

Diese Verbindung verdankt ihre Entstehung jedenfalls einer geringen Verunreinigung der Tetrabromcrotonsäure mit Tribromcrotonsäure. Die Tetrabromcrotonsäure, aus welcher dieses polymere Tribrompropylen erhalten worden war, war nicht absolut rein und hatte den Schmelzpunkt 143° .

Der in Ammoniak lösliche Theil besteht theils aus ein wenig unveränderter Tetrabromcrotonsäure, welche beim Ansäuern der ammoniakalischen Lösung niederfällt, theils aus etwas Mucobromsäure.

Bei Ausführung dieser Versuche bin ich mit dankenswerthem Eifer von Hrn. Salomon unterstützt worden.

389. Eug. Bamberger und Fr. Meimberg: Einige weitere Beobachtungen über Azofarbstoffe.

[Mitgetheilt von E. Bamberger.]

(Eingegangen am 17. Juli.)

Das Resultat einer kürzlich erschienenen Abhandlung¹⁾, welche die vergleichende Untersuchung der aus normalen und aus Isodiazoverbindungen entstehenden Reactionsproducte zum Gegenstand hatte, gipfelte in dem Satz: »die Isomerie der beiden Diazohydrate verschwindet bei den bisher untersuchten Umsetzungen, d. h. aus normalen und Isoverbindungen entstehen identische Reactionsproducte«. An der Richtigkeit dieses Ausspruchs ist jetzt nicht mehr zu zweifeln, nachdem die Identitätsfrage auch in jenen zwei Fällen, in welchen sie damals noch unentschieden war, in dem erwarteten Sinne beantwortet werden konnte. Wir haben uns nämlich inzwischen überzeugt, dass die aus normalem und aus Iso-*p*-nitrodiazobenzol sowohl mittels Methyl- wie Aethylanilin entstehenden Farbstoffe in jeder Beziehung identisch sind²⁾.

Es bedarf keines besonderen Hinweises, dass das Ergebniss jener vergleichenden Untersuchung nicht eben zu Gunsten der sterischen Diazo-Hypothese spricht, denn man sieht nicht ein, warum der Uebergang der normalen Diazokörper in Amido- und Diazoamidoverbin-

¹⁾ Diese Berichte 28, 837.

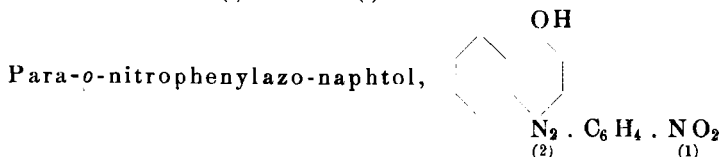
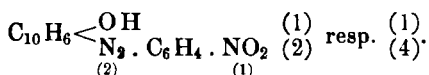
²⁾ Wenn man die aus normalem Diazosalz entstehenden oft (4—5 Mal) aus kochendem Ligroin umkrystallisirt und jedesmal längere Zeit der Behandlung mit Thierkohle unterwirft, so verlieren sie ihren orangen Farbenton und werden rein gelb (diese Berichte 28, 844). — Ebenso hat sich die früher geäußerte (p. 847) Vermuthung als richtig erwiesen, dass das aus Toluol erhaltene *p*-Nitrophenylazo-*m*-kresol identisch ist mit dem aus Alkohol krystallisirenden.

dungen in den zahlreichen, daraufhin geprüften Fällen ausnahmslos von einer »Drehung der Syn- in die Antistellung« begleitet ist.

In derselben Abhandlung theilte ich mit, dass sowohl aus normalem wie aus Iso-*p*-nitrodiazobenzol zwei isomere (α - und β -) Farbstoffe entstehen, deren Isomerieverhältniss, wie ausdrücklich am Schluss bemerkt wurde, später erörtert werden sollte. Dieser Erörterung bin ich durch die inzwischen erschienene Publication von Hrn. Hantzsch¹⁾ überhoben worden. Derselbe hat festgestellt, dass es sich um Ortho- und Paraisomerie handle. Die nämliche Ansicht hatte ich nicht nur längst mit voller Bestimmtheit verschiedenen Fachgenossen gegenüber mündlich und schriftlich ausgesprochen, sondern auch durch einen bereits am letzten Arbeitstag des vergangenen Wintersemesters von Hrn. Dr. Meimberg ausgeführten Reagensglasversuch begründet, demzufolge der α - — nicht aber der β - — Körper bei der Reduction 1,4-Amidonaphtol liefert, welches (nach Entfernung des *p*-Phenylendiamins) durch den beim Erwärmen mit Eisenchlorid auftretenden intensiven Geruch nach α -Naphtochinon sicher erkannt wurde; es war selbstverständlich aufs sorgsamste festgestellt worden, dass der isomere Farbstoff bei der Reduction keine Spur 1,4-Amidonaphtol resp. α -Naphtochinon entstehen lässt²⁾. Den (mir also längst bekannten) Inhalt der Hantzsch'schen Notiz hatte ich in meine heutige Publication mit aufzunehmen beabsichtigt.

