

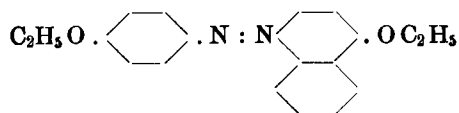
445. Otto N. Witt und Arthur Buntrock: Ueber die Reductionsproducte alkylirter Azofarbstoffe der Naphtalinreihe.

[Vierte Mittheilung.]

(Eingegangen am 1. August.)

Die vorliegende Untersuchung ist eine Fortsetzung der von dem Einen von uns und Christoph Schmidt in diesen Berichten¹⁾ veröffentlichten Mittheilungen, die über die Reductionsproducte alkylirter Azofarbstoffe der Naphtalinreihe handeln.

In diesem Falle wurde das zweifach-äthylirte Amidophenol-azo- α -naphtol, der Phenetidin-azo- α -naphtoläthyläther²⁾,



dessen verschiedene Darstellungsweisen aus: 1) Amidophenol-azo- α -naphtol, 2) Amidophenol-azo- α -naphtoläthyläther und 3) Phenetidin-azo- α -naphtol unten beschrieben sind, der Reduction unterworfen.

Amidophenol-azo- α -naphtol.

Zur Darstellung dieser Verbindung werden 14,5 g salzsaures *p*-Amidophenol in 100 g Wasser gelöst, mit der berechneten Menge Salzsäure versetzt und mit Natriumnitrit in 35 ccm Wasser diazotirt. Das Gemisch gießt man nach kurzem Stehen unter Kühlung in eine Lösung von 14,5 g α -Naphtol in 100 ccm Alkohol. Auf Zusatz von Alkali und Uebersättigung mit Essigsäure scheidet sich Amidophenol-azo- α -naphtol,



in kleinen glänzenden Blättchen ab, die leicht in Alkali und Ammoniak mit dunkelrother Farbe löslich sind. In concentrirter Schwefelsäure löst sich dieser Farbstoff mit blauer Farbe.

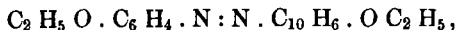
Phenetidin-azo- α -naphtoläthyläther.

20 g des auf diese Weise erhaltenen Azofarbstoffes werden nun in 100 ccm Alkohol und 35 ccm 33 proc. Kalilauge gelöst und mit 25 g Bromäthyl am Rückflusskühler 2 Stunden erhitzt. Zum Schluss werden nochmals 10 g Bromäthyl hinzugegeben und es wird wiederum einige Zeit erhitzt. Die Reaction lässt sich nicht ganz zu Ende führen.

¹⁾ Diese Berichte 25, 1013 und 2003.

²⁾ Wir benutzen auch hier wieder die von G. Schultz vorgeschlagene Nomenclatur der Azofarbstoffe.

Gießt man den Kolbeninhalt in verdünnte Kalilauge, so bleibt unverändertes, zum Theil verschmiertes Amidophenol-azo- α -naphthol gelöst, während der Aether sich sofort ausscheidet. Er wird mit Wasser und verdünnter Kalilauge ausgewaschen, bis das ablaufende Filtrat farblos ist, zuletzt mit wenig Alkohol; durch Krystallisation aus Benzol erhält man ihn rein. Phenetidin-azo- α -naphtholäthyläther,



ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Aether und Benzol, aus letzterem, sowie aus Alkohol krystallisirt er in gelbrothen Nadeln und Prismen mit blauem Flächenschimmer, löslich in Alkohol und Eisessig, weniger in Ligroin, unlöslich in Alkalien. Schmp. 122—123°. Concentrirte Schwefelsäure löst mit blauvioletter Farbe.

Die Analyse ergab folgende Zahlen:

Ber. für $\text{C}_{20} \text{H}_{20} \text{N}_2 \text{O}_2$.

Procente: N 8.75.

Gef. » » 8.99.

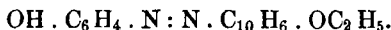
Bei der Behandlung des Amidophenol-azo- α -naphthols mit Bromäthyl und Kalilauge entsteht also eine zweifach äthylirte Verbindung.

