

130. Richard Möhlau und E. Strohbach:
 Ueber J. Abel's Dibenzol-azo- β -dinaphtolmethan und Dinitro- β -dinaphtolmethan.

[Mittheilung aus dem Laboratorium für Farbenchemie und Färbereitechnik der Technischen Hochschule zu Dresden.]

(Eingegangen am 16. März.)

Im Jahre 1892 hat J. Abel¹⁾ über die Condensation zwischen Formaldehyd und Naphtolen Versuche angestellt, gelegentlich welcher er fand, dass sich Benzoldiazoniumchlorid und Salpetrigsäure mit β -Dinaphtolmethan zu Verbindungen vereinigen, welche er auf Grund von Analysen als Dibenzol-azo- β -dinaphtolmethan und Dinitroso- β -dinaphtolmethan auffasste.

Wir haben gefunden, dass die angeblich in dieser Weise zusammengesetzten Körper identisch sind mit Benzol-azo- β -naphtol und α -Nitroso- β -naphtol.

Wie bereits Liebermann und Jacobson²⁾ in ihrer Abhandlung »Ueber die Constitution des β -Naphtochinons« darthaten, erfolgt der Eintritt des Diazorestes und der Nitrosogruppe in das β -Naphtol und dessen Abkömmlinge stets in der zum Hydroxyl benachbarten α -Stellung. Andererseits geht aus den Untersuchungen Claisen's³⁾ über die Einwirkung von Aldehyden auf Phenole hervor, dass der Eintritt des die beiden Naphtalinkerne bindenden Aldehydrestes in der dem Hydroxyl benachbarten α -Stellung geschieht, denn es werden aus den primären Condensationsproducten Naphtoxanthene⁴⁾ gebildet. Steht es nun einerseits fest, dass die Methylengruppe im Methylendi- β -naphtol die α -Stellung inne hat, der Eintritt des Diazorestes bzw. der Isonitrosogruppe in die α -Stellung bei erfolgter Besetzung derselben zunächst ausgeschlossen erscheint und der Eintritt in eine andere Stellung nicht zu geschehen pflegt, so zwingt andererseits die von J. Abel angeblich nachgewiesene Substituierbarkeit des β -Dinaphtolmethans durch obige Gruppen dazu, anzunehmen, dass die einfache Bindung zweier Kohlenstoffatome durch die grössere Affinität der Diazo- bzw. Nitroso-Gruppe gesprengt und durch eine Kohlenstoff-Stickstoffbindung ersetzt wird. Thatsächlich wird die die beiden β -Naphtolreste verkettende Methylengruppe in der Form von Formaldehyd abgelöst, welcher durch seinen Geruch und seine charakteristischen Reactionen als solcher unzweifelhaft nachgewiesen wurde.

1) Diese Berichte 25, 3477.

2) Ann. d. Chem. 211, 59 u. 62.

3) Diese Berichte 19, 3316.

4) Claisen, Ann. d. Chem. 237, 265, 270; Wolff, diese Berichte 26, 84.

Derartige Eliminationen sind schon bekannt. Nietzki und Guitermann¹⁾ erhielten bei der Einwirkung von Benzoldiazoniumchlorid auf 2-Oxy-1-naphtoësäure unter Elimination von Kohlensäure Benzol-azo- β -naphtol, von Kostanecki und Zibell²⁾ in analoger Weise aus *p*-Oxy-benzoësäure *p*-Oxy-azo-benzol, Henriques³⁾ die normalen Azofarbstoffe des β -Naphtols bei der Einwirkung von Aryldiazoniumsalzen auf $\beta\beta$ -Dioxydinaphtyl- α -sulfid.

Experimenteller Theil.

Die von Hosaeus⁴⁾ und von Abel⁵⁾ angegebenen Darstellungsmethoden des β -Dinaphtolmethans lassen sich bezüglich der Güte des Productes und der Grösse der Ausbeute durch folgende Arbeitsweise wesentlich verbessern.