Die nachfolgenden Versuche zeigen aufs Neue, dass der Diazorest auch bei »freiem Parapunkt« in Orthostellung zum Phenolhydroxyl treten kann:

Isomere (ortho und para) o-Nitrophenylazo- α -naphtole,



5 g *o*-Nitranilin wurden mit 10 g 37procentiger Salzsäure und 2.8 g Natriumnitrit diazotirt, filtrirt, auf 100 ccm verdünnt und bei 0° in

¹⁾ Diese Berichte 28, 1124.

²⁾ Ich habe diesen entscheidenden Versuch (und meine längst feststehende Deutung jener Isomerie) damals nur deshalb nicht mit angeführt, weil ich ihn zum Zweck der Isolirung der Reductionsproducte nochmals in grösserem Maassstab wiederholen wollte. Das war mir — da mein Material verbraucht war — vor den Osterferien aus hier nicht zu erörternden Gründen unmöglich. Ich hatte es natürlich für ausgeschlossen gehalten, dass ein Anderer die von

eine Lösung von 5 g α -Naphtol und 12 g Natriumacetat in 100 ccm Sprit gegossen. Der nach halbstündigem Stehen abgesaugte Krystallbrei wurde erst mit siedendem Benzol extrahirt, dann aus kochendem Xylol umkrystallisirt. Man erhielt in allen Fällen ein und denselben Körper.

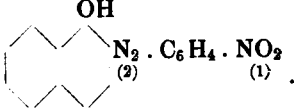
Dunkelrothe, bronceglänzende, flache Nadeln, welche unter Zersetzung bei 244—245° schmelzen. Lösungsfarbe in concentrirter Schwefelsäure violettblau. In Alkohol, Aether, Chloroform, Aceton, Benzol in der Kälte schwer löslich, leicht in kochendem Xylol und Amylalkohol. Verdünnte (etwa vierprocentige) wässrige Natronlauge nimmt den Farbstoff mit tiefrother, beim Erkalten sich nicht ändernder Farbe auf.

Analyse: Ber. für $C_{16}H_{11}N_3O_2$.

Procente: C 65.53, H 3.75, N 14.33.

Gef. » » 65.10, » 4.06, » 14.15.

Reduction: 0.15 g wurden mit einer durch Zinn geklärten concentrirten salzsauren Zinnsalzlösung bis zur Entfärbung gekocht; dann wurde Sodalösung hinzugefügt und ausgeäthert. Der Aetherrückstand, in Schwefelsäure gelöst und mit Eisenchlorid versetzt, schied einen Brei gelber Nadeln ab, welche sich — einmal durch Dampfdestillation gereinigt — als α -Naphtochinon erwiesen. Ausser dem Schmelzpunkt und Geruch traf auch die ebenso charakteristische wie empfindliche Farbenreaction ¹⁾ zu, welche alkoholisches Phenylhydrazin erzeugt. Vorherige Entfernung des bei der Reduction zugleich mit 1,4-Amidonaphtol entstehenden *o*-Phenylendiamins ist überflüssig.

Ortho-*o*-nitrophenylazo- α -naphtol,  $N_2 \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$

5 g Orthonitrodiazobenzolmethylester, $NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot N : N \cdot OCH_3$, aus *o*-Nitroisodiazobenzolsilber und Jodmethyl bereitet, wurden 24 Std. lang bei 0° der Einwirkung von 5 g α -Naphtol in 50 ccm natriumtrockenem Benzol überlassen. Der sich allmählich ausscheidende Farbstoff (5 g) zeigte den Schmp. 215—222° und erwies sich als Gemenge des Para- und Orthofarbstoffs, deren Trennung etwas mühsam und verlustreich ist. Die Benzolmutterlauge hinterlässt neben

mir ausdrücklich angekündigte Fortsetzung meiner Versuche unmittelbar nach deren Publikation in die Hand nehmen würde. Durch obige Textmittheilung sind auch ohne Weiteres die in der Hantzsch'schen Notiz enthaltenen, auf mich bezüglichen Unrichtigkeiten corrigirt.