Es erschien uns von Interesse, auch die beiden Aether kennen zu lernen, in denen je nur eine der beiden Hydroxylgruppen äthylirt, die andere aber noch intact ist.

Amidophenol-azo- α -naphtholäthyläther.

Zur Herstellung dieses Körpers wurde der Aethyläther des *p*-Amido- α -naphthols (Naphthophenetidin) diazotirt und die erhaltene Diazoverbindung mit Phenol in wässriger, mit Natriumacetat versetzter Lösung gekuppelt. Auf Zusatz von Ammoniak scheidet sich der Amidophenol-azo- α -naphtholäthyläther als gelber Niederschlag aus und wird durch Umkrystallisation aus verdünntem Alkohol gereinigt.

Entsprechend seiner Darstellungsweise hat dieser Aether die Constitution:



Durch wiederholte Krystallisation gereinigt, schmilzt er bei 171°.

Dieselbe Verbindung erhält man, wenn man Amidophenol-azo- α -naphthol nach dem in der vorstehenden Abhandlung beschriebenen Verfahren mit Chlorzink und alkoholischer Salzsäure auf dem Wasserbade erhitzt.

Die Analyse bestätigte die erwartete Zusammensetzung:

Analyse: Ber. für $\text{C}_{18} \text{H}_{16} \text{N}_2 \text{O}_2$.

Procente: N 9.59.

Gef. » » 9.73.

Der Aether löst sich in verdünnter Kalilauge mit gelber Farbe, in kaltem verdünntem Ammoniak ist er schwer löslich, etwas lös-

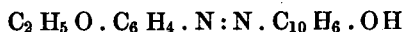
licher in heissem Ammoniak. Mit Bromäthyl und Kalilauge kann man die Hydroxylgruppe in dieser Verbindung äthyliren und so zu dem oben beschriebenen Phenetid-azo- α -naphtoläthyläther gelangen.

Phenetidin-azo- α -naphtol.

Den zweiten im Benzolring äthoxylirten Aether erhält man auf folgende Weise:

8.6 g salzsaures *p*-Phenetidin werden in 110 ccm Wasser gelöst und mit Natriumnitrit und Salzsäure diazotirt. Zur Vervollständigung der Reaction lässt man einige Zeit stehen und giesst dann das Gemisch in eine Lösung von 7.2 g α -Naphtol in 100 ccm Alkohol. Der Aether scheidet sich in bronceglänzenden Krystallen aus, die abfiltrirt und mit heissem Wasser ausgewaschen werden. Aus den Mutterlaugen krystallisirt nach mehrtägigem Stehen eine weitere Menge des Aethers. Man reinigt ihn durch Krystallisation aus verdünntem Alkohol und verdünnter Essigsäure.

Die Analyse ergab auf die Formel



passende Resultate.

Analyse: Ber. für $\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_2$.

Procente: N 9.59.

Gef. » » 9.72.

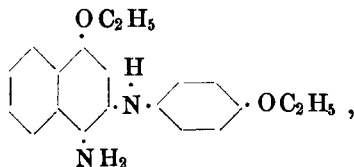
Phenetidin-azo- α -naphtol schmilzt bei 168° . Verdünnte Kalilauge löst mit orangerother Farbe, in Ammoniak ist der Aether wenig löslich, dagegen leicht löslich in Benzol und Aether. Concentrirte Schwefelsäure färbt blauviolett.

Durch Behandlung mit Bromäthyl und Kalilauge kann man eine weitergehende Aethylirung dieser Verbindung vornehmen. Es entsteht der oben bereits beschriebene Phenetid-azo- α -naphtoläthyläther.

Reduction des Phenetid-azo- α -naphtoläthyläthers.

Dieser Aether vom Schmp. 122—123 wird bei der Reduction mit Zinnchlorür und Salzsäure auf dem Wasserbade in *p*-Amidophenetol und *p*-Amidonaphtoläthyläther gespalten.

