

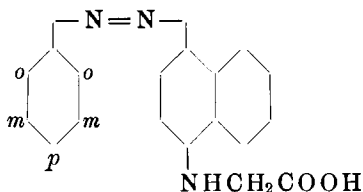
**235. A. Donner: Ueber Nitroderivate des Benzolazo- $\alpha$ -naphtylglycins.**

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Tübingen.]

(Eingegangen am 7. Mai.)

In einer früheren Mittheilung<sup>1)</sup> berichtete ich über das Verhalten von  $\alpha$ -Naphtylglycin zu Diazobenzol und das bei der Einwirkung beider Körper entstehende Benzolazo- $\alpha$ -naphtylglycin. Bei weiterer Bearbeitung dieser Untersuchungen habe ich die drei isomeren Nitroderivate des Diazobenzols auf  $\alpha$ -Naphtylglycin einwirken lassen und dadurch Körper erhalten, welche sich durch ihr Färbevermögen ebenfalls als Azoverbindungen charakterisirten und somit Nitroderivate des Benzolazo- $\alpha$ -naphtylglycins darstellen.

Da die Diazogruppe bei unbesetzter Parastellung in letztere eintritt, so kommt den Verbindungen die nachstehende Constitutionsformel zu, in welcher, je nach Art des angewandten Nitrodiazobenzols, eine der drei als *o*, *m* und *p* bezeichneten Stellungen durch die Nitrogruppe besetzt zu denken ist.



Die drei isomeren Verbindungen zeigen im Allgemeinen ein der Muttersubstanz ähnliches Verhalten; besondere Erwähnung verdienen jedoch die Kaliumsalze dieser Körper. Es zeigte sich bei der Analyse der Kaliumsalze des *p*- und *o*-Nitrobenzolazo- $\alpha$ -naphtylglycins, dass dieselben weniger Kalium enthalten, als der Formel der normal zusammengesetzten Salze, C<sub>18</sub>H<sub>13</sub>N<sub>4</sub>O<sub>4</sub>K, entspricht, dass in ihnen vielmehr Verbindungen der Kaliumsalze mit freier Amidosäure vorliegen. Auch in ihren Eigenschaften weichen diese Salze erheblich von dem Benzolazo- $\alpha$ -naphtylglycin ab, indem die ersteren braune, in Wasser schwer lösliche Körper darstellen. Das Kaliumsalz des *m*-Nitrobenzolazo- $\alpha$ -naphtylglycins besitzt normale Zusammensetzung und, wie dasjenige des einfachen Benzolazo- $\alpha$ -naphtylglycins, die Fähigkeit, Seide lebhaft anzufärben. Die Lösungen dieses Salzes sowie des Natrium- und Ammoniumsalzes in Wasser zeigen jedoch die eigenthümliche Eigenschaft, dass sie, während sie in der Wärme dünnflüssig und leicht filtrirbar sind, beim Erkalten gelatiniren.

<sup>1)</sup> Diese Berichte XXIV, 2902.

Von den freien Amidosäuren färbt die *p*-Verbindung Seide violett, die *m*-Verbindung gelbroth, die *o*-Verbindung unscheinbar braunroth; von den Kaliumsalzen ist nur dasjenige der *m*-Verbindung befähigt, Seide lebhaft anzufärben.

Ich lasse nachstehend die Beschreibung der drei isomeren Verbindungen folgen.

*p*-Nitrobenzolazo- $\alpha$ -Naphthylglycin.

Zur Darstellung dieses Körpers wurde *p*-Nitranilin in salzsaurer Lösung mit der berechneten Menge Natriumnitrit versetzt, das Gemisch bis zum fast völligen Verschwinden der Gelbfärbung bei einer 25° C. nicht überschreitenden Temperatur stehen gelassen und sodann mit einer Lösung der berechneten Menge  $\alpha$ -Naphthylglycin in verdünnter Salzsäure vereinigt. In der Mischung machte sich sehr bald durch Rothfärbung eine Reaction bemerkbar, zu deren Vollendung dieselbe mehrere Stunden stehen gelassen wurde. Während dieser Zeit hatte sich in der Flüssigkeit ein sehr feiner rother Niederschlag ausgeschieden, welcher durch Absaugen von der Mutterlauge befreit und mit Wasser ausgewaschen wurde. Zur weiteren Reinigung wurde die Verbindung mit mässig verdünnter Salzsäure im Mörser verrieben, abermals auf einem Filter gesammelt und über Aetzkali getrocknet. Nach dem Trocknen und Zerreiben stellt die Verbindung ein glänzend grünes Pulver dar, welches bei 178° C. unter Zersetzung schmilzt, in Wasser unlöslich, in Alkohol und Aceton in geringer Menge mit rother Farbe löslich ist. Die Substanz ist dichroitisch und erscheint im durchgehenden Lichte bläulichroth.

