

474. Otto N. Witt und Jens Dedichen:
Studien über das Anilinazo- α -Naphthol.

(Eingegangen am 8. November; vorgetragen in der Sitzung von Hrn. O. Witt.)

Das Anilinazo- α -naphthol und andere, durch die Einwirkung von Diazoverbindungen auf α -Naphthol entstehende Azofarbstoffe werden mit Unrecht als die genauen Analoga des Oxyazobenzols und seiner Verwandten angesehen. Wenn man sich mit diesen schönen Verbindungen etwas eingehender beschäftigt, so erkennt man bald, dass sie in mannichfacher Beziehung ein höchst eigenartiges Verhalten zur Schau tragen, für welches die ihnen auf Grund unserer bisherigen Anschauungen zugeschriebene, dem Oxyazobenzol vollkommen analoge Constitution keine genügende Erklärung bietet. Allerdings wird man, wenn man das vom Phenol in so vielen Dingen abweichende Verhalten des α -Naphthols berücksichtigt, von vornherein auch bei den von ihm sich ableitenden Azofarbstoffen auf mannichfache Abweichungen gefasst sein, aber die Eigenart der Azofarbstoffe des Alphanaphthols ist doch eine solche, dass man sich immer und immer wieder die Frage vorlegen muss, ob den beobachteten Verschiedenheiten nicht noch tiefere Ursachen zu Grunde liegen, als der blosse Ersatz eines Benzolkerns durch einen Naphthalinkern.

Solche Erwägungen waren es, welche den Einen von uns schon vor mehreren Jahren veranlassten, das Anilinazo- α -naphthol und seine Verwandten zum Gegenstande besonders eingehender Untersuchungen zu machen. Dabei wurde zunächst die eigenartige Umlagerung beobachtet ¹⁾, welche bei der Reduction der Aether dieser Farbstoffe sich einstellt. Obwohl nun gleichzeitig sowohl von P. Jacobson ²⁾, wie von Ernst Täuber ³⁾ ähnliche Umlagerungen auch in der Benzolreihe beobachtet und beschrieben wurden, so ergaben sich doch auch schon im Verlaufe der erwähnten Untersuchungen wiederum neue Besonderheiten der Azofarbstoffe des Alphanaphthols. Als eine solche muss z. B. der ausserordentliche Widerstand bezeichnet werden, welchen diese Körper den gewöhnlichen Alkylierungsmethoden für Phenole entgegen setzen. In der That lässt sich das Anilin-azo-alpha-naphthol durch Erhitzen mit Alkylhaloïden und Alkali nur mit sehr schlechten Ausbeuten alkyliren, und bei seinen höheren Homologen gelingt die Alkylierung auf diesem Wege überhaupt nicht mehr. Das Studium der an den Aethern dieser Farbstoffe beobachteten Umlagerungserscheinungen konnte nur erfolgen, nachdem eine neue Alkylierungsmethode für dieselben gefunden worden war, welche beim Oxy-

¹⁾ Otto N. Witt und Christoph Schmidt, diese Berichte **25**, 1013.

²⁾ P. Jacobson und W. Fischer, diese Berichte **25**, 992.

³⁾ Ernst Täuber, diese Berichte **25**, 1019.

azobenzol und seinen Verwandten nicht zum Ziele führt. Diese, im weiteren Verlaufe der Untersuchungen mitgetheilte ¹⁾ Methode besteht in der Erhitzung des Farbstoffes mit Chlorzink und einer Lösung von Salzsäuregas in dem Alkohol, dessen Aether man zu erhalten wünscht; sie ist also analog den für die Esterificirung von Alkoholen üblichen Methoden, welche im Allgemeinen bei Phenolen versagen. Da indessen auch das Alphanaphtol selbst in dieser Hinsicht eine Ausnahme bildet — sein Methyläther lässt sich z. B. sehr leicht durch Erhitzen von Alphanaphtol mit Methylalkohol und Schwefelsäure darstellen —, so lässt sich die Eigenart der Farbstoffe immerhin auf die Eigenart des in ihnen enthaltenen Phenols zurückführen.

Dagegen kann eine andere auffallende Eigenschaft dieser Farbstoffe nicht mehr durch ein entsprechendes Verhalten des Naphtols erklärt werden. Es ist dies ihr ausgesprochen basischer Charakter. Diese Farbstoffe gleichen in ihrem Verhalten vollständig den Amidosäuren, sie verbinden sich fast ebenso willig mit starken Säuren, wie mit Metalloxyden. Das Anilin-azo-Alphanaphtol löst sich mit prächtiger Orangefarbe in Kalilauge. Es wird weiter unten gezeigt werden, dass dabei ein wohl definirtes Salz entsteht. Versetzt man die Lösung mit einem Ueberschuss von Salzsäure, so wird sie tiefrothviolett und scheidet schimmernde graublau Krystalle ab, welche nicht etwa den freien Farbstoff, sondern sein salzsaures Salz darstellen. Der freie Farbstoff kann nur durch Fällung mit Essigsäure erhalten werden, bildet dunkelgranatrothe Krystalle mit grünlichem Bronceglanz und löst sich nicht mit violetter, sondern mit orangerother Farbe. Die Aether des Farbstoffes sind ausgesprochene Basen, welche mit Säuren rothviolette Salze bilden.