¹⁾ Nach einigen Augenblicken hell-violetter Färbung, welche auf Zusatz von Natronlauge durch Braun und Blau in Schmutzig-Graugrün umschlägt. Bezüglich des Schmelzpunkts vom α -Naphtochinon vergl. diese Berichte 23, 880.

α -Naphtol so wenig harzdurchsetzten Farbstoff, dass die Aufarbeitung kaum verlohnt.

Das bei 215—222° schmelzende Rohproduct wurde zunächst mit 300 ccm 5procentiger Natronlauge gekocht und nach dem Erkalten vom Ungelösten (4 g) abfiltrirt, welches den Schmp. 210—215° zeigt; die alkalische Lösung scheidet auf Säurezusatz 0.4 g des oben beschriebenen Parafarbstoffs (244—245°) ab. Jene 4 g wurden nun aus 200 ccm kochendem Xylol umkrystallisirt, welches beim Erkalten den grössten Theil wieder abscheidet (A, vom Schmp. 220—222°), während nur 0.5 g aus der verdunstenden Mutterlauge erhalten werden (B, vom Schmp. 200°). A wurde durch nochmalige Krystallisation aus Xylol in zwei Fractionen getrennt: A₁ (240°) und A₂ (210°). A₁ liefert durch wiederholtes Umlösen aus siedendem Xylol eine weitere Menge reinen Parafarbstoffs.

Die niederschmelzenden Antheile B und A₂ wurden vereinigt und abwechselnd aus Toluol und Amylalkohol umkrystallisirt, bis sie schliesslich den scharfen und constanten Schmp. 215—216° zeigten, welcher dem reinen Orthofarbstoff zukommt.

Letzterer bildet braunrothe, glänzende Nadeln von charakteristisch grasgrünem Oberflächenschimmer, welche sich in conc. Schwefelsäure im allerersten Moment grün, dann aber grünlich braunroth auflösen — ganz ähnlich wie die kürzlich beschriebenen Ortho- α -naphtolfarbstoffe. Heisse, 4procentige Natronlauge nimmt sie schwieriger wie den Parafarbstoff und mit hellerer, dunkel himbeerrother Farbe auf, welche sich beim Erkalten merklich aufhellt; nach reichlichem Wasserzusatz bleibt so wenig in Lösung, dass Säurezusatz keine Abscheidung bewirkt. (Unterschied vom Parakörper, welcher unter gleichen Bedingungen durch Salzsäure in gelben Flocken gefällt wird.)

Analyse: Ber. für C₁₆H₁₁N₃O₃.

Procente: C 65.53, H 3.75, N 14.33.

Gef. » » 65.53, » 4.06, » 14.19.

Der Farbstoff löst sich schwierig in Alkohol, Aether, kaltem Amylalkohol und Benzol, leicht in heissem Xylol und Aceton auf.

Reduction: 0.15 g wurden in oben angegebener Weise reducirt, nur wurde die hier langsamer erfolgende Auflösung durch Eisessigzusatz unterstützt. Darauf wurde die Flüssigkeit in überschüssige Lauge gegossen und einige Male ausgeäthert; der Aetherrückstand (Phenylendiamin) gab — wie der Vorsicht halber festgestellt wurde — mit Eisenchlorid kein α -Naphtochinon.

Die alkalisch wässrige Schicht wurde darauf mit Essigsäure angesäuert, und ebenfalls ausgeäthert. Verdünnte Schwefelsäure entzog diesem Aetherextract das 2.1-Amidonaphtol, dessen Lösung sich durch überschüssiges Ammoniak erst grünlich, dann von der Oberfläche aus blauviolett färbte, um sehr bald in reichlichster Menge violette Häutchen

von Imidonaphtochinon abzuschneiden. Diese Erscheinungen entsprechen genau der Beschreibung von Liebermann und Jacobson¹⁾. α -Naphtochinon wurde durch Erwärmen mit Eisenchlorid nicht erzeugt.