In der Verbindung liegt das salzsaure Salz des *p*-Nitrobenzolazo- $\alpha$ -naphthylglycins vor. Die Chlorbestimmung, welche durch Behandeln der Substanz mit Sodalösung und Versetzen des mit Salpetersäure angesäuerten Filtrates mit Silbernitrat ausgeführt wurde, ergab:

0.408 g Substanz lieferten 0.150 g Chlorsilber.

	Gefunden	Ber. für $C_{18}H_{14}N_4O_4HCl$
Cl	9.09	9.16 pCt.

Um von dem salzsauren Salze zur freien Amidosäure zu gelangen, wurde ersteres mit einer Lösung von Natriumacetat behandelt, von der Lösung durch Absaugen befreit und mit Wasser bis zum Verschwinden der Chlorreaction gewaschen. Die im Exsiccator getrocknete Substanz schmilzt unter Zersetzung bei 125° C., ist gleich dem salzsauren Salze glänzend grün und ebenfalls dichroitisch. Eine Stickstoffbestimmung nach Dumas ergab:

0.312 g Substanz lieferten 42.5 ccm Stickstoff bei 12° C. und 738 mm Druck.

	Gefunden	Ber. für $C_{18}H_{14}N_4O_4$
N	15.69	16.00 pCt.

Die Amidosäure ist in Wasser, Benzol und Schwefelkohlenstoff fast unlöslich, wenig löslich in Alkohol, Aceton und Chloroform zu rothgefärbten Lösungen. In concentrirter Salpetersäure löst sich die Substanz beim gelinden Erwärmen mit gelber Farbe, in concentrirter Schwefelsäure mit blauer Farbe, welch' letztere bei Zusatz von wenig Wasser in Roth übergeht. Aus der mit Wasser verdünnten alkoholischen Lösung nimmt Seide den Farbstoff mit schön violetter Farbe auf.

Versetzt man die Amidosäure mit Kalilauge, so nimmt sie eine braune Farbe an, ohne in Lösung zu gehen. Das entstandene Kaliumsalz stellt nach dem Auswaschen und Trocknen ein dunkelgrünes Pulver dar, welches bei 224—226° C. schmilzt; die gleiche Verbindung wurde durch Behandlung der Amidosäure mit Kaliumcarbonatlösung erhalten. Das Salz enthält, wie bereits erwähnt, weniger Kalium, als dem normalen Salze entspricht. Die Analyse deutete auf das Vorliegen einer Verbindung aus drei Molekülen normalen Kaliumsalzes und einem Moleküle freier Amidosäure hin; es würde demnach das Salz analog dem von Kraut und Hartmann<sup>1)</sup> dargestellten Silbersalze des einfachen Glycocolls,  $C_2H_3O_3 + 3C_2H_4O_2 Ag$ , zusammengesetzt sein.

0.419 g Substanz lieferten 0.073 g Kaliumsulfat.

	Gefunden	Berechnet für $3 C_{18}H_{13}N_4O_4K + C_{18}H_{14}N_4O_4$	Ber. für $C_{18}H_3N_4O_4K$
K	7.81	7.72	10.05 pCt.

Zur Ausführung der Kaliumbestimmung wurde das Salz mit verdünnter Schwefelsäure behandelt; das Kalium geht dabei als Sulfat in Lösung und wird von dem gleichzeitig entstandenen schwerlöslichen Sulfate der Amidosäure durch das Filter getrennt.

Das Salz ist in Wasser und Alkohol in sehr geringer Menge mit bläulichrother Farbe löslich und färbt Seide in diesen Lösungen mit schmutzig braunrother Farbe.

#### *o*-Nitrobenzolato- $\alpha$ -naphtylglycin.

Die Darstellung des salzsauren Salzes dieses Körpers geschah durch Vereinigung von *o*-Nitrodiazobenzol mit  $\alpha$ -Naphtylglycin in salzsaurer Lösung, wobei die Verbindung sofort als dunkelrother Niederschlag ausfällt. Im evacuirten Exsiccator über Aetzkali getrocknet, zeigt das Salz eine mattgrüne Farbe und schmilzt bei 147° C. Zur

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 133, 101.