Von einem solchen Verhalten findet sich keine Spur bei dem nach unseren heutigen Anschauungen analog constituirten Oxyazobenzol. Dasselbe ist ein typisches Phenol; seine Aether sind nahezu neutrale Körper, welche in ihrem Verhalten an das Azobenzol erinnern.

Beim Anilin-azo-Betanaphtol sind die stark herabgesetzten (nicht völlig verschwundenen, wie mitunter angenommen wird) phenolischen Eigenschaften die Veranlassung zu eingehenden theoretischen Speculationen geworden, welche dazu geführt haben, dass dem genannten Farbstoff und seinen Verwandten vielfach eine Constitution zugeschrieben wird, welche von der der normalen Azofarbstoffe abweicht. Berücksichtigt man, dass auch das Anilin-azo-Betanaphtol befähigt ist, sich mit Salzsäure zu einem wohldefinirten, in Lösung fuchsinrothen, im festen Zustande metallglänzenden Salz zu vereinigen, so erkennt man eine ziemlich ausgesprochene Aehnlichkeit mit dem Alpha-

¹⁾ Otto N. Witt und Hans von Helmholtz, diese Berichte 27, 2352.

Isomeren, welchem bis jetzt ganz unbestritten eine dem grundverschiedenen Oxyazobenzol analoge Constitution zugeschrieben worden ist.

Im Nachfolgenden sollen die Ergebnisse geschildert werden, welche bei der Weiterführung des eingehenderen Studiums des Anilin-azo-Alphanaphtols gewonnen wurden.

Darstellung des Anilin-azo-Alphanaphtols.

Die erwähnte Eigenart dieses Farbstoffes zeigt sich schon bei der Zubereitung desselben, für welche sich die gewöhnlichen typischen Methoden der Herstellung von Azofarbstoffen nur schlecht eignen. Lässt man nämlich die Lösung eines Diazobenzolsalzes auf eine wässrige alkalische Lösung von Naphtol einwirken, so entstehen ganz regelmässig neben dem gesuchten Azokörper auch noch wechselnde Mengen von Disazoverbindung, deren nachträgliche vollständige Abscheidung nur äusserst schwierig gelingt. Dagegen wird die Bildung dieses Nebenproductes vollständig vermieden, wenn man in alkoholischer Lösung arbeitet. Da der Farbstoff selbst eine Base ist, so wird die bei der Kuppelung auftretende freie Säure von ihm gebunden, ohne dass man zu diesem Zwecke irgend ein besonderes Reagenz, wie Natriumacetat oder Soda, hinzuzufügen brauchte.

Arbeitet man mit dem gewöhnlichen technischen Alphanaphtol, so wird man bedenken müssen, dass dasselbe stets geringe Mengen (gewöhnlich etwa 5 pCt.) Betanaphtol enthält. Da dieses in saurer Lösung mit Diazoverbindungen weit schwieriger reagiert, als die Alphaverbindung, so kann man durch Verwendung eines passenden Ueberschusses an Naphtol es erreichen, dass fast nur die Alphaverbindung angegriffen wird, während das vorhandene Betanaphtol unverändert in der alkoholischen Lösung verbleibt.

Die nachstehende Vorschrift hat sich vorzüglich bewährt: 93 g Anilin werden in einem Gemisch aus 200 ccm reiner rauchender Salzsäure und 250 ccm Wasser gelöst. Die von aussen mit Eis gekühlte Lösung wird durch Zufließenlassen der theoretischen Menge Nitrit in möglichst concentrirter wässriger Lösung diazotirt. Die erhaltene Lösung von Diazobenzolchlorid lässt man nunmehr in die vorher bereitete, abgekühlte Lösung von 155 g Alphanaphtol in 2000 ccm Alkohol einfließen. Das Gemisch wird 24 Stunden sich selbst überlassen, wobei sich die Flüssigkeit mit schimmernden, blauschwarzen Krystallen erfüllt, welche abgesogen und mit Alkohol vollständig ausgewaschen werden. Der gewonnene Körper ist das salzsaure Salz des Anilin-azo-Alphanaphtols. Die Ausbeuten kommen der von der Theorie geforderten sehr nahe.

