**Mitteilung aus dem Pharmazeutischen Institute der
Herzoglich Technischen Hochschule in Braunschweig.**

Von H. Beckurts.

**Ueber die p-, o- und m-Toluolazo- α -naphthylhydrazin-
sulfosäure.**

Von J. Tröger und G. Lange.

(Eingegangen den 16. X. 1916.)

Nachdem J. Tröger und Puttkamer¹⁾ gezeigt, daß die beim Einleiten von SO₂-Gas in eine Benzoldiazoniumlösung bei Einhaltung gewisser Versuchsbedingungen sich bildende Azobenzolhydrazinsulfosäure, C₆H₅N₂C₆H₄NH.NHSO₃H, sich auch auf dem Wege der Synthese, ausgehend vom Amidoazobenzol, gewinnen läßt, war die Möglichkeit zur Darstellung der verschiedenartigsten Arylazoarylhydrazinsulfosäuren gegeben. Unter Benutzung der erwähnten Synthese haben dann bereits Tröger und Westerkamp²⁾ eine große Zahl solcher Hydrazinsulfosäuren bereitet, indem sie Amidoazokörper mit gleichen sowie mit verschiedenen Arylresten als Ausgangsmaterialien verwerteten. Die Farbe der von letztgenannten Autoren gewonnenen Säuren schwankte zwischen tiefrot, rotbraun, indigoblau und violett. Bei Anwesenheit eines Benzolkerns in solchen Hydrazinsulfosäuren ist die Farbe derselben meist tiefrot oder rotbraun, während bei Anwesenheit von einem oder zwei Naphthalinresten blaue oder violette Färbungen erzielt werden.

Die Ausbeuten an solchen Hydrazinsulfosäuren hängen von der leichteren oder schwierigeren Diazotierungsfähigkeit der als Ausgangsmaterial benutzten Amidoazokörper ab. Manche von diesen lassen sich leicht, manche hingegen aber auch außerordentlich schwer diazotieren, so daß man im letztgenannten Falle zuweilen Methoden anwenden muß, die den sonst für solche Zwecke gewählten Methoden wenig entsprechen. So hat sich zum Beispiel bei einer Versuchsreihe, über die später ausführlich berichtet werden wird, als einzige Diazotierungsmöglichkeit eines Amidoazokörpers Anwendung von Druck und einer Temperatur von etwa 45° ergeben.

¹⁾ Ber. 40, 209.

²⁾ Dieses Archiv 247, 657.

Bei der Darstellung der in vorliegender Arbeit beschriebenen Hydrazinsulfosäuren hat sich gezeigt, daß die Diazotierung des o- und m-Toluolazo- α -naphthylamins sich in der Kälte in normaler Weise ausführen läßt, während die Diazotierung der entsprechenden p-Verbindung Schwierigkeiten bereitet. Sie erfolgte am besten bei einer Temperatur von 20°, lieferte dabei aber stets eine reichliche Menge eines in Wasser unlöslichen Rückstandes, dessen Zusammensetzung bisher noch nicht aufgeklärt ist. Die Weiterverarbeitung der Diazoniumlösungen zu den entsprechenden Hydrazinsulfosäuren geschah in derselben Weise wie bei den früher schon beschriebenen Säuren. Die Farbe der drei Toluol-azo- α -naphthylhydrazinsulfosäuren schwankt zwischen schön violett und schwarzviolett und ist von der mehr oder minder kompakten Beschaffenheit des Reaktionsproduktes abhängig. Nach den bisher gemachten Erfahrungen scheinen diese drei Verbindungen bei ihren Umwandlungen zu den entsprechenden Alkalisalzen leichter gespalten zu werden als bei den bis jetzt bekannten Vertretern beobachtet wurde, so daß die Reinigung dieser Sulfosäuren über ihre Salze gewisse Vorsichtsmaßregeln erheischt. Auch die Kondensationsversuche von aromatischen Aldehyden mit diesen neuen Hydrazinsulfosäuren, von denen die o, α -Verbindung weniger empfindlich ist als die p, α - und die m, α -Verbindung, lassen sich nur dann glatt bewerkstelligen, wenn man bei diesen Versuchen die Erhitzungsdauer sehr kurz wählt, und liefern dann die entsprechenden Hydrazone, $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{N}_2 \cdot \text{C}_{10}\text{H}_6\text{NH} \cdot \text{N} : \text{CHR}$.

Die Salze derartiger Hydrazone sind in ihren Lösungen alle tiefblau gefärbt; die freien Hydrazone sind braun bis rotbraun gefärbt. Letztere zeigen verhältnismäßig geringe Krystallisationsfähigkeit und sind noch am besten aus wässrigem Aceton in krystallinischer Beschaffenheit zu erhalten.

