

444. Otto N. Witt und Hans von Helmholt: Ueber die Reductionsproducte alkylirter Azofarbstoffe der Naphtalinreihe.

[III. Mittheilung.]

(Eingegangen am 14. August.)

In der ersten, in Gemeinschaft mit Christoph Schmidt veröffentlichten Mittheilung über diesen Gegenstand¹⁾ ist hervorgehoben worden, dass bei der Reduction des Aethyläthers des Anilinazo- α -naphtols sich zwei verschiedene Basen bilden, von denen wir zunächst nur die eine, welche wir als Base I bezeichnet haben, beschrieben und bezüglich ihrer Constitution aufgeklärt haben. In den Mutterlaugen von dieser Base befindet sich die von uns zunächst als Base II bezeichnete Verbindung, deren Reindarstellung und Erforschung grosse Schwierigkeiten bereitet hat. Es gelingt nämlich nur äusserst schwierig, die immer noch vorhandenen letzten Reste der Base I zu beseitigen, gerade sie aber bewirken eine Verschmierung des Materials während der Arbeit, so dass man durch oft wiederholte Krystallisation gerade das Gegentheil von dem erreicht, was man bezweckte. Schliesslich gelang es, die nachfolgende Methode zur Reindarstellung der Base II aufzufinden.

Reducirt man den Aether in der in unsrer ersten Mittheilung angegebenen Weise, versetzt dann mit Salzsäure und lässt, anstatt wie s. Z. angegeben, sofort zu filtriren, die Flüssigkeit während einer Nacht stehen, so erhält man einen dicken Krystallbrei, in welchem nunmehr die beiden Basen als Chlorhydrate enthalten sind, während die davon abfiltrirte Flüssigkeit ausser etwas Anilin keine organischen Verbindungen mehr enthält. Vertheilt man nunmehr den schneeweissen Krystallkuchen in viel Wasser, so bleibt das Chlorhydrat der Base I ungelöst, während dasjenige der Base II in Lösung geht und aus derselben durch erneuten Zusatz von Salzsäure niedergeschlagen wird. Durch Krystallisation aus heisser sehr verdünnter Salzsäure kann dieses Salz in Form weisser, schwach bläulich gefärbter Nadeln ganz rein erhalten werden. In dieser reinen Form wurde nun die Base unschwer als alter Bekannter wieder erkannt. Sie erwies sich als das durch mannichfache charakteristische Reactionen ausgezeichnete Aethylparamido- α -naphtol, ein Befund, welcher auf analytischem Wege bestätigt wurde.

Die Base II war somit nicht ein nothwendiges Product der eigentlichen, von uns beobachteten Umlagerung, sondern sie verdankte ihre Entstehung einer nebenher verlaufenen normalen Spaltung des Azofarbstoffes durch das Reductionsmittel, wie sie ja auch von

¹⁾ Diese Berichte 25, 1013.

Grandmougin und Michel (Diese Berichte 25, 979) beobachtet worden ist.

Unter diesen Umständen lag es nahe, den Versuch zu machen, das Reductionsverfahren in solcher Weise auszubilden, dass dabei die Aufspaltung des Farbstoffes ganz vermieden würde und die nunmehr als alleiniges Product des Umlagerungsvorganges erkannte Base I mit Ausschluss aller Nebenproducte entstände. Nachdem verschiedene Reductionsmittel, wie Zinkstaub, Schwefelammonium u. a., von denen eine besonders milde Wirkung erwartet werden konnte, sich als ungeeignet erwiesen hatten, wurde das erstrebte Ziel durch eine Modification des ursprünglich benutzten Verfahrens erreicht.

Wenn man nämlich den Aethyläther des Anilino- α -naphtols in alkoholischer Lösung mit Zinnsalz ohne Zusatz von Salzsäure erwärmt so findet vollkommene Entfärbung statt. Die erhaltene Lösung enthält aber zunächst keine Spur der in Wasser vollkommen unlöslichen Base I, sondern ein neues Product, welches sich aus der mit viel Wasser verdünnten, nur wenig milchig getrüben Flüssigkeit mit Aether ausschütteln lässt. Beim Verdunsten des Aethers verbleiben ölige Tröpfchen, welche sich indessen in wenigen Augenblicken in Krystalle verwandeln und nunmehr alle Reactionen der Base I zeigen. Offenbar enthält die alkoholische Lösung den aus dem Azofarbstoff intermediär entstehenden Hydrazokörper, welcher sich aber so leicht in die Base I verwandelt, dass seine Isolirung in grösserer Menge und seine nähere Untersuchung bisher unterbleiben mussten. Dagegen bietet er ein Mittel, die Base I mit vortrefflichen Ausbeuten ganz glatt darzustellen.