Die vereinigten Mutterlaugen vieler solcher Operationen sind von uns eingehend untersucht worden, namentlich auch mit Rücksicht darauf, ob in ihnen etwa ein gleichzeitig gebildeter, isomerer Farbstoff, namentlich aber das Anilin-ortho-azo-Alphanaphtol, das Beta-Naphtochinonhydrazid von Zincke¹⁾, enthalten sei. Wir glaubten um so eher diesen Körper, wenn auch nur geringe Mengen desselben, in diesen Laugen erwarten zu dürfen, als Bamberger²⁾ neuerdings bei der Einwirkung von Nitrodiazobenzolnitrat auf Alphanaphtol stets die gleichzeitige Bildung zweier Isomerer, wenn auch in sehr wechselnden Mengen, beobachten konnte. Es ist uns aber niemals gelungen, selbst die geringsten Mengen der Orthoverbindung zu finden. Ausser dem von vornherein zu erwartenden Betanaphtol und geringen Mengen Anilin-azo-Betanaphtol haben wir aus diesen Mutterlaugen nichts abscheiden können.

Der nach vorstehend beschriebenem Verfahren gewonnene Farbstoff ist rein und einheitlich. Um den freien Azokörper aus seinem salzsauren Salz zu isoliren und gleichzeitig krystallisirt zu erhalten, haben wir das salzsaure Salz unter Zusatz von Kaliumacetat in siedendem Eisessig gelöst. Beim Erkalten der filtrirten Lösung krystallisirt der Farbstoff in prächtigen rothbraunen Krystallen mit grünem Flächenglanz. Der Schmelzpunkt derselben liegt bei 206°.

Bei derartigen Krystallisationen aus Eisessig findet man, so oft man dieselben auch wiederholen mag, auf dem benutzten Filter stets eine geringe Menge einer gut krystallisirten, in Eisessig ganz unlöslichen Substanz von tiefrother Farbe, welche wir anfänglich für eine Verunreinigung des Farbstoffes gehalten haben, bis wir uns schliesslich davon überzeugten, dass diese Substanz erst beim Kochen des Farbstoffes mit Eisessig entsteht. Wir werden auf diesen Körper weiter unten zurückkommen.

Da die Krystallisation des Anilin-azo-Alphanaphtols aus Eisessig keineswegs bequem und ausserdem noch mit partieller Zersetzung verbunden ist, so haben wir nach einem anderen Verfahren gesucht, welches uns eine Sicherheit dafür geben konnte, dass der erhaltene Körper von allen Verunreinigungen befreit würde. Wir haben ein solches gefunden in der Herstellung des krystallisirten Kaliumsalzes.

Rührt man das getrocknete Product mit concentrirter Kalilauge an, so löst es sich augenblicklich zu einer dicken, tiefrothen Flüssigkeit. Dieselbe beginnt nach kurzer Zeit zu krystallisiren und scheidet grosse, braunrothe, schwach metallglänzende Krystalle ab, welche, mit etwas Wasser abgespült, gepresst und getrocknet, vollkommen haltbar

¹⁾ Zincke und Bindewald, diese Berichte 17 (1884), 3030.

²⁾ Eug. Bamberger, diese Beriche 28 (1895), 848.

und in Wasser sehr leicht mit leuchtend orangerother Farbe löslich sind, unlöslich dagegen in verdünnter Kalilauge.

Eine Kaliumbestimmung zeigte, dass hier ein vollkommen normales Salz gebildet war:

Analyse: Ber. für $C_{16}H_{11}N_2OK$.

Procente: K 13.63.

Gef. » » 13.20.

Dieses Salz ist namentlich in Folge seiner leichten Löslichkeit in Wasser ein bequemes Ausgangsmaterial für weitere Versuche.

Es ist oben bereits erwähnt worden, dass bei der Krystallisation des freien Anilin-azo-Alphanaphtols aus Eisessig stets sehr geringe Mengen eines in dem genannten Lösungsmittel völlig unlöslichen, sehr gut krystallisirten, tiefrothen Körpers erhalten werden. Derselbe Körper wurde in reichlicherer Menge beobachtet, als der Azokörper in eisessigsaurer Lösung mit salzsaurem Nitrosodimethylanilin erwärmt wurde. Uebergiesst man 12.5 g des Farbstoffes und 9.5 g der Nitrosoverbindung (gleiche Moleküle) mit 100 ccm Eisessig und erwärmt über freier Flamme, so stellt sich bei etwa 105° eine äusserst heftige Reaction ein, wobei sich gleichzeitig die braune Flüssigkeit mit schimmernden Krystallen erfüllt. Diese werden von der Mutterlauge getrennt und mit siedendem Alkohol so lange ausgewaschen, bis derselbe vollkommen farblos abläuft. Die Ausbeute beträgt 4 g und konnte weder durch Abänderung der Verhältnisse noch durch Zusatz von Chlorzink gesteigert werden. Offenbar fällt ein grosser Theil des Farbstoffes anderweitigen Zersetzungen anheim.