Reducirt man dagegen mit Zinnchlorür in Alkohol ohne Salzsäure, so erhält man durch nachträgliche Umlagerung des intermediär gebildeten Hydrazokörpers (s. d. vorsteh. Abhandl.) eine neue Base:



das Diäthoxyphenylorthonaphtylendiamin.

4 g Phenetidín-azo- α -naphtholäthyläther werden gemischt mit 12 g Zinnsalz, in Alkohol gelöst und solange am Rückflusskühler erhitzt, bis Entfärbung eintritt. Auf Zusatz von 300 g siedender 12 proc. Salzsäure scheidet sich sofort das Chlorhydrat des Umlagerungsproductes in weissen Flocken aus. Noch lauwarm filtrirt man ab und wäscht mit warmer 12 proc. Salzsäure, zuletzt mit Wasser aus. Das Chlorhydrat kann durch Lösen in Alkohol und Wiederausfällen mit Salzsäure gereinigt werden; jedoch ist es nicht rathsam, diese Operation oft zu wiederholen, da das Chlorhydrat sich an der Luft violett färbt und schliesslich eine tiefgreifende Zersetzung erfährt.

Versetzt man die alkoholische Lösung mit Natriumacetat, so scheidet sich die freie Base in weissen perlmutterglänzenden Schuppen ab. Zur Reinigung krystallisirt man dieselben aus Ligroïn um. Die neue Base wird so in langen, schneeweissen, verfilzten Nadeln erhalten, die bei 103° schmelzen und sich bei längerem Liegen an der Luft roth färben.

Analyse: Ber. für $C_{20}H_{23}N_2O_2$.

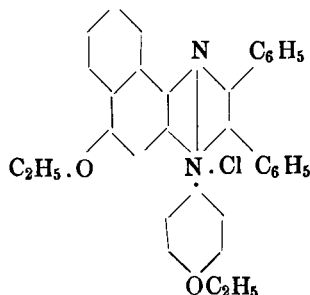
Procente: N 8.70.

Gef. » » 9.02.

Die Constitution dieser Base ist die eines alkylirten Orthodiamins. Es ergibt sich dies ohne allen Zweifel aus den Reactionen der Verbindung. Sie condensirt sich mit Orthodiketonen zu neuen Basen, welche die charakteristischen Eigenschaften der Azoniumbasen zeigen.

Diäthoxyphenylnaphstolbazoniumchlorid.

Zur Darstellung dieser Verbindung werden äquimoleculare Mengen des Chlorhydrates der Base und Benzil in der 15fachen Menge Alkohol gelöst und 4 Stunden am Rückflusskühler erhitzt. Man verreibt alsdann mit Wasserdampf den Alkohol und überschüssiges Benzil, nimmt den Rückstand in viel heissem Wasser auf und entfernt durch Ausschütteln mit Aether die letzten Antheile des Benzils und theeriger Verunreinigungen. Aus der wässrigen Lösung fällt Salzsäure das Diäthoxyphenylnaphstolbazoniumchlorid,



in gelben glänzenden Kryställchen aus, die durch Lösen in Wasser

und Ausfällen mit Salzsäure und durch Krystallisation aus verdünntem Alkohol gereinigt werden.

Analyse: Ber. für $C_{34}H_{29}N_2ClO_2$.

Procente: N 5.26.

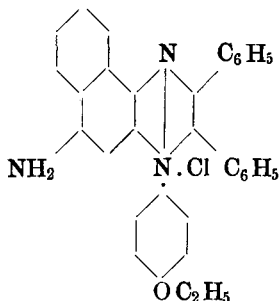
Gef. » » 5.52.

Das neue Stilbazoniumchlorid ist leicht in Alkohol und heissem Wasser mit gelber Farbe und grüngelber Fluorescenz löslich. Ueberschüssige Salzsäure hebt die Fluorescenz auf. Von concentrirter Schwefelsäure wird es mit violetter Farbe aufgenommen, die beim Verdünnen in Gelb übergeht.

Das Nitrat ist schwer löslich; überhaupt zeigt der Körper die grösste Aehnlichkeit mit der früher (diese Berichte 25, 1018) beschriebenen analogen Base. Wie diese liefert sie ein

Safranin.