Als Ausgangsmaterial für die drei Toluolazo- α -naphthylhydrazinsulfosäuren dienten die drei Toluolazo- α -naphthylamine, von denen bisher nur die p, α -Verbindung bekannt war, deren Darstellung von Welsely und Benedict¹⁾ beschrieben ist. Von den entsprechenden β -Isomeren, d. h. also den o, (m), (p)-Toluolazo- β -naphthylaminen sind alle drei bereits bekannt. Die Darstellung der p, β -Verbindung beschreibt Charrier²⁾, während Norman³⁾ die o, β - und m, β -Verbindung zuerst dargestellt hat. Obgleich diese drei β -Körper bekannt waren, befaßt sich die

¹⁾ Ber. 12, 229.

²⁾ Gazz. chim. ital. 40, II., 132; Ber. 1910, 1495.

³⁾ Journ. of chem. Soc. 101, 1913—23.

vorliegende Arbeit doch nur mit der Untersuchung der von der α -Reihe sich ableitenden Hydrazinsulfosäuren, da die Schwierigkeiten, welche die Diazotierung der Amidoazokörper der β -Reihe bot, bisher noch nicht durch Auffindung eines geeigneten Diazotierungsverfahrens beseitigt sind.

Die Kuppelungsprodukte der drei Toluoldiazoniumsalze mit α -Naphthylamin, d. h. die Toluolazo- α -naphthylamine sind starke Basen und liefern mit Mineralsäuren ohne weiteres Salze. In Form von Chlorhydraten erhält man diese Amidoazokörper unmittelbar nach dem von Charrier¹⁾ zur Gewinnung der Verbindungen der β -Reihe angewendeten Verfahren. Setzt man hingegen die drei Toluoldiazoniumsalze mit β -Naphthylamin um, so gelangt man nicht zu den Salzen, sondern direkt zu den freien Toluolazo- β -naphthylaminen. Zur Gewinnung der letztgenannten Basen eignete sich neben dem Charrier'schen Verfahren auch die Methode von Normann sehr gut. Wendet man das Normann'sche Verfahren zur Gewinnung der stärkeren α -Basen an, so erhält man auf Zusatz von Natriumacetat ein braunviolettcs Gemisch, vermutlich aus Salzen und freier Base bestehend, das an der Luft und bei Erhöhung der Temperatur klebrig und dunkel wurde. Wird das essigsäure Natrium durch Ammoniak ersetzt, so erhält man hingegen die entsprechenden Amidoazokörper als hellrote Produkte. Bei längerem Stehen oder beim Absaugen gehen aber auch diese in dunkle klebrige Massen über, so daß zur Gewinnung der α -Basen die erwähnte Methode von Charrier entschieden den Vorzug verdient.

Experimenteller Teil.

p-Toluolazo- α -naphthylhydrazinsulfosäure:

Als Ausgangsmaterial zum Aufbau dieser Verbindung diente das bereits bekannte p-Toluolazo- α -naphthylamin,

Bei Darstellung dieses Amidoazokörpers sind die drei oben genannten Methoden, nach denen Normann, ferner Charrier und schließlich Welsely und Benedict die Toluolazo- β -naphthylamine bereitet haben, auf ihre Brauchbarkeit geprüft worden und hat sich die Charrier'sche Methode, die eine Ausbeute von 85—90% ergab, als die brauchbarste erwiesen. Zu

¹⁾ l. c.

diesem Zwecke läßt man zu einer auf 1° abgekühlten Lösung von 10,7 g p-Toluidin in 45 g HCl (25%) und 100 g H₂O eine Lösung von 8,6 g Natriumnitrit (80 %) tropfenweise zufließen und trägt dann, nachdem der Diazotierungsprozeß beendet, die Diazoniumsalzlösung langsam in eine auf 45° gehaltene alkoholische α -Naphthylaminlösung ein. Ist die Eintragung beendet, so hält man das Reaktionsgemisch noch einige Zeit auf 45° und saugt nach dem Erkalten das violettrot gefärbte Chlorhydrat des Toluolazonaphthylamins ab. Nachdem dieses Chlorhydrat mit stark verdünnter Salzsäure nachgewaschen und an der Luft getrocknet ist, macht man aus diesem durch Umsetzen mit wässrigem Ammoniak bei Wasserbadwärme die Amidoazobase frei und reinigt dieselbe durch Krystallisation aus Benzol. Als Schmelzpunkt ergab sich 145°, in Uebereinstimmung mit der Angabe von Welsely und Benedict.