Der Eine von uns hat früher gezeigt¹⁾, dass das Nitrosodimethylanilin unter Umständen als sehr energisches Oxydationsmittel zu wirken vermag. Es lag nahe, anzunehmen, dass auch hier seine Wirkung eine derartige sei. Dies veranlasste uns, die Einwirkung anderer Oxydationsmittel auf das Anilin-azo-Alphanaphtol zu untersuchen. Es zeigte sich, dass unsere Vermuthung richtig gewesen war.

Giesst man die wässrige Lösung des oben beschriebenen Kaliumsalzes in eine ziemlich stark angesäuerte Lösung von Kaliumbichromat oder besser Eisenchlorid, so wird eine Fällung von scheinbar unverändertem Farbstoff erhalten. Untersucht man dieselbe aber nach dem Filtriren und gründlichen Auswaschen, so zeigt es sich, dass nunmehr recht erhebliche Mengen des neuen unlöslichen Körpers in dem Product enthalten sind. Erhitzt man den Niederschlag mit der überstehenden oxydirenden Flüssigkeit, so zeigt sich eine weitere Vermehrung des neuen Productes. Wir sind schliesslich zu einem Verfahren gelangt, welches gestattet, den ursprünglichen Farbstoff fast vollständig in sein Oxydationsproduct überzuführen.

¹⁾ Otto N. Witt, diese Berichte 20 1539; 21 (1888), 726.

110 g des oben beschriebenen Kaliumsalzes werden in 1000 ccm heissen Wassers gelöst. Die filtrirte, mit 1000 ccm Alkohol versetzte Lösung wird allmählich und unter fortwährendem Rühren eingetragen in eine Lösung von 250 g festem, käuflichem Eisenchlorid in 500 ccm Wasser, 250 ccm conc. Salzsäure und 1500 ccm Alkohol.

Es bildet sich sofort ein braunrother Niederschlag. Zur Beendigung der Reaction wird das Gemisch während 12 Stunden unter gelegentlichem Umrühren auf dem Wasserbade erhitzt. Die Farbe des Niederschlages verändert sich in dem Maasse, wie der noch unveränderte Farbstoff verschwindet und geht schliesslich in ein sattes Granatroth über. Der Niederschlag wird nun abfiltrirt, zuerst mit Alkohol und dann mit Wasser gewaschen. Er wird dann noch mit Wasser und endlich mit Alkohol ausgekocht und repräsentirt nun das neue Product in einem für die nachfolgende vollständige Reinigung geeigneten, hochprocentigen Zustande.

In diesem Zustande eignet sich der Körper für manche mit ihm vorzunehmenden Umsetzungen, dagegen ist die Gewinnung analysenreiner Substanz mit erheblichen Schwierigkeiten verknüpft. Sehr kleine Mengen lassen sich aus siedendem Phenol oder Kresol umkrystallisiren, etwas grössere Proben aber werden dabei zersetzt, weil der Körper andauernde Erhitzung auf die in Betracht kommenden Temperaturen nicht verträgt. Eine sehr erhebliche, wenn auch noch nicht vollkommene Reinigung wird auf folgendem Wege erreicht:

Das Rohproduct wird in alkoholischem Kali gelöst, wobei eine prachtvoll carminrothe Lösung erhalten wird. Die mit Alkohol stark verdünnte, filtrirte Lösung wird zum Sieden erhitzt und alsdann langsam ein Gemisch aus Alkohol und Essigsäure zugeträufelt. Die Farbe der Lösung schlägt in Orange um und bei weiterem Zusatz von Essigsäure erfüllt sich die Flüssigkeit mit kleinen granatrothen Krystallen, welche abfiltrirt und mit heissem Alkohol ausgewaschen werden. Das Verfahren wird mehrmals wiederholt, bis die ablaufende Mutterlauge nahezu farblos ist.

Auch das so behandelte Product ist noch nicht vollkommen frei von Beimengungen, wie sich aus den bei den Analysen erhaltenen unscharfen Zahlen ergab. Dagegen gelangt man auf einem Umwege zu einem Präparat von tadelloser Reinheit. Man führt das Product in sein Acetylderivat über, was durch Erhitzen mit wasserfreiem Natriumacetat und überschüssigem Essigsäureanhydrid leicht gelingt. Die Anfangs braunrothe Lösung wird bei längerem Erhitzen heller und scheidet dann nach dem Erkalten das Acetylderivat in Form eines orangegelben Krystallbreies ab. Den erhaltenen Krystallen wird durch Auskochen mit wenig Toluol die Hauptmenge der Verunreinigungen entzogen, das Ungelöste lässt sich aus mehr siedendem Toluol sehr schön krystallisirt erhalten.

