so krystallisirt die Methenylbase in langen, in Alkohol sehr schwerlöslichen Nadeln vom Schmp. 184—186°. Zur Krystallisation ist ein Petroleumäther vom Sdp. 100—140° am besten geeignet.

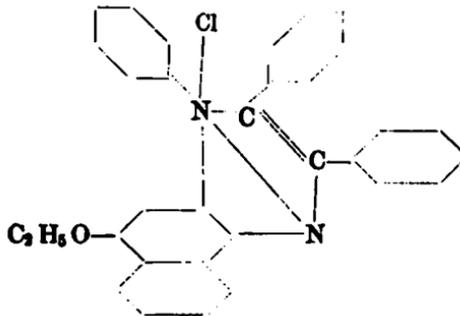
<p>Berechnet für $C_{19}H_{16}N_2O$</p> <p>N 9.72</p>	<p>Gefunden</p> <p>10.06 pCt.</p>
---	-----------------------------------

Aethoxyl-Phenylnaphtostilbazoniumchlorid.¹⁾

Diese ausserordentlich schöne Verbindung wird mit grösster Leichtigkeit erhalten, wenn man die neue Base in äquimolekularen Mengen mit Benzil mischt, etwa die anderthalbfache Menge Eisessig zufügt und kurze Zeit kocht. Aus der erhaltenen Masse zieht mit

¹⁾ Ich erlaube mir die Namen »Stilbazine« und »Stilbazoniumbasen« für die vom Benzil und Orthodiaminen sich ableitenden Condensationsproducte vorzuschlagen. Der Name Benzil eignet sich nicht zur Bildung zusammengesetzter Worte, das Stilben aber steht zum Benzil im selben Zusammenhang wie Naphtalin zum Naphtochinon und Phenanthren zum Phenanthrenchinon. Es entspricht also das »Stilbazin« genau dem »Naphtazin« und »Phenanthrazin«.
Witt.

Salzsäure leicht angesäuertes siedendes Wasser die Azoniumverbindung aus. Beim Erkalten der Lösung krystallisirt das Azoniumchlorid in schimmernden eigelben Nadeln, welche gesammelt und mit Aether ausgezogen werden, um Spuren von beigemengtem Benzil zu beseitigen. Durch Auflösen in siedendem Wasser und Zusatz von etwas Salzsäure wird die Substanz völlig rein erhalten. Ihre Constitution wird durch das Schema:



dargestellt. Die Analyse bestätigte diese Annahme:

Ber. für $C_{32}H_{25}N_2OCl$		Gefunden		
		I.	II.	
C	78.61	78.45	—	pCt.
H	5.12	5.57	—	»
N	5.73	—	6.22	»
Cl	7.27	—	—	»
O	3.27	—	—	»
100.00.				

Das Stilbazoniumchlorid ist ziemlich löslich in Wasser, sehr leicht löslich in Alkohol. Die Lösungen sind reingelb und besitzen eine wundervolle leuchtendgrüne Fluorescenz. Ueberschüssige Salzsäure hebt die Fluorescenz auf. Concentrirte Schwefelsäure löst mit reinvioletter Farbe, welche beim Verdünnen in Gelb übergeht.

Das Nitrat ist dem Chlorid sehr ähnlich, aber äusserst schwerlöslich.

Das Hydroxyd wird aus den Lösungen der Salze durch Kalihydrat gefällt. Es bildet blassgelbe Krystalle, deren blassgelbe ätherische Lösung nicht fluorescirt.

Erhitzt man die neue Base mit Phenanthrenchinon in Eisessiglösung so entsteht die Phenanthrazoniumbase. Die Salze derselben bilden rothe Nadeln, welche in Wasser schwer, in Alkohol leicht mit lachsrother Farbe und grüngelber Fluorescenz löslich sind. Ein ähnliches Condensationsproduct entsteht aus Nitro- β -Naphthochinon.

Reduction der Aether des Paratoluidin-azo- α -Naphtols.

Aus dem Paratoluidin-azo- α -Naphtol werden durch Kochen desselben mit alkoholischer Kalilauge und Jodmethyl oder Bromäthyl die entsprechenden Aether erhalten. Der Methyläther bildet rothe Prismen vom Schmp. 100—101°, der Aethyläther schmilzt bei 125°. Leider entstehen diese Körper noch viel weniger glatt als die entsprechenden Derivate des Anilin-azo- α -Naphtols. Es war uns dies um so störender, weil bei der Reduction die Paratoluidinderivate noch günstiger für unsere Zwecke sich verhalten, als die Anilinderivate. Sie werden nämlich ganz glatt in nur eine Base verwandelt, welche sich als das höhere Homologe der vorstehend beschriebenen erweist. Die Entstehung einer zweiten Base, wie bei den Anilinderivaten findet nicht statt. Dieser Umstand wirft ein gewisses Licht auf die vermuthliche Constitution der dem Chlorhydrat II zu Grunde liegenden Base.

In einer demnächst folgenden Abhandlung werden wir auf diese Verhältnisse näher eingehen. Einstweilen ist schon durch die vorstehend geschilderten Thatsachen der Beweis erbracht, dass die Aether der vom α -Naphtol sich ableitenden Azofarbstoffe bei der Reduction eine eigenartige, von den bisherigen Beobachtungen verschiedene Umwandlung erleiden. Wir behalten uns die weitere Untersuchung dieser Reaction vor.

Charlottenburg, Technische Hochschule, im März 1892.

149. Ernst Täuber: Ueber ein neues *o*-Amidoditolyllamin, ein Umlagerungsproduct des *p*-Hydrazotoluols.

(Vorgetragen in der Sitzung vom Verfasser.)

Das *p*-Hydrazotoluol wird unter dem Einfluss wässriger Mineralsäuren hauptsächlich in *p*-Azotoluol einerseits und in *p*-Toluidin andererseits umgewandelt, doch wurde schon vor längerer Zeit ein Umlagerungsproduct des *p*-Hydrazotoluols beobachtet, von dem man annahm, dass es in analoger Weise entstehe, wie Benzidin aus Hydrazobenzol und welches als *p*-Tolidin bezeichnet wurde. Melms beobachtete diese Base zuerst ¹⁾; er erhielt sie durch Einwirkung von schwefliger Säure auf die alkoholische Lösung des Hydrazotoluols. Später ²⁾ gewann Goldschmidt dieselbe Verbindung, indem er statt schwefliger Säure verdünnte Schwefelsäure anwandte.

¹⁾ Diese Berichte III, 554.

²⁾ Diese Berichte XI, 1626.