Um das p-Toluolazo- α -naphthylamin durch Diazotieren in das entsprechende Diazoniumsalz zu verwandeln, sind die verschiedensten Wege eingeschlagen worden. Bei diesen Versuchsreihen ist bei 1°, 20° und 40°, ferner mit Nitritlösung und Nitrit in Pulverform, sowie mit N₂O₃ als Gas, und schließlich sogar mit Ueberdruck unter Anwendung einer Druckflasche gearbeitet. Bei allen diesen Versuchen ließ sich nie das Auftreten eines Nebenproduktes vermeiden, das in mehr oder weniger großer Menge als brauner, in Wasser unlöslicher, in organischen Lösungsmitteln aber sehr leicht löslicher Rückstand auftrat. Als zweckmäßigste Methode erwies sich Arbeiten bei 20° mit Säureüberschuß und Verwendung von gepulvertem Natriumnitrit, etwa in folgender Weise: 15 g der trockenen Base versetzt man mit 45 g HCl (25%) und 500 g H₂O, bringt durch kräftiges Rühren unter Benutzung einer Rührvorrichtung das in der Flüssigkeit suspendierte Produkt möglichst in Lösung und setzt, nachdem man 5 g gepulvertes Natriumnitrit in zwei bis drei Portionen zugegeben hat, das Rühren etwa eine Stunde fort. Während die ursprüngliche Flüssigkeit infolge der Färbung des Chlorhydrates des Amidokörpers rotviolett war, schlägt die Farbe nach der Einwirkung des Nitrites in Schwarzbraun um. Man trennt nun die Diazoniumlösung von dem in Wasser unlöslichen Nebenprodukte unter Benutzung eines großen Faltenfilters und läßt sie direkt in eine durch Kaliumkarbonat stetig alkalisch gehaltene Kaliumsulfitolösung einfließen. Beim Zusammen treffen der Diazoniumlösung mit der alkalischen Sulfitolösung scheidet sich sofort das rotbraun gefärbte labile Kaliumsalz der p-Toluolazo- α -naphthyldiazosulfosäure, $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{N}_2\cdot\text{C}_{10}\text{H}_6\text{N}_2\text{SO}_3\text{H}$ ab. Läßt

man das Reaktionsgemisch jetzt etwa 15 Stunden stehen, so beobachtet man die Umwandlung des labilen rotbraunen Salzes in das stabile dunkelbraune Salz.

Kaliumsalz der p-Toluolazo- α -naphthyl-
hydrazinsulfosäure:

Um das vorerwähnte Kaliumsalz der Diazosulfosäure in das der Hydrazinsulfosäure zu verwandeln, wird das mittels des Büchner-Trichters scharf abgesaugte stabile Salz ohne vorheriges Trocknen mit der gleichen Gewichtsmenge gelben Schwefelammons in einer Schale innig verrieben, und dann mit der etwa 35 fachen Menge Wasser im Kolben unter öfterem Schütteln etwa eine halbe Stunde erhitzt, bis die größte Menge des überschüssigen Schwefelwasserstoffes aus der Flüssigkeit entfernt ist. Nach kurzem Aufkochen filtriert man heiß durch ein Faltenfilter und reinigt das aus dem erkaltenden Filtrate sich abscheidende Salz durch Umkrystallisieren aus heißem Wasser. Man gewinnt so das Kaliumsalz der Hydrazinsulfosäure in 2—5 mm langen, hellbraunen Nadeln, die nach dem Trocknen im Vakuum zur Analyse benutzt wurden.

I. 0,1216 g des getrockneten Salzes gaben bei der Verbrennung unter Benutzung von Bleichromat 0,2314 g CO_2 , entsprechend 51,90% C und 0,0396 g H_2O , entsprechend 3,64% H.

II. 0,1701 g gaben bei 20° und 760 mm 21,5 ccm N, entsprechend 14,88% N.

III. 0,1613 g gaben beim Abrauchen mit konzentrierter H_2SO_4 0,0359 g K_2SO_4 , entsprechend 9,99% K.

Berechnet: 51,73% C, 3,84% H, 14,20% N, 9,93% K.

p-Toluolazo- α -naphthylhydrazinsulfosäure in freier Form erhält man, wenn man das Kaliumsalz derselben mit Salzsäure digeriert. Man gewinnt sie so von violetter Farbe unter Beibehaltung der Krystallform des verwendeten Kaliumsalzes. Bequemer und in besserer Ausbeute erhält man die Sulfosäure, wenn man die Lösung des diazosulfosauren Kaliumsalzes nach beendeter Reduktion mittels Schwefelammons und Verkochen des H_2S direkt heiß in konzentrierte Salzsäure filtriert, was die sofortige Abscheidung der prächtig violett gefärbten Hydrazinsulfosäure in Flockenform zur Folge hat. Zur Reinigung von beigemengtem Schwefel, der von unzersetztem Schwefelammonium herrührt, führt man die Sulfosäure durch *Digestion*

mit einer konzentrierten Kaliumacetatlösung in ihr Kaliumsalz über, und läßt die Lösung desselben in heißem Wasser nach dem Filtrieren wieder in Salzsäure einfließen, was die Abscheidung der freien, gereinigten Sulfosäure zur Folge hat. Zur Analyse wurden die blauvioletten Flocken gesammelt, gewaschen und über Schwefelsäure im Vakuum getrocknet. Im getrockneten Zustande hat sie schwarzviolette Farbe und nimmt beim Reiben im Mörser einen bronzefarbenen metallischen Glanz an. Daß es sich in dem beschriebenen Produkte um die gewünschte Verbindung $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{N}=\text{N}\cdot\text{C}_{10}\text{H}_6\text{NH}\cdot\text{N}\cdot\text{SO}_3\text{H}$ handelt, bestätigt die nachstehende Analyse:

I. 0,1744 g Säure gaben 0,3655 g CO_2 , entsprechend 57,16% C und 0,0737 g H_2O , entsprechend 4,72% H.

II. 0,1237 g gaben bei 22° und 766 mm 17,2 ccm N, entsprechend 15,8% N.

III. 0,1923 g gaben 0,1274 g BaSO_4 , entsprechend 9,10% S.
Berechnet: 57,30% C, 4,49% H, 15,72% N, 8,99% S.

Wie schon in der Einleitung gesagt, gelingt es die Hydrazinsulfosäure unter Abspaltung der SO_3H -Gruppe mit aromatischen Aldehyden zu Hydrazonen zu kondensieren, wenn bei dieser Kondensation die Erhitzungsdauer kurz gewählt wird. Nachstehend seien einige dieser Hydrazone angeführt.

o-Oxybenzyliden-p-toluolazo- α -naphthyl-
hydrazon:

Werden äquivalente Mengen der Hydrazinsulfosäure und von Salicylaldehyd mit alkoholischer Salzsäure gut durchfeuchtet, so tritt bereits in der Kälte eine königsblaue Färbung des Reaktionsgemisches ein. Erwärmt man jetzt etwa 15 Minuten, so ändert sich die Farbe, das Gemisch ist violett gefärbt und besteht aus dem Hydrazonchlorhydrat. Nach mehrstündigem Stehen saugt man das feste Reaktionsprodukt scharf ab, wäscht es mit kleinen Mengen alkoholischer Salzsäure nach und erhält das Chlorhydrat als ein schwarzes, etwas kantharidengrünes Pulver, das nach dem Umsetzen mit wässrigem Ammoniak das freie Hydrazon als ein dunkelrotbraunes bis kaffeebraunes Pulver liefert. Diese Umsetzung erzielt man am besten durch kurzes Digerieren bei Wasserbadwärme. Durch Ansäuern des ammoniakalischen Filtrates läßt sich leicht feststellen, ob die angewandte Hydrazinsulfosäure vollständig bei der Kondensation in Reaktion getreten ist. Das freie Hydrazon reinigt man durch Umkrystallisieren aus einem Wasser-Aceton-

Gemisch, woraus man es in dunkelrotbraunen, prismatischen Nadeln vom Schmelzpunkt 166,5° erhält. Zur Analyse wurde das Produkt bei 105° getrocknet.

I. 0,1222 g Hydrazon gaben 0,3388 g CO₂, entsprechend 75,61% C und 0,0585 g H₂O, entsprechend 5,35% H.

II. 0,1572 g gaben bei 20° und 756 mm 20,4 ccm N, entsprechend 14,69% N.

Berechnet: 75,76% C, 5,30% H, 14,73% N.

Chlorhydrat, CH₃C₆H₄N : N.C₁₀H₆NH.N : CH.C₆H₄OH.HCl. Zur Gewinnung eines analysenreinen Chlorhydrates digeriert man das gereinigte Hydrazon mit wenig alkoholischer Salzsäure einige Minuten bei Wasserbadwärme, sammelt es nach dem Erkalten, wäscht mit wenig alkoholischer Salzsäure nach und trocknet im Vakuum. Man gewinnt es so als dunkelmoosgrünes, krystallinisches Pulver, das man zur Analyse am besten bei 100° trocknet.

0,1596 g des Salzes gaben nach der Methode von Baubigny und Chavannes 0,0546 g AgCl, entsprechend 8,45% Cl.

Berechnet: 8,51% Cl.

Cinnamyliden-p-toluolazo-α-naphthylhydrazon,

entsteht, wenn man Zimmtaldehyd und Hydrazinsulfosäure mit wenig alkoholischer Salzsäure etwa 10 Minuten bei Wasserbadwärme digeriert und das in obiger Weise gesammelte Chlorhydrat mit wässerigem Ammoniak bei Wasserbadwärme behandelt. Nach dem Krystallisieren aus wässerigem Aceton erhält man das Hydrazon in Form von dunkelrotbraunen, prismatischen Krystallen, die bei 168,5° schmelzen, nach vorherigem Sintern bei 162°. Zur Analyse diente das bei 105° getrocknete Hydrazon.

I. 0,1010 g gaben 0,2956 g CO₂, entsprechend 79,82% C und 0,0518 g H₂O, entsprechend 5,73% H.

II. 0,1210 g gaben bei 20° und 752 mm 15,8 ccm N, entsprechend 14,70% N.

Berechnet: 79,96% C, 5,68% H, 14,36% N.

Chlorhydrat, CH₃C₆H₄N : N.C₁₀H₆.NH.N : CH.CH : CH.C₆H₅.HCl, analog dem obigen Chlorhydrat gewonnen, bildet es ein schwärzliches Pulver mit grünlichem Oberflächenschimmer.