Durch anderthalbstündiges Kochen dieses Acetylderivates mit alkoholischer Kalilauge am Rückflusskühler wird dasselbe verseift. Aus der erhaltenen tiefcarminrothen Flüssigkeit fällt Essigsäure in der oben angegebenen Weise ein reines Product. Für die Analyse wurde dasselbe noch einigemal in der beschriebenen Weise umgelöst.

So zubereitet, bildet die Substanz ein tiefrubinrothes Krystallmehl. Die Analyse zeigte unzweideutig, dass der neue Farbstoff aus dem Anilin-azo- α -naphthol in der Weise entstanden war, dass zwei Moleküle des letzteren unter Austritt zweier Wasserstoffatome sich vereinigt hatten.

Analyse: Ber. für $C_{32}H_{22}N_4O_2$.

Procente: C 77.73, H 4.43, N 11.33.

Gef. » » 77.38, » 4.77, » 11.18.

Der Farbstoff ist in den allermeisten gewöhnlichen Lösungsmitteln vollkommen unlöslich. Er schmilzt unter Zersetzung bei $245 - 246^\circ$. In kalter concentrirter Schwefelsäure löst er sich mit violetter Farbe. Er hat keine basischen Eigenschaften mehr, wie seine Muttersubstanz. Dagegen erweist er sich als zweibasiches Phenol. Wässrige Alkalien sind ohne erhebliche Wirkung, dagegen löst er sich in alkoholischen Alkalilaugen, wenn diese im Ueberschuss vorhanden sind, mit prachtvoll carminrother Farbe; fehlt es aber an Alkali, so ist die Lösung schön orange. Dieses Verhalten deutet offenbar auf die Existenz zweier Reihen von Salzen.

Das in der oben geschilderten Weise bereite Acetylderivat bildet bei raschem Erkalten seiner Toluollösung einen orangerrothen Krystallfilz, bei langsamem Erkalten werden schöne, dichroitische, mit gelben und rothen Flächen ausgestattete, atlasglänzende Nadeln erhalten, welche ganz scharf bei $264 - 265^\circ$ schmelzen. Die Analyse erweist diesen Körper als Diacetylderivat des vorigen:

Analyse: Ber. für $C_{36}H_{26}N_4O_4$.

Procente: C 74.74, H 4.50, N 9.69.

Gef. » » 74.66, » 4.89, » 9.63.

Das einfache Verhältniss, in welchem der neue rothe Farbstoff zu seiner Muttersubstanz steht, ebenso wie sein ganzes Verhalten rechtfertigt die Annahme, dass bei seiner Bildung die vorhandenen Azogruppen in keiner Weise verändert worden sind, dass das neue Product vielmehr ein echter Azofarbstoff ist, entstanden dadurch, dass Kohlenwasserstoffkerne des Anilin-azo- α -naphthols in diphenylartige Bindung mit einander traten. Dabei wird man in erster Linie an die beiden Benzolkerne denken, nicht nur, weil die freien Parapunkte derselben sie zu solcher Condensation geeignet erscheinen lassen, sondern namentlich auch, weil in neuerer Zeit die Badische

Anilin- und Soda-Fabrik in einer Anzahl von Patenten ¹⁾ den Nachweis erbracht hat, dass bei der Oxydation einfacher Azofarbstoffe mit Mangansuperoxyd in stark schwefelsaurer Lösung die Condensation in dem angedeuteten Sinne unter Bildung von Tetrazofarbstoffen der Diphenylreihe verläuft.

Ob auch im vorliegenden Falle die Reaction in der gleichen Weise verlaufen war, liess sich experimentell sehr leicht prüfen, einerseits durch einen Vergleich des neuen Productes mit dem aus Tetrazodiphenyl und α -Naphthol entstehenden Farbstoff, andererseits durch das Studium der bei der Reduction unseres neuen Farbstoffes auftretenden Producte.

Der erste dieser beiden Wege führte zu einem vollkommen negativen Resultat. Der zum Vergleich aus Benzidin und α -Naphthol hergestellte Tetrazofarbstoff ist ein ziemlich leichtlösliches Product, welches nicht die geringste Aehnlichkeit mit dem unsrigen aufweist.

Dieses Resultat wurde bestätigt durch das Ergebniss der mit unserem Farbstoff angestellten Reductionsversuche. Wir konnten unter den erhaltenen Producten keine Spur von Benzidin auffinden, wohl aber Anilin als Beweis dafür, dass die Phenylgruppen der Muttersubstanz bei dem Oxydationsprocess intact geblieben waren. Was aber neben dem Anilin entsteht, blieb uns zunächst verborgen, bis wir schliesslich erkannten, dass eine Isolirung des zweiten Reductionsproductes nur dann gelingt, wenn man zu dem Versuch eine vollkommen reine Substanz verwendet, wie sie durch die Spaltung der vorher dargestellten Acetylverbindung erhalten wird.