Während sich die (der Orthoreihe angehörigen) β -Naphtolfarbstoffe bekanntlich von den (Para)- α -naphtolfarbstoffen durch ihre Unlöslichkeit in wässrigen Alkalien unterscheiden, bedingt die Stellungsisomerie bei den kürzlich und heute von mir beschriebenen Ortho- und Para- α -naphtolfarbstoffen²⁾ keinen so tiefgreifenden Unterschied. Alle diese Substanzen sind — gleichviel ob die Substituenten sich in Ortho- oder Parastellung befinden — in wässrigen Laugen löslich; geringe Differenzen bestehen nur insofern, als die der Orthoreihe angehörigen Farbsalze ein wenig leichter durch reines Wasser zerlegbar scheinen als die Isomeren.

Ob daher die Alkaliunlöslichkeit der bekannten β -Naphtolfarbstoffe auf die Orthostellung der Substituenten zurückgeführt werden muss, ist fraglich. Bekanntlich löst sich auch Phenylazo-*p*-kresol in wässrigem Alkali auf.

Alle bisher bekannten Ortho- α -naphtolfarbstoffe werden von conc. Schwefelsäure mit eigenthümlich grünstichig braunrother Farbe aufgenommen, welche dem Phenyl- und *p*-Nitrophenylazo- β -naphtol nicht zukommt.

Ueber die Kupplungsfähigkeit der Dialkylorthotoluidine

einige Versuche anzustellen, wurden wir durch verschiedene Zuschriften aus technischen Kreisen veranlasst, denen zufolge die Existenz des unlängst aus *p*-Nitrodiazobenzol und Dimethylorthotoluidin erhaltenen Farbstoffs im Widerspruch mit den bisherigen Erfahrungen stehen sollte. Dialkylorthotoluidine, welche sich auch im Uebrigen abweichend von tertiären Basen verhalten, gelten nämlich als unfähig, mit Diazokörpern Farbstoffe zu erzeugen³⁾. Daraufhin haben wir die Einwirkung von *p*-Nitrodiazobenzolchlorid auf Dimethylorthotoluidin (und Natriumacetat) nochmals aufs sorgfältigste studirt und unsere früheren Resultate genau bestätigt gefunden. Aus 3 g Nitranilin wurden 3.5—3.8 g fast chemisch reinen Farbstoffs erhalten. Die bei dem Kupplungsvorgang zu beobachtende, schwache Gasentwicklung

¹⁾ Ann. d. Chem. 211, 55.

²⁾ In dem neulich von mir besprochenen Fall entseht der Orthofarbstoff trotz freier Parastellung (unter gewissen Bedingungen) weitaus überwiegend oder sogar ausschliesslich (diese Berichte 28, 852); bei der Einführung des Orthonitrodiazobenzolrestes dagegen (s. oben) konnten wir bisher den Eintritt in die Orthostellung zum α -Naphtolhydroxyl nur in untergeordnetem Maass beobachten.

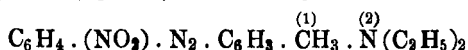
³⁾ vgl. z. B. Weinberg, diese Berichte 25, 1611.

ist lediglich eine Folge der Einwirkung des als Lösungsmittel benutzten Alkohols auf das Diazosalz; arbeitet man, was empfehlenswerther ist, in essigsaurer Lösung ohne Alkohol, so wird die Gasentwicklung vermieden. Dass der Farbstoff in der That die normale Zusammensetzung besitzt, beweisen folgende, neuerdings ausgeführte Analysen:

Ber. für	$C_6H_4(NO_2) \cdot N_2 \cdot C_6H_3(CH_3)N(CH_3)_2$	
Procente:	C 63.38,	H 5.63, N 19.72,
Gef. »	» 63.40—63.12,	» 6.13—6.29, » 19.80—19.91.

Da uns von einem Fabrikanten eine Probe von Diäthylorthotoluidin zugesandt wurde, damit wir uns überzeugen sollten, dass diese Base zur Erzeugung von Azofarbstoffen unfähig sei, haben wir auch — und zwar ohne alle Schwierigkeit — mittels des zur Verfügung gestellten Präparats das