Analyse wurde demselben die Salzsäure mittelst Natriumacetatlösung entzogen und das Filtrat mit Silbernitrat gefällt. Die Analyse ergab:

0.470 g Substanz lieferten 0.165 g Chlorsilber.

	Gefunden	Ber. für $C_{18}H_{14}N_4O_4HCl$
Cl	8.68	9.16 pCt.

Das Salz ist unlöslich in Wasser, Aether und Benzol, Alkohol, Eisessig und Chloroform nehmen geringe Mengen der Substanz auf und färben sich dabei lebhaft roth.

Aus dem salzsauren Salze lässt sich durch Behandeln desselben mit Natriumacetatlösung die freie Amidosäure gewinnen. Dieselbe stellt nach dem Trocknen und Zerreiben ein braunes Pulver dar, welches bei 94—96° C. unter Zersetzung schmilzt, in fast allen gebräuchlichen Lösungsmitteln schwerlöslich ist, denselben jedoch eine rothe Farbe ertheilt. Aus diesen gefärbten Flüssigkeiten nimmt Seide den Farbstoff mit schmutzig-rother Farbe auf. In dünner Schicht zeigt auch diese Verbindung Dichroismus. Eine Stickstoffbestimmung ergab:

0.248 g Substanz lieferten 35.8 cem Stickstoff bei 14° C. und 730 mm Druck.

	Gefunden	Ber. für $C_{18}H_{14}N_4O_4$
N	16.30	16.00 pCt.

Die Amidosäure verhält sich gegen Kalilauge ähnlich der zuvor beschriebenen Verbindung; sie nimmt einen dunkleren Farbenton an, ohne sich zu lösen. Das entstandene Kaliumsalz besitzt nach dem Trocknen eine braune Farbe. Auch hier ergab die Kaliumbestimmung für das normale Salz zu niedrige Zahlen; die Analyse lässt das Vorliegen einer aus gleichen Molekülen normalem Salze und freier Amidosäure bestehenden Verbindung vermuthen.

0.644 g Substanz lieferten 0.085 g Kaliumsulfat.

	Gefunden	Berechnet für
		$C_{18}H_{12}N_4O_4K + C_{18}H_{14}N_4O_4$
K	5.92	5.28 pCt.

Von Wasser wird die Substanz in sehr geringer Menge mit gelbrother Farbe aufgenommen. Fügt man zu dieser Lösung Essigsäure hinzu, so schlägt die Farbe in Roth um, welch' letztere wiederum bei Zusatz von Salzsäure in violet übergeht. Es entspricht dieser Farbenwechsel den drei Verbindungsstufen: Alkalisalz, freie Amidosäure und Säuresalz.

#### *m*-Nitrobenzolazo- $\alpha$ -naphtylglycin.

Das salzsaure Salz dieser Verbindung wurde analog den beiden vorigen Verbindungen durch Vereinigung von  $\alpha$ -Naphtylglycin mit *m*-Nitrodiazobenzol in salzsaurer Lösung dargestellt. Das Diazotiren

des *m*-Nitranilins geschah unter Eiskühlung. Bei der Veinigung der Componenten tritt sofort intensive Rothfärbung ein und das salzsaure Salz scheidet sich als dunkelrother Niederschlag ab. Auch hier wurde das Salz nach der Trennung von der Mutterlauge zur Vermeidung von Dissociation nochmals mit Salzsäure behandelt.

Der Körper zeigt im trockenen Zustande eine rothbraune Farbe, schmilzt bei  $177^{\circ}$  C., ist in Wasser, Benzol und Chloroform unlöslich, in Alkohol und Aceton wenig löslich mit gelber Farbe. Fügt man zu den letzteren Lösungen alkoholische Salzsäure hinzu, so erhalten dieselben die Eigenschaft, in dünner Schicht violett zu erscheinen. Es erklärt sich diese Erscheinung wohl dadurch, dass in der anfänglichen Lösung die Substanz im dissociirten Zustande vorhanden ist, bei Zusatz von Salzsäure jedoch wiederum Bildung des Salzes eintritt und der Lösung des letzteren die beobachtete Eigenschaft zukommt.

Die analog der vorigen Chlorbestimmung ausgeführte Analyse ergab:

0.464 g Substanz lieferten 0.164 g Chlorsilber.

	Gefunden	Ber. für $C_{18}H_{14}N_4O_4HCl$ .
Cl	8.74	9.16 pCt.