Zu diesem Zwecke werden 25 g des Aethers mit 50 ccm Alkohol und 45 g Zinnsalz gelinde bis zum Beginn der Reaction erwärmt, die man nun ohne weitere Wärmezufuhr sich beenden lässt und wenn nöthig durch gelinde Kühlung mässigt. Man erhält eine farblose Lösung, welche man, wenn nöthig, filtrirt und alsdann mit 200 ccm 12procentiger Salzsäure vermischt. Die Flüssigkeit trübt sich milchig, wird immer dickflüssiger und bildet schliesslich, nach etwa 12 stündigem Stehen einen dicken weissen Krystallbrei, welcher blos abfiltrirt, mit Wasser gut gewaschen und getrocknet zu werden braucht, um ein reines Chlorhydrat der Base I darzustellen. Soll das Präparat längere Zeit aufbewahrt werden, so thut man gut, durch Verreiben mit Ammoniak die freie Base herzustellen und diese aus Alkohol umzukrystallisiren.

In der ersten Abhandlung ist gezeigt worden, dass auch die Aether des Paratoluidinazo- α -naphtols bei der Reduction durch Zinnsalz mit besonderer Leichtigkeit die Umlagerungserscheinung zeigen. Es erschien von Interesse auch bei diesem homologen Azokörper den Vorgang etwas näher zu studiren. Diesem Vorhaben stand aber der Umstand entgegen, dass das Paratoluidinazo- α -naphtol sich mit Hülfe von Alkylhaloïden nur äusserst schwierig ätherificiren lässt. Von dem

Methyläther wurden kaum 5—10 pCt. der theoretischen Ausbeute, von dem Aethyläther sogar noch viel geringere Ausbeuten erhalten. Es erwuchs uns somit die Aufgabe, eine leichte und ausgiebige Methode zur Aetherificirung des Azofarbstoffes zu finden. Eine solche ergab sich in der Behandlung desselben mit Chlorzink, Salzsäure und demjenigen Alkohol, dessen Radical in den gesuchten Aether eingeführt werden soll. Die Bildung von Aethern phenolartiger Körper auf diesem Wege ist neu. Sie ist besonders überraschend im vorliegenden Falle, da ja, wie bereits in der ersten Mittheilung gezeigt worden ist, die gebildeten Aether selbst wieder durch alkoholische Salzsäure mit grösster Leichtigkeit aufgespalten und in den nicht alkylirten Azofarbstoff zurückverwandelt werden. Nichts desto weniger gelingt die Aetherificirung auf obigem Wege vollkommen glatt und mit grösster Sicherheit, falls man die richtigen Verhältnisse einhält und für den Ausschluss von Wasser möglichst Sorge trägt. Die angewandten Alkohole müssen daher auch so viel als möglich wasserfrei sein.

Paratoluidinazo- α -naphtholäthyläther.



Man erhält diesen prachtvollen Körper, wenn man ein Gemisch aus gleichen Theilen Paratoluidinazo- α -naphthol mit fünf Theilen absoluten Aethylalkohols übergiesst, in welchen vorher 1 Theil Salzsäuregas eingeleitet wurde, und nunmehr die entstandene violette Lösung $\frac{1}{2}$ — $\frac{3}{4}$ Stunden auf dem Wasserbade erwärmt. Bei zu langem Erhitzen verschwindet der gebildete Aether wieder. Beim Erkalten der Lösung erfolgt Krystallisation, die ausgeschiedenen Krystalle werden mit Alkohol gewaschen und aus Toluol umkrystallisirt. Man erhält eine Ausbeute von 80 pCt. der Theorie an ganz reinem Product, dessen Schmelzpunkt, wie schon früher angegeben wurde, bei 125° liegt.