p-Nitrophenylazodiäthyl-*o*-toluidin,



dargestellt: 5 g *p*-Nitranilin wurden diazotirt und — nachdem unverbrauchte salpetrige Säure durch einen Luftstrom entfernt war — in eine Lösung von 6 g Diäthylorthotoluidin und 18 g Natriumacetat in 100 ccm 60 procentigen Alkohol bei 0° eingetragen. Der Farbstoff scheidet sich nach und nach unter gleichzeitiger Gasentwicklung als öliges Harz ab, welches allmählich erstarrt und dann eine krystallinische, dunkelrothbraune Masse bildet (5 g, Schmp. 100—105°). Dieselbe war, nachdem sie unter Zusatz von Salzsäure in heissem Alkohol gelöst, filtrirt und mit Ammoniak gefällt war, so rein, dass sie nun aus erkaltendem Alkohol in langen, diamantglänzenden, zu Drusen verwachsenen Nadeln von dunkelorange-rother Farbe und dem constanten Schmp. 107.5—108° krystallisirte. Aus Petroläther erhielt man etwas hellere, orangerothe flache Nadelchen. Leicht löslich in Aether, Benzol, Chloroform, heissem Alkohol, ziemlich leicht in kochendem Ligroin (50—70°).

Analyse: Ber. für	$C_{17}N_4H_{20}O_2$
Procente:	C 65.38, H 6.41, N 17.95.
Gef. »	» 65.53, » 6.76, » 18.11, 18.12.

Auch hier verläuft die Farbstoffbildung ohne Gasentwicklung, wenn man statt in alkoholischer, in essigsaurer Lösung operirt.

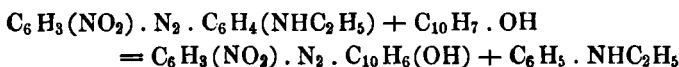
Mittels *p*-Nitroiso diazobenzol vermochten wir aus Diäthylorthotoluidin ebenso wenig einen Azofarbstoff zu erhalten, wie früher aus Dimethylorthotoluidin¹⁾.

¹⁾ Diese Berichte 28, 843.

Die mitgetheilten Versuche beweisen, dass die in technischen Kreisen vielfach verbreitete Ansicht über die Kupplungsunfähigkeit dialkylierter Orthotoluidine nicht begründet ist¹⁾.

Directe Ueberführung eines Azofarbstoffes in einen Anderen.

Die Beobachtung, dass *p*-Nitrophenylazomethyl- und äthylanilin die den Azokörpern sonst nicht zukommende Eigenschaft besitzt, eine essigsaure Lösung von α -Naphtylamin violetroth zu färben, deutete darauf hin, dass es unter Umständen möglich sei, die eine Componente eines Azofarbstoffes durch die Massenwirkung einer aromatischen Base oder eines Phenols zu deplaciren und durch die Reste dieser zu ersetzen. Man braucht in der That die bezeichneten Methyl- und Aethylanilin-farbstoffe nur einige Zeit in kalter essigsaurer Lösung der Einwirkung von α - oder β -Naphtol, α -Naphtylamin etc. zu überlassen, um die allmähliche Umwandlung in die betreffenden Naphtol- resp. Naphtylaminfarbstoffe beobachten zu können. Wie folgende, beispielshalber gegebene Gleichung zeigt:



werden dabei Methyl- bzw. Aethylanilin in Freiheit gesetzt, welche thatsächlich in der Reactionsflüssigkeit nachweisbar sind.

Diese Verdrängungserscheinung ist durchaus keine allgemeine; wir haben sie wenigstens bisher nur bei den beiden oben angeführten Azofarbstoffen constatiren können²⁾. Bei dem Aethylanilinfarbstoff vollzieht sie sich durchgehends schneller als bei dem der niederen Homologen.

Versuche mit *p*-Nitrophenylazomethylanilin,
 $\text{NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{N}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NHCH}_3$.

1. Aus einer Lösung von 3 g Farbstoff in 60 ccm Eisessig, welcher 2 g α -Naphtylamin zugesetzt waren, hatten sich nach 48 Std. 2.1 g violettbraune Nadelchen abgeschieden, welche einmal aus siedendem Xylol umkrystallisirt constant bei 251—252° schmolzen und auch im übrigen alle Eigenschaften des von Meldola beschriebenen *p*-Nitrophenylazo- α -naphtylamins zeigten.

¹⁾ Jedenfalls nicht in der Unbedingtheit, mit welcher sie mir mitgetheilt wurde. Wie sich diese Basen anderen Diazosalzen gegenüber verhalten, haben wir ebensowenig untersucht wie die oben beschriebenen Farbstoffe, welche an sich mit dem Zweck unserer Untersuchung nichts zu thun haben.

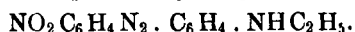
²⁾ Das hängt wohl damit zusammen, dass diese Farbstoffe auch unter abnormen Bedingungen gebildet werden — nämlich in essigsaurer Lösung, in welcher bisherige Erfahrungen Diazoamido — nicht aber Amidoazoderivate der Monalkylaniline entstehen sollten.