0,0886 g gaben 0,0301 g AgCl, entsprechend 8,40% Cl.

Berechnet: 8,32% Cl.

Anisyliden-p-toluolazo- α -naphthylhydrazon,

entstand, als Anisaldehyd mit der Hydrazinsulfosäure bei Wasserbadwärme 30 Minuten digerirt und das hierbei gebildete dunkelblaue Chlorhydrat mit Ammoniak umgesetzt wurde. Diese Umsetzung erfolgte bereits in der Kälte: Aus verdünntem Alkohol gereinigt, bildet das freie Hydrazon kleine, glänzende, braune Kryställchen vom Schmelzpunkt 156° . Zur Analyse diente das bei 105° getrocknete Produkt.

I. 0,1032 g gaben 0,2876 g CO_2 , entsprechend 76,01% C und 0,0524 g H_2O , entsprechend 5,68% H.

Berechnet: 76,11% C, 5,58% H.

Chlorhydrat, dasselbe in der obigen Weise gewonnen, bildet derbe, schwarzgrüne Krystalle.

0,1120 g gaben bei 20° und 760 mm 13,0 ccm N, entsprechend 13,2% N.

Berechnet: 13,0% N.

p-Tolyliden-p-toluolazo- α -naphthylhydrazon:

Aus p-Tolylaldehyd, analog den obigen Hydrazonen (20 Minuten Erhitzungsdauer) gewonnen. Aus wässrigem Aceton krystallisiert das Hydrazon in kurzen, scharfkantigen, prismatischen Krystallen von schwarzbrauner Farbe und dem Schmelzpunkt 159° .

I. 0,1250 g gaben 0,3634 g CO_2 , entsprechend 79,29% C und 0,0663 g H_2O , entsprechend 5,98% H.

II. 0,1010 g gaben bei 18° und 755 mm 13,0 ccm, entsprechend 14,60% N.

Berechnet: 79,33% C, 5,86% H, 14,81% N.

Chlorhydrat. Blauschwarze Kryställchen.

0,1102 g gaben 0,0375 g AgCl , entsprechend 8,42% Cl.

Berechnet: 8,55% Cl.

o-Toluolazo- α -naphthylhydrazinsulfosäure:

Als Ausgangsmaterial zur Bereitung dieser Verbindung diente das noch unbekannte, nachstehend beschriebene Amin, das am besten nach der Carrier'schen Methode gewonnen wird, obwohl diese Methode nicht glatt wie bei der p, α -Verbindung sich bewerk-

stelligen läßt. Störend wirkt vor allem eine reichliche Stickstoffentwicklung, die beim Einfließenlassen der Toluoldiazoniumlösung in die alkoholische Naphthylaminlösung auftritt und vermutlich von einer Zersetzung des als Zwischenprodukt auftretenden Diazoamidokörpers herrührt. Dieser Zersetzungs Vorgang hat die Entstehung von kresolartigen Verbindungen zur Folge und erschwert die Darstellung eines reinen Amidoazokörpers. Es waren deshalb einige kleine Abweichungen von der genannten Methode nötig. Nach längeren Versuchsreihen wurde schließlich das folgende Verfahren als das geeignetste ausgewählt.

o-Toluolazo- α -naphthylamin:

10 g o-Toluidin werden unter Benutzung von 3 Mol. HCl und der genau berechneten Menge Nitrit bei 1° diazotiert. Von dieser Diazoniumlösung läßt man von Zeit zu Zeit geringe Mengen (bis 5 ccm) aus einer mit Eis gekühlten Pipette in die auf 45° erwärmte alkoholische α -Naphthylaminlösung eintropfen. Wenn man ungefähr die Hälfte der Diazoniumlösung zugegeben, erfolgt bereits in der Wärme die Ausscheidung des o-Toluolazo- α -naphthylaminchlorhydrates. In den meisten Fällen gelang es beide Flüssigkeiten ohne die störende Stickstoffentwicklung in der geschilderten Weise zur Reaktion zu bringen. Im Falle, daß sich gegen Ende des Prozesses die erwähnte Gasentwicklung bemerkbar machte, wurde die rotviolett gefärbte Lösung des Reaktionsgemisches sofort auf einmal mit dem Rest der kalten o-Toluoldiazoniumlösung zusammengegeben und das Ganze gut gekühlt. Nach kürzester Zeit beobachtet man dann die Abscheidung des Chlorhydrates. Nach einigen Stunden saugt man dasselbe ab und wäscht es mit verdünnter Salzsäure gut aus. Dasselbe bildet blauviolette, büschelförmig angeordnete Nadeln, die man aus verdünntem Alkohol (1 : 3) umkrystallisieren kann. Durch Umsetzung desselben mit verdünntem Ammoniak erhält man die zinnoberrot gefärbte Base, die meist eine klebrige Beschaffenheit zeigt. Durch mehrfaches Durcharbeiten mit Ammoniak und Wasser, oder auch durch längeres Stehenlassen wird sie fest und kann nach dem Trocknen durch Krystallisieren aus Ligroin in langen, seideglänzenden, hellroten Nadeln vom Schmelzpunkt 99° erhalten werden. In Alkohol, Benzol, Aceton und Aether ist die Base leicht löslich, schwer löslich in Ligroin und unlöslich in Wasser. Zur Analyse trocknet man die Base im Vakuum über Chlorcalcium.