Der Aether krystallisirt aus Alkohol in rothgelben Prismen, aus Toluol in grossen Körnern, welche sich als kurze Säulen erweisen und bei tief scharlachrother Farbe in der Durchsicht einen leuchtenden blauen Metallglanz auf der Oberfläche zeigen.

Die Reinheit des Aethers, welcher für die nachfolgenden Versuche in grösserer Menge als Ausgangsmaterial hergestellt worden war, wurde durch die Analyse controllirt:

Ber. für $\text{C}_{19}\text{H}_{13}\text{N}_2\text{O}$.

Procente: N 9.69.

Gef. » » 9.67.

Reduction des Aethers.

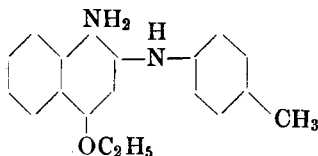
Für die Herstellung des aus diesem Azokörper hervorgehenden Homologen der Base I wurde in ganz ähnlicher Weise verfahren, wie

es oben für diese letztere angegeben wurde, auch wurden genau die gleichen Mengen der Ingredienzien angewendet. Das Chlorhydrat der Base wurde in schneeweissen Krystallen erhalten, welche in Alkohol gelöst und sofort auf freie Base weiter verarbeitet wurden, indem man die alkoholische Lösung mit Ammoniak im Ueberschuss versetzte. Die ausgeschiedenen Krystalle der freien Base wurden aus Petroleumäther vom Sdp. 100—140° umkrystallisirt und auf diese Weise analysenrein erhalten. Die Ausbeuten sind vortrefflich, aus 50 g des Azokörpers werden regelmässig 75—80 g trocknen Chlorhydrates erhalten.

Die neue Base, welche man als ein Aethoxyl-Paratolyl-Ortho-Naphtylendiamin bezeichnen kann, krystallisirt aus Petroleumäther in weissen sternförmig gruppirten Nadeln vom Schmp. 118—119° und besitzt die der Formel $C_{19}H_{20}N_2O$ zukommende Zusammensetzung:

Analyse: Ber. Procente: C 78.09, H 6.85, N 9.59.
 Gef. » » 78.00, » 7.79, » 9.87.

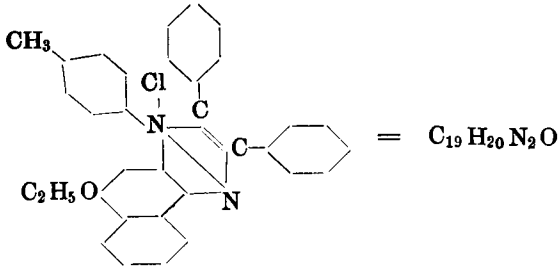
Dass die Base wirklich die von uns ihr zugeschriebene Constitution:



besitzt, ergibt sich aus ihrem Verhalten gegen Orthodiketone.

Paratolyl-Aethoxynaphtostilbazoniumchlorid.

Dieses Homologe der früher (diese Berichte 25, 1017) beschriebenen Verbindung wurde nach einer Methode erhalten, welche als eine Verbesserung der früher gegebenen Vorschrift bezeichnet werden kann. Nachdem nämlich durch zweistündiges Kochen der Umlagerungsbase mit der äquivalenten Menge Benzil in eisessigsaurer Lösung die Condensation stattgefunden hat, wird, um geringe, aber in hohem Grade störende, Mengen theeriger Nebenproducte zu entfernen, das Reaktionsgemisch in Wasser gegossen und mit Aether durchgeschüttelt. Die die Verunreinigungen enthaltende ätherische Schicht wird abgehoben und entfernt. Aus der zum Sieden erhitzten und mit Salzsäure angesäuerten Lösung scheidet sich beim Erkalten das Azoniumchlorid aus, welches durch wiederholte Krystallisation aus salzsäurehaltigem Wasser vollkommen rein erhalten wurde. Die Ausbeute ist gut, aus 6 g der Base und 4.3 g Benzil werden 8 g des Azoniumchlorides erhalten. Die Eigenschaften desselben sind dem der entsprechenden Phenylverbindung zum Verwechseln ähnlich. Die Analyse bestätigte die für die Formel



erwartete Zusammensetzung:

Analyse:	Ber. Procente:	C 78.81,	H 5.37,	N 5.57,	Cl 7.06.
Gef.	»	» 78.30,	» 5.76,	» 5.68,	» 5.73, » 6.97.