Mischt man 25 g eines solchen reinen Präparates mit 60 g Zinnchlorür und 85 ccm reiner rauchender Salzsäure und erhitzt andauernd auf dem Wasserbade, so bildet sich ein weisslich-grauer Brei. Versetzt man diesen vorsichtig mit heissem Wasser, so entsteht eine klare Lösung, welche von einigen dunklen Flocken abfiltrirt wird. Wird nun wieder ein Ueberschuss von concentrirter Salzsäure hinzugefügt, so scheidet sich das neugebildete Chlorhydrat in weissen, etwas röthlich gefärbten Krystallen aus.

Dieser Körper ist äusserst zersetzlich und lässt sich daher kaum in einen für die Analyse geeigneten Zustand bringen. Mit wenig Salzsäure abgespült und im Vacuum getrocknet, erweist er sich als zinnhaltig. Eine Zinnbestimmung, auf welche wir indessen wenig Werth legen, ergab einen Zinngehalt, wie er von einer Verbindung aus 2 Mol. Di-*p*-amidonaphtholchlorhydrat mit 1 Mol. Zinneblorid und 6 Mol. Wasser erfordert werden würde:

¹⁾ Badische Anilin- und Soda-Fabrik in Ludwigshafen a. Rh., D. R. P. No. 84893, 87976, 88595, 88596 und 88597.

Analyse: Ber. Procente: Sn 10.30.
 Gef. » » 10.09.

Durch mehrmaliges Umlösen in Wasser und Fällen mit Salzsäure (wobei nur durch überaus rasches Arbeiten einer Zerstörung der Substanz durch Oxydation vorgebeugt werden kann) scheint eine Spaltung einzutreten. Ein neues Salz scheidet sich aus, welches einen anderen Habitus besitzt und zinnfrei ist. Sein Chlorgehalt entspricht einem Di-*p*-amidonaphtol-Chlorhydrat mit 3 Mol. Wasser.

Analyse: Ber. Procente: Cl 15.30.
 Gef. » » 15.57.

Zu ganz unzweideutigen Resultaten führt die Oxydation des Chlorhydrates. Dieselbe kann auf verschiedene Weise erfolgen, am glattesten verläuft sie beim Uebergiessen des festen Chlorhydrates mit Salpetersäure vom spec. Gewicht 1.4. Das Salz löst sich auf und die Flüssigkeit erfüllt sich mit weisslich-gelben Krystallen eines neuen Körpers. Derselbe lässt sich aus verschiedenen Lösungsmitteln, von welchen Eisessig, Xylol und Pyridin angeführt seien, umkrystallisiren, neigt aber dazu, bei häufiger Wiederholung der Rekrystallisation eine grünliche oder bräunliche Färbung anzunehmen. Schon durch dieses Verhalten, sowie durch seinen ganz schwachen Jugloneruch giebt sich der neue Körper als Chinon zu erkennen, wie man es ja auch als Oxydationsproduct eines Amidophenols erwarten durfte.

In seiner äusseren Erscheinung gleicht der Körper dem α -Naphtochinon, dessen Flüchtigkeit ihm jedoch fehlt. Er besitzt keinen scharfen Schmelzpunkt, sondern beginnt bei 270° sich zu zersetzen. Bei 280° ist er vollständig in einen schwarzen Theer verwandelt. Auch bei längerem Aufbewahren färbt er sich allmählich etwas dunkler.

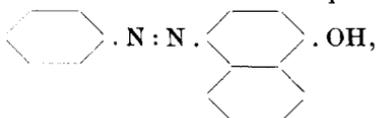
Bei der Analyse erweist sich der Körper unzweifelhaft als Dinaphtochinon.

Analyse: Ber. für C₂₀H₁₀O₄.

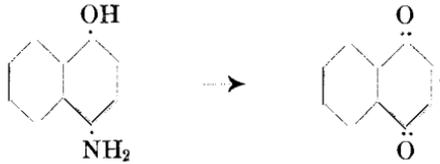
Procente: C 76.43, H 3.18.
 Gef. » » 76.27, 76.43, » 3.37, 3.44.

Bei der Destillation dieses Chinons mit Zinkstaub wurden geringe Mengen eines Sublimates erhalten, aus welchem wir einen farblosen Kohlenwasserstoff vom Schmp. 186° isoliren konnten. Derselbe ist offenbar nichts Anderes, als das von Watson Smith entdeckte Iso- oder β -Dinaphtyl.