I. 0,0993 g gaben 0,2834 g CO_2 , entsprechend 77,88% C und 0,0540 g H_2O , entsprechend 6,09% H.

II. 0,1253 g gaben 0,3592 g CO_2 , entsprechend 78,18% C und 0,0654 g H_2O , entsprechend 5,84% H.

III. 0,1244 g gaben bei 21° und 744 mm 18,05 ccm N, entsprechend 16,01% N.

Berechnet: 78,12% C, 5,79% H, 16,09% N.

Zur weiteren Charakterisierung des bisher noch unbekannten o-Toluolazo- α -naphthylamins wurden die nachstehend beschriebenen Salze dargestellt:

Chlorhydrat, $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{N} : \text{N} \cdot \text{C}_{10}\text{H}_6\text{NH}_2 \cdot \text{HCl}$. Das oben bereits erwähnte Salz erhält man am besten aus der reinen Base mit verdünnter Salzsäure und nachträgliches Reinigen aus verdünntem Alkohol. Es bildet blauviolette Nadeln, die nach dem Trocknen über Schwefelsäure einen grünen Oberflächenschimmer zeigen. Zur Analyse wurde das Salz bei 100° getrocknet.

I. 0,1210 g gaben 0,3039 g CO_2 , entsprechend 68,50% C und 0,0599 g H_2O , entsprechend 5,54% H.

II. 0,1198 g gaben 0,0568 g AgCl , entsprechend 11,72% Cl.

Berechnet: 68,57% C, 5,43% H, 11,92% Cl.

Sulfat, $(\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{N}_2\text{C}_{10}\text{H}_6\text{NH}_2)_2\text{H}_2\text{SO}_4 + 3\text{H}_2\text{O}$. Erhält man beim Digerieren von reiner Base mit sehr verdünnter Schwefelsäure als blaßvioletten krystallinischen Körper, der bei 100° sein Krystallwasser verliert.

I. 0,1130 g verloren bei 100° 0,0093 g, entsprechend 8,23% H_2O .
Berechnet: 8,01% H_2O .

II. 0,1247 g der exsikkatortrockenen Substanz gaben bei 16° und 744 mm 13,7 ccm N, entsprechend 12,47% N.

Berechnet: 12,46% für das H_2O -haltige Salz.

III. 0,1104 g des wasserfreien Salzes gaben bei 20° und 764 mm 12,9 ccm N, entsprechend 13,36% N.

Berechnet: 13,54% N.

Nitrat. Das analog den obigen Salzen bereitete Nitrat erhält man nach dem Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol in Form von schwarzgrünen Krystallen, die im durchfallenden Lichte unter dem Mikroskope smaragdgrün erscheinen.

Kaliumsalz der o-Toluolazo- α -naphthylhydrazinsulfosäure:

Der Weg zur Gewinnung dieses Salzes war analog wie derjenige bei der oben beschriebenen p, α -Verbindung. Die Diazotierung des o-Toluolazo- α -naphthylamins bot keine Schwierigkeiten. Es wurde

wieder mit einem Ueberschusse an Säure und unter Anwendung von Nitrit in gepulvertem Zustande gearbeitet und die Diazotierung selbst bei 11° vorgenommen. Auch hier entstand, wie bei der p, α -Verbindung ein in Wasser unlösliches Nebenprodukt, wenn auch nur in geringer Menge. Bei Anwendung der dreifachen Menge Salzsäure (25%) auf einen Gewichtsteil des Amidoazokörpers, sowie reichlich viel Wasser, ist, wenn man die berechnete Menge des festen Nitrits unter Benutzung einer kräftig wirkenden Rührvorrichtung in die Lösung einträgt, die Diazotierung in 20 bis 30 Minuten beendet. Die tiefbraun gefärbte Diazoniumlösung in die alkalisch gehaltene Kaliumsulfidlösung unter Rühren einfiltriert, lieferte das rot gefärbte labile Kaliumsalz der o-Toluolazo- α -naphthyl-diazosulfosäure, das durch längeres Stehenlassen in das rostbraun gefärbte stabile Kaliumsalz übergeht. Nach dem Absaugen wird letzteres mit der gleichen Menge Schwefelammonium innig verrieben, mit der 35 fachen Wassermenge eine halbe Stunde erwärmt, dann die Lösung kurz aufgekocht und heiß filtriert. Aus dem erkaltenden Filtrate scheidet sich das hydrazinsulfosaure Salz in Form hellbrauner, seideglänzender Blättchen ab, die nach nochmaligem Umkrystallisieren aus Wasser zur Analyse über Chlorcalcium im Vakuum getrocknet wurden.