Das salzsaure Salz lässt sich durch Behandeln mit Kaliumcarbonatlösung in das Kaliumsalz überführen, welches letzteres in warmem Wasser leicht löslich ist. Die Lösung des Salzes lässt sich im warmen Zustande leicht filtriren, zeigt jedoch die eigenthümliche Eigenschaft, beim Erkalten zu gelatiniren, wodurch die Reinigung des Salzes durch Krystallisation unmöglich gemacht wird. Die Eigenschaft des Gelatinirens wird indessen aufgehoben durch Zusatz reichlicher Mengen Kaliumchloridlösung. Während das Salz in der Wärme in Kaliumchloridlösung ziemlich leicht löslich ist, ist es darin in der Kälte fast unlöslich und scheidet sich beim Erkalten der Lösung in gelbbraunen mikroskopischen Nadeln ab. Das so abgeschiedene Salz wurde von der Mutterlauge durch Absaugen befreit, nach dem Trocknen mit wenig abgekühltem Wasser gleichmässig verrieben und abermals von der Flüssigkeit durch Absaugen getrennt. Die so dargestellte Verbindung schmilzt bei  $213-214^{\circ}$  C., löst sich leicht in warmem destillirtem Wasser, etwas schwerer in Alkohol zu intensiv gelbroth gefärbten Lösungen. Das Salz besitzt die normale Zusammensetzung, wie aus der folgenden Analyse, welche analog der vorigen Kaliumbestimmung ausgeführt wurde, hervorgeht:

0.723 g Substanz lieferten 0.155 g Kaliumsulfat.

	Gefunden	Ber. für $C_{18}H_{13}N_4O_4K$
K	9.62	10.05 pCt.

Versetzt man die stark verdünnte Lösung des Salzes mit Säuren, so zeigt sich auch hier mit den drei Verbindungsstufen Farbenwechsel: bei Zusatz von Essigsäure wird die Lösung roth, bei Zusatz von Salzsäure violet. Aus der wässrigen Lösung des Kaliumsalzes nimmt Seide den Farbstoff mit lebhaft rother Farbe auf.

Die Darstellung der freien Amidosäure geschieht in einfacher Weise durch Versetzen der wässrigen Lösung des Kaliumsalzes mit Essigsäure bis zur sauren Reaction. Der entstehende Niederschlag wird beim Erwärmen krystallinisch und zeigt sich unter dem Mikroskope in Form blauer Nadeln. Nach dem Auswaschen und Trocknen besitzt die Substanz eine röthlichbraune Farbe, erscheint in dünner Schicht bei durchgehendem Lichte blau und schmilzt bei 139° C. unter lebhafter Gasentwicklung. Eine Stickstoffbestimmung nach Dumas ergab:

0.202 g Substanz lieferten 28 ccm Stickstoff bei 10° C. und 733 mm Druck.

Ber. für $C_{13}H_{14}N_4O_4$	Gefunden
N 16.00	15.98 pCt.

Die freie Amidosäure ist in Wasser unlöslich und auch in allen anderen gebräuchlichen Lösungsmitteln entweder gar nicht oder nur in sehr geringen Mengen löslich. Aether und Aceton färben sich in Berührung mit der Substanz gelb, Chloroform und Eisessig roth. In concentrirter Salpetersäure löst sich die Verbindung unter vorübergehender Violetfärbung mit gelber, in concentrirter Schwefelsäure mit dunkelblauer Farbe, letztere geht jedoch bei Zusatz von wenig Wasser in Roth über.

Aus der mit Wasser verdünnten alkoholischen Lösung nimmt Seide den Farbstoff mit gelbrother Farbe auf.

### 236. Arthur Weinberg: Ueber *p*-Amidoalkyl-*o*-toluidin.

(Eingegangen am 10. Mai.)

Während das *p*-Amidodialkylanilin, dieses für die Farbenindustrie so überaus wichtige Durchgangsmaterial, nach allen Richtungen hin untersucht ist, kennt man das theoretisch nahestehende homologe *p*-Amidodialkyl-*o*-toluidin bis jetzt noch nicht. Zahlreich mögen allerdings die Versuche sein, die in den Laboratorien der grossen Fabriken angestellt worden sind, um zu diesem Analogon des werthvollen Diamins zu gelangen. Auf dem Wege aber, der zu dem Phenyl-derivat führt, kann man zum Tolylderivat nicht gelangen. Das