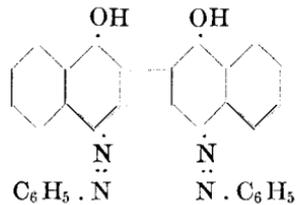
Ueber die Constitution der oben beschriebenen Körper kann ein Zweifel nicht obwalten. Das Anilin-azo- α -naphtol,



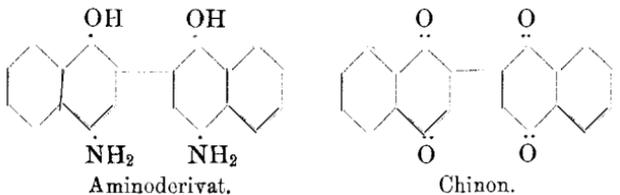
liefert bei der Reduction Paramidonaphtol, welches glatt in α -Naphtochinon übergeht:



Der aus 2 Molekülen des ursprünglichen Farbstoffes, unter Austritt von 2 Wasserstoffatomen, condensirte neue Farbstoff muss eine Dinaphtylbindung enthalten, im Uebrigen aber der Muttersubstanz analog constituirt sein, es kommt ihm also die nachfolgende Constitutionsformel zu:



Für das aus diesem Farbstoff bei der Reduction neben Anilin entstehende Aminophenol und das aus diesem durch Oxydation erhaltene Chinon ergeben sich dann die folgenden Constitutionsformeln:



Es erscheinen also diese beiden Verbindungen sowie der Farbstoff, ^{aus} welchem sie entstanden sind, als Abkömmlinge des noch unbekannt^{en} Dinaphtyls, welches sich von dem von Watson Smith entdeckten β - oder Iso-Dinaphtyl ableitet, während die bisher bekannt gewordenen Dinaphtole insgesamt Derivate des α -Dinaphtyls sind.

Dieser Schluss wird bestätigt durch das Ergebniss der Zinkstaubdestillation des Chinons.

Bekanntlich ist im Jahre 1876 ¹⁾ unter dem Namen »Tropäolin 000 No. 1« als einer der ersten Azofarbstoffe ein Körper in die Industrie

¹⁾ O. N. Witt, on colouring-matters derived from diazocompounds, Journ. of the Chemical Society 1879, p. 184.

eingeführt worden, welcher nichts anderes ist als die Sulfosäure des Anilinazo- α -naphthols, deren Darstellung ganz ebenso wie die des nicht sulfurten Azokörpers in saurer, alkoholischer Lösung erfolgen muss, wenn die gleichzeitige Bildung von Disazoprodukten vermieden werden soll. Dieser Umstand hat dazu geführt, dass der Farbstoff von seinem nicht minder glänzenden Isomeren, dem β -Naphtholorange, dessen Zubereitung in wässriger alkalischer Lösung gelingt, allmählich fast ganz verdrängt worden ist.

Im reinen Zustande und in Form seines sauren Natriumsalzes bildet das Tropäolin 000 schöne, metallgrün glänzende, in Wasser leicht lösliche Krystalle. Wir haben uns davon überzeugt, dass auch dieser Körper bei der Behandlung mit Eisenchlorid leicht in das entsprechende Dinaphtylderivat übergeht, einen wasserlöslichen, orangerothen Farbstoff, welcher irgend welche Besonderheiten nicht darbot und dessen näheres Studium daher nicht unternommen wurde.

Dagegen gelingt es absolut nicht, das Oxyazobenzol in ein analoges Diphenylderivat umzuwandeln, wenn man die alkoholische Lösung desselben auch noch so lange mit Eisenchlorid erwärmt. Bei der Verarbeitung des Reaktionsgemisches wurde stets unverändertes Oxyazobenzol zurückerhalten. Es ist dies um so auffallender, als das Oxyazobenzol zwei freie Punkte neben der Hydroxylgruppe besitzt, wo die Condensation stattfinden könnte.

Zersetzung des neuen Farbstoffes durch Schwefelsäure.

Es ist bereits mitgetheilt worden, dass der neue Farbstoff sich in kalter concentrirter Schwefelsäure mit violetter Farbe auflöst. Wird diese Lösung erwärmt, so wird sie merklich blauer, und die so erhaltene blaue Nuance bleibt auch nach dem Erkalten der Lösung erhalten. Wir haben geglaubt, dem Grunde dieser Erscheinung nachzuforschen zu sollen und dabei Folgendes beobachtet:

Erwärmt man die schwefelsaure Lösung einige Zeit auf dem Wasserbade, bis die Nuance stationär geworden ist und eine mit Wasser verdünnte Probe auf Zusatz von alkoholischer Kalilauge sich nicht mehr carminroth färbt, so erhält man beim Eingiessen des Reaktionsgemisches in Wasser eine reichliche dunkelbraune Fällung, welche abfiltrirt und durch Auswaschen von aller Schwefelsäure befreit wird. Der Niederschlag wird nun mit Natronlauge erwärmt, wobei er an diese noch etwas Schwefelsäure abgibt und schön orange gelb wird. Nach dem abermaligen Auswaschen und Trocknen wird der Körper zweckmässig in heissem Phenol gelöst und durch Zusatz von Alkohol, in welchem er sehr schwer löslich ist, wieder

ausgefällt. Der grösste Theil der vorhandenen Verunreinigungen verbleibt in der Mutterlauge.