200 g β -Naphtol werden in der Wärme in 5000 g Essigsäure von 50 pCt. gelöst und nach dem Erkalten unter gutem Rühren mit 150 g concentrirter Salzsäure (37.22 pCt. HCl) versetzt. In die vollständig erkaltete Lösung lässt man unter intensivem Rühren in dünnem Strahl eine Mischung von 53 g Formaldehyd von 40 pCt. und 100 g Essigsäure von 50 pCt. einfließen. Wenn sich Krystallbildung bemerklich macht, lässt man die Mischung über Nacht ruhig stehen, saugt anderen Tages die Krystalle ab, schlemmt sie in 1000 g 50-procentiger Essigsäure auf, saugt wieder ab und wiederholt diese Operationen noch ein bis zwei Mal. Schliesslich wird ausgewaschen und nach dem Trocknen bei 85° das β -Dinaphtolmethan in reinem Zustande mit dem Schmelzpunkt 188—189° in einer Menge von 195 g, entsprechend 93 pCt. der Theorie, erhalten. Dieses Product analysirt giebt folgende Werthe:

0.4138 g Sbst.: 1.2725 g CO₂, 0.2037 g H₂O.

C₂₁H₁₆O₂. Ber. C 84.00, H 5.33.

Gef. » 83.87, » 5.47.

Benzoldiazoniumchlorid und β -Dinaphtolmethan.

Der nach der Methode von Abel dargestellte Azokörper bildete grünschillernde Nadeln vom Schmelzpunkt 127—128°. Seine Analyse lieferte folgende Zahlen.

0.2084 g Sbst.: 0.5938 g CO₂, 0.0967 g H₂O.

Dibenzol-azo- β -dinaphtolmethan, C₃₃H₂₁N₄O₂. Ber. C 77.89, H 4.77.

Benzol-azo- β -naphtol, C₁₆H₁₂N₂O. Ber. C 77.36, H 4.88.

Gef. » 77.71, » 5.20.

¹⁾ Diese Berichte 20, 1274.

²⁾ Diese Berichte 24, 1695.

³⁾ Diese Berichte 27, 2996.

⁴⁾ Diese Berichte 25, 3219.

⁵⁾ loc. cit.

Eine zweite Probe desselben Körpers wurde durch Paarung von Benzoldiazoniumchlorid mit β -Dinaphtolmethan in alkalischer Lösung bereitet, wodurch im Gegensatz zum Abel'schen Verfahren das Product in theoretischer Ausbeute erhalten wurde. Dasselbe wurde aus absolutem Alkohol umkrystallisirt. Schmp. 126—128°.

0.4388 g Sbst.: 1.2377 g CO₂, 0.1942 g H₂O.

Gef. C 77.81, H 5.01.

Zur weiteren Reinigung wurde es in heissem absolutem Alkohol gelöst, die Lösung mit Thierkohle gekocht, filtrirt und der Krystallisation überlassen. Die ausgeschiedenen Krystalle wurden nochmals aus viel absolutem Alkohol umkrystallisirt. Der Schmelzpunkt lag nun bei 128—129.5°. Die Krystalle hatten den grünen Oberflächenschimmer verloren.

0.3683 g Sbst.: 1.0441 g CO₂, 0.1669 g H₂O. — 0.2073 g Sbst.: 21.6 ccm N (21°, 734 mm).

Dibenzol-azo- β -dinaphtolmethan, C₃₃H₂₄N₂O₂. Ber. C 77.89, H 4.77, N 11.05.

Benzol-azo- β -naphtol, C₁₆H₁₂N₂O. Ber. » 77.36, » 4.88, » 11.32.

Gef. » 77.32, » 5.03, » 11.45.

Ebullioskopische Molekulargewichtsbestimmung.

Eisessig:	Substanz:	Siederhöhung:	K:	Mol.-Gew. gef.:	Mol.-Gew. ber.:
34.0816 g	0.7129 g	0.17°		311	A 248
	1.0304 g	0.27°	25.3	283	B 508

A = Benzol-azo- β -naphtol,

B = Dibenzol-azo- β -dinaphtolmethan.