2. Derselbe Versuch, nur dass statt Naphthylamin 2.5 g α -Naphthol in Anwendung kamen. Nach 36 Std. konnten 3 g Naphtholfarbstoff abfiltrirt werden. Derselbe bestand, wie die Behandlung mit heissem Xylol und Amylalkohol lehrte, aus dem Gemisch der neulich beschriebenen Isomeren $\text{NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{N}_2\cdot\text{C}_{10}\text{H}_6^{(\alpha)}(\text{OH})[\text{OH}\cdot\text{N}_2^{(1)} \text{ resp. } \text{OH}\cdot\text{N}_2^{(2)}]$, unter welchen der Parakörper weitaus überwiegend war.

Zum Nachweis des deplacirten Methylanilins wurde die eisessigsaure Mutterlauge mit viel Wasser versetzt, filtrirt und nach der Uebersättigung mit Alkali der Destillation mit Wasserdampf unterworfen. Das übergelassene Oel wurde in Form des Nitrosamins und als Benzolsulfomethylanilid (weisse, seidenglänzende Nadeln vom constanten Schmp. 78—79°) als Monomethylanilin identificirt.

3. 1 g Farbstoff, in 40 ccm Eisessig gelöst, wurde mit 0.7 g β -Naphthol versetzt. Nach 48 stündigem Stehen hatten sich 0.5 g rothe Nadeln abgeschieden, welche nach einmaliger Krystallisation aus Xylol alle Eigenschaften des reinen *p*-Nitrophenylazo- β -naphthols (Schmp. 251—52°) zeigten.

Versuche mit *p*-Nitrophenylazoäthylanilin,



1. Aus einer Lösung von 3 g Farbstoff und 2 g α -Naphthylamin in 60 ccm Eisessig waren nach 48 Std. 2.3 g des entsprechenden Naphthylaminfarbstoffes abgesetzt, welcher — einmal aus Xylol umkrystallisirt — chemisch rein ist (Schmp. 251—52°). Das in der Mutterlauge sich vorfindende Aethylanilin wurde durch Dampfdestillation gereinigt und successive in das Nitrosamin und das asymmetrische Aethylphenylhydrazin übergeführt; letzteres leicht erkennbar an der erst beim Erwärmen eintretenden Wirkung auf Fehling's Lösung.

2. 3 g Farbstoff, 60 ccm Eisessig, 2.5 g α -Naphthol hatten nach 48 Std. 3 g eines Gemenges von Para- und Ortho-*p*-nitrophenylazo- α -naphthol abgeschieden, welche beide in reinem Zustand isolirt wurden (Schmp. 277—79° resp. 235°). Der Parakörper betrug 2.9 g, der Orthokörper 0.05 g.

3. Aus einer Lösung von 1 g Farbstoff und 0.7 g β -Naphthol in 20 ccm Eisessig konnten nach 24 Std. 0.6 g *p*-Nitrophenylazo- β -naphthol abfiltrirt werden, welche nach einmaliger Krystallisation aus Xylol rein waren.

Zum Schluss fügen wir einige

Beobachtungen über Entstehung von Disazofarbstoffen

hinzu, welche wir zufällig bei der Darstellung meist bekannter Präparate machten und deshalb mittheilen, weil sie die Angaben früherer Experimentatoren zu berichtigen bezw. zu ergänzen geeignet sind.

Bis-phenylazo- α -naphthol, $C_{10}H_5(OH) \cdot (N_2 C_6H_5)_2$,

ist in dem Product der Einwirkung von Diazobenzolchlorid auf alkalisches α -Naphthol bisher übersehen worden, obwohl es zu nicht weniger als etwa 33 pCt. darin enthalten ist.

10 g Anilin wurden mit 27 g Salzsäure (37 pCt.) und 8 g Natriumnitrit diazotirt und bei 0° in eine Lösung von 15 g α -Naphthol in 60 ccm 30procentiger Natronlauge und 100 ccm Wasser gegeben. Das nach dem Ansäuern abfiltrirte Rohproduct wurde mit verdünnter (etwa 3procentiger) Natronlauge erwärmt, abgekühlt und filtrirt. Die alkalische Lösung scheidet auf Essigsäurezusatz 15 g Benzolazo- α -naphthol ab, auf dem Filter hinterbleiben 8 g Bisphenylazo- α -naphthol, welche — abwechselnd aus heissem Benzol und Amylalkohol umkrystallisirt — grünschwarze, intensiv bronceglänzende, verfilzte Nadeln vom constanten Schmp. $190-191^\circ$ bilden, also etwa 8 höher schmelzen als Krohn¹⁾ angiebt, welcher dieselbe Substanz aus 2 Mol. Diazobenzol und 1 Mol. Naphthol erhalten hat. Lösungsfarbe in concentrirter Schwefelsäure dunkelgrau bis blaugrün. Analysen:

Analyse: Ber. für $C_{22}H_{16}N_4O$.