I. 0,1340 g gaben 0,2545 g CO₂, entsprechend 51,80% C und 0,0455 g H₂O, entsprechend 3,80% H.

II. 0,1206 g gaben bei 20° und 760 mm 15,05 ccm N, entsprechend 14,24% N.

III. 0,1123 g gaben 0,0244 g K₂SO₄, entsprechend 9,77% K.
Berechnet: 51,73% C, 3,84% H, 14,20% N, 9,93% K.

Die freie o-Toluolazo- α -naphthylhydrazin-sulfosäure, CH₃C₆H₄N=N.C₁₀H₆NH.NH.SO₃H, kann man aus dem beschriebenen Kaliumsalze durch Einwirkung von konzentrierter Salzsäure gewinnen. Zweckmäßiger ist es jedoch, wenn man den bei der p, α -Verbindung schon erwähnten zweiten Weg einschlägt, d. h. die rohe Hydrazinsulfosäure über das Kaliumsalz reinigt. Letzteres wurde durch Umsetzung mit Kaliumacetat in der Kälte oder bei gelinder Wasserbadwärme erhalten. Die reine Hydrazinsulfosäure hatte eine schwarzviolette Farbe und wurde zur Analyse im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet.

I. 0,1178 g gaben 0,2469 g CO₂, entsprechend 57,15% C und 0,0483 g H₂O, entsprechend 4,59% H.

II. 0,1041 g gaben bei 18° und 750 mm 14,5 ccm N, entsprechend 15,80% N.

III. 0,1214 g gaben 0,0791 g BaSO₄, entsprechend 8,95% S.
Berechnet: 57,27% C, 4,54% H, 15,72% N, 9,00% S.

Ohne Schwierigkeiten ließ sich die genannte Hydrazinsulfosäure mit aromatischen Aldehyden kondensieren. Die Erhitzungsdauer braucht nicht so sorgfältig bei diesen Kondensationen eingehalten zu werden, wie bei der p, α -Verbindung. Schwierigkeiten hingegen bot die Krystallisation der Kondensationsprodukte. Am besten bewährte sich noch ein Gemisch von Aceton und Wasser. Die Mutterlaugen von der Krystallisation geben mit konzentrierter Salzsäure die Hydrazonchlorhydrate.

Oxybenzyliden-o-toluolazo- α -naphthyl-
hydrazon,

erhält man, wenn man 1 g trockene Hydrazinsulfosäure mit zehn Tropfen Salicylaldehyd und wenig alkoholischer Salzsäure etwa eine viertel Stunde auf dem Wasserbade erhitzt und das nach mehrstündigem Stehenlassen gesammelte berlinerblaugefärbte Hydrazonchlorhydrat in der Kälte mit wässrigem Ammoniak umsetzt. Aus wässrigem Aceton erhält man das freie Hydrazon in dunkelbraunen, derben Krystallen vom Schmelzpunkt 162°. Zur Analyse wurde die Substanz bei 105° getrocknet.

I. 0,1444 g gaben 0,4019 g CO₂, entsprechend 75,91% C und 0,0677 g H₂O, entsprechend 5,24% H.

II. 0,1216 g gaben bei 16° und 762 mm 15,4 ccm N, entsprechend 14,77% N.

Berechnet: 75,76% C, 5,30% H, 14,73% N.

Chlorhydrat, $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{N} : \text{N.C}_{10}\text{H}_6\text{NH.N} : \text{CH.C}_6\text{H}_4\text{OH} \cdot \text{HCl}$, erhält man durch Digerieren des Hydrazons mit alkoholischer Salzsäure auf dem Wasserbade. Dasselbe bildet ein blaugrünes Krystallpulver.

0,0997 g gaben 0,0338 g AgCl, entsprechend 8,38% Cl.

Berechnet: 8,51% Cl.

Cinnamyliden-o-toluolazo- α -naphthylhydrazon:

Aus der Hydrazinsulfosäure, Zimmtaldehyd und alkoholischer Salzsäure erhalten. Erhitzungsdauer 10 Minuten. Das freie Hydrazon bildet nach dem Umkrystallisieren aus Aceton derbe, braune, prismatische Krystalle mit grünlichem Oberflächenschimmer und zeigt den Schmelzpunkt 170°. Zur Analyse wurde es bei 105° getrocknet.

I. 0,1075 g gaben 0,3149 g CO_2 , entsprechend 79,89% C und 0,0541 g H_2O , entsprechend 5,63% H.

II. 0,1332 g gaben bei 20° und 764 mm 16,8 ccm N, entsprechend 14,44% N.

Berechnet: 79,96% C, 5,68% H, 14,36% N.

Chlorhydrat. Aus der Acetonmutterlauge des freien Hydrazons mit Salzsäure gefällt, bildet es ein derbes, schwärzliches Krystallpulver.

0,1250 g gaben bei 22° und 766 mm 14,5 ccm N, entsprechend 13,18% N.

Berechnet: 13,12%.