Zum Vergleiche wurde das Benzol-azo- β -naphtol aus β -Naphtol dargestellt und analysirt, da seine von Liebermann¹⁾ mitgetheilte Analyse einen zu hohen Kohlenstoffwerth ergeben hatte. Das aus absolutem Alkohol wiederholt umkrystallisirte Product zeigte nach der gleichen Behandlung keinen grünen Oberflächenschimmer mehr und schmolz bei 128.5—129.5°. Auch bezüglich Krystallform und Farbe herrschte vollkommene Identität mit Abel's Dibenzol-azo- β -dinaphtolmethan.

0.3958 g Sbst.: 1.1245 g CO₂, 0.1819 g H₂O.

Gef. C 77.48, H 5.10.

Salpetrigsäure und β -Dinaphtolmethan.

In seiner Mittheilung macht schon J. Abel darauf aufmerksam, dass das Verhalten des nach seiner Methode dargestellten sogenannten Dinitroso- β -dinaphtolmethans »sehr ähnlich dem des Nitrosonaphtols« sei. Der Schmelzpunkt wurde von uns zu 105.5—106° (Abel 106°) gefunden, während derjenige des α -Nitroso- β -naphtols als bei 106° liegend angegeben wird. Zur weiteren Identificirung mit Nitroso-

¹⁾ Diese Berichte 16, 2858.

β -Naphtol wurde das Abel'sche Product zur Amidoverbindung reducirt und Letztere zum Chinon oxydirt.

4.5 g Nitrosokörper wurden mit 31 g Normalnatronlauge und der genügenden Wassermenge heiss gelöst. Die klare Lösung wurde in ein heisses Lösungsgemisch von 15 g Zinnchlorür und 60 g Salzsäure von 24.7 pCt. HCl eingerührt. Die filtrirte, klare, farblose Lösung schied nach einiger Zeit farblose Krystalle des Salzes der Amidoverbindung ab. Zur Entfernung des Zinns wurde die kochende Lösung der Letzteren mit wässriger schwefliger Säure versetzt und vom ausgeschiedenen Zinnoxidul abfiltrirt.

3 g des salzsauren Amidokörpers wurden in einem kalten Gemisch von 10 ccm Wasser und 3 ccm concentrirter Schwefelsäure aufgeschlämmt und in eine durch eingeworfene Eisstücke auf 0–5° gehaltene Lösung von 1.5 g Kaliumbichromat in 30 ccm Wasser eingerührt. Das Chinon schied sich sofort in gelben Kryställchen ab und wurde nach dem Trocknen im Exsiccator und Umkrystallisiren aus Benzol in hellorangen Blättchen erhalten, welche beim gleichzeitigen Erhitzen mit von uns dargestelltem reinem β -Naphtochinon sich bei 118° schwärzten und bei 120° schmolzen. Das Hydroproduct zeigte den Schmp. 59.5–60° des β -Naphtohydrochinons.

0.2817 g Sbst.: 0.7825 g CO₂, 0.1026 g H₂O.

Methylendinaaphtochinon, C₂₁H₁₂O₄. Ber. C 76.82, H 3.68.

β -Naphtochinon, C₁₀H₆O₂. Ber. » 75.94, » 3.79.

Gef. » 75.76, » 4.08.

Sowohl das aus dem Abel'schen Chinonkörper als das aus β -Naphtochinon gewonnene Amido- β -naphtochinon schmolz bei 240–241°.

Das Dibenzol-azo- β -dinaphtolmethan und das Dinitroso- β -dinaphtolmethan sind daher aus der chemischen Literatur zu streichen.

181. Julius Stieglitz und ph H. Mc Kee:

Ueber die Sauerstoffäther der Harnstoffe: Methylisoharnstoff.

[Vorläufige Mitth. aus dem Kent Chemical Laboratory, University of Chicago.]

(Eingegangen am 16. März.)

In Fortsetzung unserer Versuche über die Umwandlung von Cyanamiden in Alkylisoharnstoffe (vergl. diese Berichte 32, 1494), haben wir gefunden, dass die Cyanamide der secundären aromatischen Basen, z. B. Methylphenylcyanamid, ebenso leicht als Phenylcyanamid, wengleich auf anderem Wege, durch Anlagerung von Alkoholen in die entsprechenden Isoharnstoffäther übergeführt werden können.