Procente: C 75.0, H 4.55, N 15.91.

Gef. » » 74.3, » 5.05, » 16.15.

Bis-*p*-tolylazo- α -naphthol, $C_{10}H_5(OH) \cdot (N_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_3)_2$,
scheint ebenfalls bisher der Beobachtung entgangen zu sein.

6 g *p*-Toluidin mittels 14 g Salzsäure (37 pCt.) und 4.2 g Natriumnitrit diazotirt, wurden einer Lösung von 8 g α -Naphthol in 30 ccm Natronlauge (30 pCt.) und 70 ccm Wasser bei 0° hinzugefügt. Das nach dem Ansäuern abfiltrirte Farbstoffgemenge (12 g) wurde wie oben getrennt. Der alkalilösliche Theil (7 gr) — aus Xylol in dunkelbordeauxrothen, grün metallisch glänzenden Nadeln vom Schmp. $209-210^\circ$ krystallisirend — ist identisch mit dem von Zincke und Rathgen²⁾ dargestellten *p*-Tolylazo- α -naphthol (Z. u. R., 208^o).

Das alkaliunlösliche (4.5 g) — der Bisfarbstoff — krystallisirt aus Xylol in violetschwarzbraunen, verfilzten, seideglänzenden Nadeln vom constanten Schmp. $205-206^\circ$, welche sich in concentrirter Schwefelsäure nicht wie der Monofarbstoff rothviolett, sondern schmutzig dunkelgrün auflösen und in verdünnter Natronlauge in der Kälte kaum, in der Hitze wenig löslich sind. Aceton, Aether, Alkohol nehmen sie schwer, Chloroform, heisses Nitrobenzol, Toluol und Xylol leicht auf.

¹⁾ Diese Berichte 21, 3240. Wir haben den Farbstoff auch nach den Angaben Krohn's dargestellt und den Schmelzpunkt genau wie bei unserem Präparat gefunden.

²⁾ Diese Berichte 19, 2486.

Analyse: Ber. für $C_{24}N_4H_{30}O$.

Procente: C 75.78, H 5.26, N 14.73.

Gef. » » 75.86, » 5.69, » 14.8—14.89.

Kuppelt man Diazobenzol mit α -Naphtol in salzsaurer Lösung, so entsteht lediglich der Monoazofarbstoff.

Bis-*p*-bromphenylazo- α -naphtol, $C_{10}H_5(OH) \cdot (N_2 \cdot C_6H_4 \cdot Br)_2$,

Aus 4 g *p*-Bromanilin, 7.2 g Salzsäure (37 pCt.) und 1.8 g Natriumnitrit einerseits und 3.2 g α -Naphtol, 20 ccm Natronlauge (30 pCt.) und 40 ccm Wasser andererseits werden — wenn in oben angegebener Weise verfahren wird — 2 g alkalilöslicher und 4 g löslicher Farbstoff erhalten.

Letzterer krystallisirt aus erkaltendem Nitrobenzol in dunkelbraunen, intensiv grünlänzenden, bei 237—238° schmelzenden Nadelchen, welche von concentrirter Schwefelsäure mit rein violetter Farbe aufgenommen werden und in Aether, Aceton, Eisessig, Alkohol, Benzol, Xylol schwer löslich sind. Unserer Ansicht, dass in diesem, in verdünntem Alkali ziemlich leicht löslichen Product *p*-Bromphenylazo- α -naphtol vorliegt, stand eine Angabe von Margary¹⁾ entgegen, welcher behauptet, letztere Substanz aus *p*-Bromdiazobenzol und α -Naphtol in zwei isomeren Modificationen von den Schmelzpunkten 185° resp. 195—196° erhalten zu haben²⁾. Daraufhin diazotirten wir *p*-Bromanilin [4 g mit 7.2 g HCl (30 pCt.) und 1.8 g Natriumnitrit], fügten es bei 0° zu einer Lösung von 3.2 g α -Naphtol in 50 ccm Alkohol und erhielten — und zwar ausschliesslich — einen Farbstoff, welcher in jeder Beziehung identisch war mit unserem oben beschriebenen. Leider hat Margary gar keine näheren Angaben über die von ihm benutzte Darstellungsweise gemacht, sodass eine genaue Nachprüfung seiner Angaben unmöglich ist.