Safranin.

Durch Erhitzen des Stilbazoniumchlorides mit alkoholischem Ammoniak auf 130° entsteht, genau so wie es früher für das Phenyl-derivat gezeigt worden ist (diese Berichte 25, 2003), ein Farbstoff, welcher der Safranin-Gruppe angehört. Die Aufarbeitung des Rohinhaltes geschah, wie früher, durch Aufnehmen in verdünnter Essigsäure und Ausfällen des Chlorhydrates durch Salzsäure. Der durch mehrmaliges Umlösen gereinigte Farbstoff bildet schimmernde rothe Blättchen, welche in Wasser schwer, in Alkohol leicht löslich sind. Die alkoholische Lösung besitzt eine grüngelbe Fluorescenz, welche auch auf der durch den Farbstoff prächtig rosenroth gefärbten Seide bemerkbar ist. Wie bei den meisten Farbstoffen dieser Gruppe, so krystallisirt auch hier das Chlorhydrat mit einem Molekül Krystallwasser.

Analyse: Ber. für $\text{C}_{31}\text{H}_{24}\text{N}_3\text{Cl} + \text{H}_2\text{O}$.

	Procente:	H_2O 3.66,	N 8.54,	Cl 7.23.
Gef.	»	» 3.61,	» 8.75,	» 7.42.

Tartrazoniumbasen.

Es schien von Interesse, die Prüfung des Verhaltens der so sehr reaktionsfähigen Umlagerungsbasen auch auf ihr Benehmen gegen ein Orthodiketon auszudehnen, welches in Folge seines eigenartigen Baues in seinem Verhalten mancherlei Besonderheit zeigt, nämlich auf die Dioxyweinsäure. Versuche, welche in dieser Richtung zunächst mit der früher beschriebenen Base I angestellt wurden, zeigten, dass die Reaction verhältnissmässig schwierig sich vollzieht. Etwas günstiger ist der Verlauf bei der heute beschriebenen Tolybase, doch lassen auch hier die Ausbeuten zu wünschen übrig. Immerhin ist es uns in beiden Fällen gelungen, die gesuchten Carbonsäuren der Azoniumbasen herzustellen, wir lassen daher die Beschreibung unserer Versuche folgen.

Phenyl-Aethoxylnaphto-Tartrazoniumchlorid.

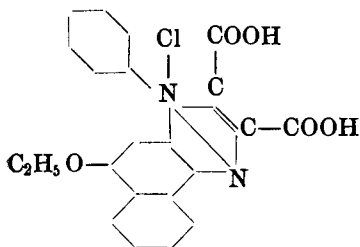
Je 5 g Base I und dioxyweinsauren Natriums werden fein gepulvert mit 200 ccm 50 procentiger Essigsäure übergossen und auf dem Wasserbade etwa 20 Minuten erwärmt. Dann werden 50 ccm Eisessig hinzugefügt. Bei weiterem Erwärmen entsteht nun eine tiefrothe Lösung, welche mit Wasser verdünnt, aufgekocht, filtrirt, abgekühlt und zur Entfernung theeriger Beimengungen mit Aether ausgeschüttelt wird. Die wässrige Lösung wird mit etwas Salzsäure versetzt und auf dem Wasserbade eingeeengt. Auf Zusatz einer gesättigten Kochsalzlösung fällt nun die gesuchte Verbindung in gelben Krystallflocken aus. Diese wurden in Alkohol gelöst und mit Aether wieder ausgefällt. Es gelang indessen nicht, auf diese Weise ein analysenreines Präparat zu erhalten. Wir haben uns daher auf die Analyse des Platindoppelsalzes beschränken müssen, welches in Form goldglänzender Blättchen erhalten wird, wenn man die Lösung des Chlorides mit Platinchlorid versetzt.

Analyse: Ber. für $2(C_{22}H_{17}O_5N_2Cl) + PtCl_4 + 2H_2O$.

Procente: Pt 15.88, N 4.58.

Gef. » » 15.76, » 4.52.