Es gelingt leicht, den neuen Körper durch Krystallisation aus siedendem Xylol vollkommen rein und in der Form schöner, glänzend orangeroth gefärbter Krystalle zu erhalten.

Die Analyse zeigte, dass die neue Substanz aus dem zu ihrer Herstellung angewandten Farbstoff durch Verlust eines Wassermoleküls entstanden war.

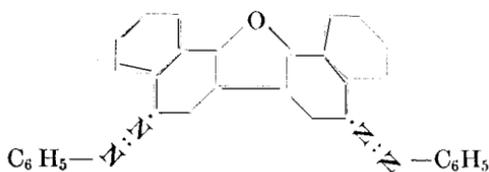
Analyse: Ber. für $C_{32}H_{20}N_4O$.

Procente: C 80.67, H 4.20, N 11.76.

Gef. » » 80.41, » 4.66, » 12.17.

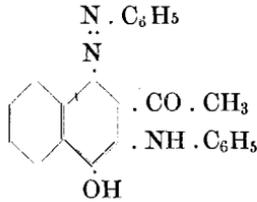
Die Substanz schmilzt unter beginnender Zersetzung bei 290–291°. Sie löst sich weder in verdünnten Alkalien, noch in Säuren, mit Ausnahme von concentrirter Schwefelsäure, welcher sie eine prachtvoll blaue Färbung ertheilt. Sie lässt sich reduciren und liefert dabei ein weisses, krystallisirbares Chlorhydrat einer neuen Verbindung, deren nähere Untersuchung vorbehalten bleibt.

Das geschilderte Verhalten ist das eines Azokohlenwasserstoffes. Ein Körper von derartigen Eigenschaften kann aus dem zu seiner Herstellung benutzten Azokörper nur auf eine Weise entstehen: durch Anhydrisirung der Hydroxylgruppen. Daraus ergibt sich ungezwungen sogleich auch die Constitution des neuen Körpers, derselbe ist ein Disanilindisazodinaphthylenoxyd:

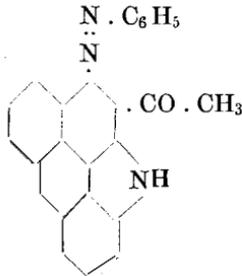


Die vorstehende Untersuchung war bereits längere Zeit abgeschlossen, als uns die Abhandlung der HHrn. Otto Fischer und Ed. Hepp: »Zur Kenntniss der Indulinbildung«, im Jahrgang 1892 der Berichte, S. 2731, zufällig in die Hände fiel. Unter dem genannten Titel, welcher irgend welche Beziehungen zu dem von uns studirten Gegenstande nicht vermuthen lässt, theilen die Autoren ihre Beobachtungen über die allmähliche Zersetzung des Anilinazo- α -naphthols bei andauerndem Kochen seiner eisessigsäuren Lösung mit. Auch sie haben, wie wir, die Bildung geringer Mengen des von uns beschriebenen, schwerlöslichen Azokörpers beobachtet und sie haben denselben auch etwas eingehender untersucht. Sie haben ihn aber offenbar in ganz unreinem Zustande in den Händen gehabt und ihm

auf Grund einer Analyse, welche mit den von uns erhaltenen Zahlen nicht übereinstimmt, die Constitution



zugeschrieben. Beim Kochen des Körpers mit Alkohol und Schwefelsäure haben sie ein Product erhalten, welches seiner Beschreibung nach offenbar identisch ist mit dem oben beschriebenen Azoderivat des Dinaphthylenoxyds. Die mitgetheilten analytischen Daten stimmen annähernd mit den unserigen, aber die auf Grund derselben gegebene, aus der unrichtigen Formel der Muttersubstanz abgeleitete Constitutionsformel



kann nicht mehr als zulässig erachtet werden, nachdem wir in der vorstehend geschilderten Untersuchung den Beweis dafür erbracht haben, dass beide Substanzen als Abkömmlinge des Isodinaphthyls aufgefasst werden müssen.

Weitere Untersuchungen auf diesem Gebiete sind im Gange, deren Ergebnisse der Gesellschaft mitzuthellen wir uns vorbehalten.

Charlottenburg, November 1897. Technische Hochschule.