Durch Einführung der Amido- für eine Aethoxylgruppe im Stilbazoniumchlorid entsteht das Safranin:



Man erhält diesen schönen Farbstoff, wenn man das Diäthoxyphenylnaphthostilbazoniumchlorid mit überschüssigem alkoholischem Ammoniak im Rohr auf 120—130° erhitzt. Aus dem erhaltenen Product bläst man Alkohol und Ammoniak mit Dampf ab und löst den Rest in heissem Wasser. Salzsäure fällt aus dem Filtrat das Chlorid des Safranins in rothen Nadeln aus, die solange mit Wasser ausgewaschen werden, bis das ablaufende Wasser nur noch gelbroth gefärbt ist. Zur Reinigung wird wiederholt in Wasser gelöst und mit Salzsäure ausgefällt. Das Chlorid wird so in schönen rothen Nadelchen erhalten, die in Wasser und Alkohol mit gelbrother Farbe und grün-gelber Fluorescenz löslich sind. Concentrirte Schwefelsäure löst mit violetter Farbe, die beim Verdünnen mit Wasser durch Grün in Rosa übergeht. Seide wird schön rosenroth mit starker orange-gelber Fluorescenz gefärbt.

Die Verbindung krystallisirt mit einem Molekül Krystallwasser, das sie bei 150° verliert, wobei die Nadeln dunkelroth werden.

Analyse: Ber. für $C_{32}H_{26}N_3ClO \cdot H_2O$.

Procente: H_2O 3.45.

Gef. » » 3.22.

Für die wasserfreie Substanz wurden folgende Analysenergebnisse gefunden:

Analyse: Ber. für $C_{32}H_{26}N_3ClO$.

Procente: C 76.27, H 5.16, N 8.34, Cl 7.05.

Gef. » » 76.55, » 5.67, » 8.47, 8.51, » 7.16.

Das Platindoppelsalz wird aus einer alkoholischen Lösung des Farbstoffes durch Platinchlorid niedergeschlagen; die erhaltenen rothen Kryställchen sind in Wasser unlöslich und zeigen den berechneten Platingehalt:

Analyse: Ber. für $(C_{32}H_{26}N_3ClO)_2 \cdot PtCl_4$.

Procente: Pt 14.46.

Gef. » » 14.55.

Die vorstehend mitgetheilten analytischen Ergebnisse sowie die Aehnlichkeit des Safraninfarbstoffes mit den früher (diese Berichte 25, 2004) beschriebenen zeigen, dass bei der Behandlung der neuen Stilbazoniumbase mit Ammoniak nur die eine und zwar wahrscheinlich die am Naphtalinrest gebundene Aethoxylgruppe durch die Amidogruppe ersetzt wird. Unsere Hoffnung, auf diesem Wege glatt zu der zweifach amidirten Safraninbase zu gelangen, hat sich somit zunächst nicht realisirt. Indessen weist das constante Auftreten von geringen Mengen eines schön blaurothen Farbstoffes in den Mutterlaugen des Safranins darauf hin, dass sich vielleicht Versuchsbedingungen werden finden lassen, bei welchen beide Aethoxylgruppen der Stilbazoniumbase sich durch Amid ersetzen lassen. Wir sind mit der experimentellen Prüfung dieser Frage beschäftigt und behalten uns weitere Mittheilungen über die erzielten Ergebnisse vor.

Charlottenburg, im Juli 1894.

Technologisches Laboratorium der Techn. Hochschule.

446. Rudolf Lesser: Zur Kenntniss der Monosulfosäuren des Phenyl- β -Naphtylamins und der aus ihnen entstehenden Azofarbstoffe.

(Eingegangen am 9. August.)

Während die Sulfosäuren der Naphtylamine bei ihrer hervorragenden technischen Wichtigkeit ziemlich genau untersucht sind, kann man dies von jenen der Phenylnaphtylamine nicht behaupten, obwohl sie auch theilweise in die Technik schon Eingang gefunden haben. Ich habe es daher auf Veranlassung von Hrn. Prof. Witt