Die neue Verbindung ist in Wasser und Alkohol sehr leicht mit schön gelber Farbe und prachtvoller grüner Fluorescenz löslich. Aether und Benzol lösen sie nicht. Concentrirte Schwefelsäure löst mit dunkelrother Farbe, welche beim Verdünnen mit Wasser gelb wird. Auf Grund der Bildungsweise des Körpers und der Ergebnisse bei seiner Analyse schreiben wir ihm die Constitution:



zu und finden eine Bestätigung dieser Annahme in den nachfolgenden, an dem höheren Homologen angestellten Beobachtungen.

Paratolylnaphto-Tartrazoniumchlorid.

Die Herstellung dieser Verbindung erfolgt aus der Tolybase und dioxyweinsaurem Natrium in genau derselben Weise, wie sie oben für das Phenylderivat angegeben wurde. Während aber dieses letztere aus seiner wässrigen Lösung nicht durch Salzsäure, sondern nur durch Kochsalz fällbar ist, theilt die hier beschriebene Verbindung mit den Stilbazoniumbasen die Eigenschaft der Fällbarkeit durch Salzsäure. In Folge dessen gelingt es leicht, sie in analysenreinem Zustande her-

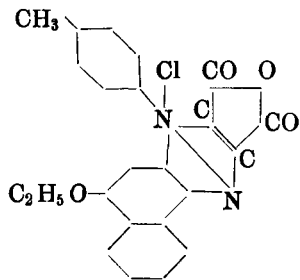
zustellen. Die aus der wässrigen Lösung durch Salzsäure niederschlagenen gelben Blättchen geben bei der Analyse Zahlen, welche beweisen, dass in dem Molekül der Verbindung eine Anhydrisirung der beiden benachbarten Carboxylgruppen stattgefunden hat. Doch gelingt es sehr leicht, auch diejenige Modification der Substanz herzustellen, in welcher die beiden Carboxylgruppen intact erhalten sind. Es genügt zu diesem Zwecke, die gelben, durch Salzsäure gefällten Blättchen in sehr wenig Wasser heiss zu lösen. Beim Erkalten krystallisiren dann rothe Nadeln, welche jedenfalls ein Molekül Wasser mehr enthalten als die gelbe Verbindung und sich ihrerseits in diese zurückverwandeln lassen, wenn man ihre Lösung durch Salzsäure fällt. Leider sind diese rothen Nadeln so hygroskopisch und zersetzlich, dass es nicht gelingt, sie zur Analyse vorzubereiten. Dagegen konnte die Zusammensetzung der gelben Blättchen mit aller Sicherheit ermittelt werden.

Analyse der gelben Blättchen. Berechnet für $C_{22}H_{17}N_2O_4Cl$

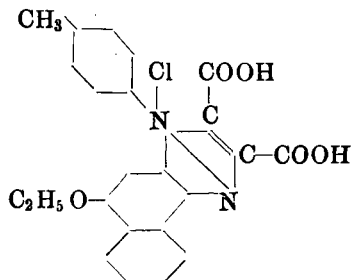
Procente: C 65.64, H 4.04, N 6.66, Cl 8.44.

Gef. » » 65.80, » 4.98, » 6.88, 6.95, » 8.55, 8.70.

Die eigenthümliche, durch den Farbenwechsel leicht zu constatirende Anhydrisirung im Molekül konnte auch bei der Phenylverbindung andeutungsweise beobachtet werden. Durch sie wird auch die auffallende Thatsache erklärt, dass bei der Darstellung der Tartrazoniumbasen zunächst tiefrothe Lösungen entstehen, aus denen dann nach Zusatz von Salzsäure gelbe Krystalle abgeschieden werden. Dagegen stimmt allerdings, wie oben gezeigt wurde, die Analyse der ebenfalls gelb gefärbten Platinverbindung des Phenylderivates nur auf die Annahme der Gegenwart intacter Carboxylgruppen. Immerhin scheint es zulässig für die oben beschriebene gelbe und rothe Tolyverbindung die nachstehenden Constitutionsformeln anzunehmen:



gelbe Verbindung
($C_{23}H_{17}N_2O_4Cl$)



rothe Verbindung
($C_{23}H_{19}N_2O_5Cl$)

Das weitere Studium der durch Einwirkung von Dioxyweinsäure auf monosubstituirte Orthodiamine entstehenden Tartrazoniumbasen bleibt vorbehalten.

Charlottenburg, Technische Hochschule, im August 1894.