Dass der von uns in beiden Fällen erhaltene Farbstoff *p*-Bromphenylazonaphtol ist, beweist folgende Analyse:

Analyse: Ber. für $C_{16}N_2H_{11}BrO$.

Procente: C 58.71, H 3.37, N 8.56, Br 24.46.

Gef. » » 59.58, » 3.63, » 8.56, » 23.93.

Der bei der Kupplung mit alkalischem α -Naphtol erhaltene, in verdünntem Alkali in der Kälte gar nicht, in der Wärme wenig (mit blassrother Farbe) lösliche Theil (s. oben) krystallisirt aus Benzol in grünlänzenden, verfilzten Nadeln vom Schmp. 233—235°, welche in Alkohol, Aether, Aceton, Chloroform schwierig, leicht in heissem Benzol und Toluol löslich sind und von concentrirter Schwefelsäure

¹⁾ Gaz. chim. Ital. 14, 271.

²⁾ Er sagt wenigstens, das Product aus *p*-Bromdiazobenzol und α -Naphtol sei identisch mit dem durch Bromiren von Phenylazo- α -naphtol erhaltenen; etzteres aber sei ein Gemenge zweier Isomeren (185 resp. 195—196°).

mit schmutzig-grüner Farbe aufgenommen werden. Folgende Analysen beweisen, dass hier der Bisazofarbstoff vorliegt:

Analyse: Ber. für $C_{22}N_4H_{14}Br_2O$.

Procente: N 10.98, Br 31.37.

Gef. » » 11.08, » 31.20.

Die mitgetheilten Fälle zeigen, dass die Entstehung von Bisazofarbstoffen bei Kupplungen mit α -Naphtol nur in alkalischer Lösung beobachtet werden konnte, hier aber eine sehr häufig auftretende Erscheinung ist.

Zürich, Chem.-analyt. Laborat. des eidgenöss. Polytechnicums.

390. H. G. Söderbaum: Ueber einige von Diphenyloxäthylamin sich ableitende heterocyclische Basen.

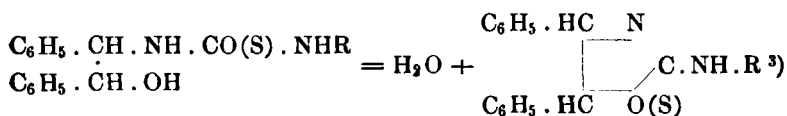
(Eingegangen am 27. Juli.)

Das Diphenyloxäthylamin, $HO \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH(C_6H_5) \cdot NH_2$, ist zuerst von H. Goldschmidt und N. Polonowska¹⁾ dargestellt worden, die es durch Reduction des Benzoinoxims mittels Natriumamalgam in alkoholischer Eisessiglösung erhielten.

Seit einiger Zeit mit dem Studium derjenigen Körper beschäftigt, welche aus den den Atomcomplex $HO \cdot C \cdot C \cdot NH \cdot CO(S) \cdot NHR$ enthaltenden Verbindungen durch Wasser- bzw. Schwefelwasserstoff-Abspaltung entstehen, habe ich u. A. über Derivate der eben genannten Base einige Beobachtungen gemacht, die hier kurz mitgetheilt werden mögen²⁾.

Die beim Behandeln des Diphenyloxäthylamins mit Isocyanaten bzw. Senfölen gebildeten Harnstoff- bzw. Schwefelharnstoffderivate lassen sich in der That — wenigstens in der Mehrzahl der Fälle — ohne allzu grosse Schwierigkeit in Condensationsproducte überführen, die ihrer Bildungsweise sowie ihren Eigenschaften nach als Abkömmlinge eines fünfgliedrigen, gemischten Kernes aufzufassen sind.

Die Reaction lässt sich durch folgende Gleichung veranschaulichen:



¹⁾ Diese Berichte 20, 492.

²⁾ Eine ausführliche Mittheilung ist am 12. Juni d. J. an die Königliche Akademie der Wissenschaften zu Stockholm eingereicht worden.