Anisyliden-o-toluolazo- α -naphthylhydrazon:

In der üblichen Weise mittels Anisaldehyd bereitet, bildet das freie Hydrazon nach dem Reinigen aus wässrigem Aceton braune, glänzende, bei 153° schmelzende Blättchen.

I. 0,1207 g gaben 0,3359 g CO_2 , entsprechend 75,90% C und 0,0620 g H_2O , entsprechend 5,75% H.

Berechnet: 76,11% C, 5,63% H.

Chlorhydrat. Tiefblaue, kleine glänzende Blättchen.

I. 0,1015 g gaben bei 22° und 760 mm 11,6 ccm N, entsprechend 12,88% N.

II. 0,1211 g gaben 0,0397 g AgCl, entsprechend 8,11% Cl.

Berechnet: 13,0% N, 8,23% Cl.

p-Tolyliden-o-toluolazo- α -naphthylhydrazon:

Aus wässrigem Aceton bildet das freie Hydrazon kaffeebraune Kryställchen mit glänzender Oberfläche vom Schmelzpunkt 152°.

I. 0,1304 g gaben 0,3798 g CO_2 , entsprechend 79,44% C und 0,0669 g H_2O , entsprechend 5,74% H.

II. 0,1192 g gaben bei 18° und 750 mm 15,6 ccm N, entsprechend 14,84% N.

Berechnet: 79,33% C, 5,86% H, 14,81% N.

Chlorhydrat. Dasselbe wurde aus der Acetonmutterlauge des freien Hydrazons durch Ausfällen mit Salzsäure als schwarzes glänzendes Krystallpulver erhalten.

I. 0,1206 g gaben bei 22° und 758 mm 14,6 ccm N, entsprechend 13,61% N.

II. 0,1304 g gaben 0,0453 g AgCl, entsprechend 8,59% Cl.

Berechnet: 13,50% N, 8,55% Cl.

m-Toluolazo- α -naphthylhydrazinsulfosäure.

Als Ausgangsmaterial dieser Verbindung diente die bisher noch unbekannte Base, das m-Toluolazo- α -naphthalymin, das nach der Charrier'sehen Methode wie folgt gewonnen wurde:

m-Toluolazo- α -naphthylamin:

Läßt man eine m-Toluoldiazoniumchloridlösung in dünnem Strahle in eine auf 45° gehaltene alkoholische α -Naphthylaminlösung unter Umschwenken einfließen, so gelangt man zu einem das ganze Gefäß anfüllenden Brei des blauvioletten m-Toluolazo- α -naphthylaminchlorhydrates. Sollte gegen das Ende des Versuches Stickstoffentwicklung eintreten, so gibt man den Rest der Diazoniumlösung mit einem Male zur Naphthylaminlösung und kühlt das Gemisch ab. Das abgesaugte und mit sehr verdünnter Salzsäure erst in der Kälte, dann bei gewöhnlicher Temperatur nachgewaschene Salz gibt bei der Umsetzung mit wässrigem Ammoniak die freie zinnoberrot gefärbte Base, die erst nach mehrmaligem Durcharbeiten mit Wasser und Ammoniak ihre klebrige Beschaffenheit verlor und fest wurde. Aus Ligroin erhält man sie in blutroten, scharfkantigen Krystallen mit bläulichem Oberflächenschimmer. Sie schmilzt bei 107°. Zur Analyse wurde die Base im Vakuum über Chlorealcium getrocknet.

I. 0,1330 g gaben 0,3802 g CO_2 , entsprechend 77,96% C und 0,0701 g H_2O , entsprechend 5,90% H.

II. 0,1569 g gaben bei 22° und 768 mm 22,3 ccm N, entsprechend 16,19% N.

III. 0,1324 g gaben bei 21° und 764 mm 18,6 ccm N, entsprechend 16,00% N.

Berechnet: 78,12% C, 5,79% H, 16,19% N.

Von dem bisher noch unbekannten Amidoazokörper wurden das Nitrat und Chlorhydrat dargestellt.

Nitrat: $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{N}:\text{N}\cdot\text{C}_{10}\text{H}_6\text{NH}_2\cdot\text{HNO}_3$. Dasselbe entsteht, wenn man die Base mit 2%iger Salpetersäure in der Kälte digeriert. Aus verdünntem Alkohol (1 : 1) krystallisiert, bildet es blauviolette kleine Nadelchen ohne Krystallwasser.

I. 0,1355 g gaben bei 20° und 755 mm 20,6 ccm N, entsprechend 17,07% N.

II. 0,1170 g gaben bei 20° und 760 mm 17,6 ccm N, entsprechend 17,12% N.

Berechnet: 17,29% N.

Chlorhydrat: $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{N} : \text{N} \cdot \text{C}_{10}\text{H}_6\text{NH}_2 \cdot \text{HCl} + 2 \text{H}_2\text{O}$.
 Der Amidoazokörper wurde mit 2%iger Salzsäure bei Wasserbadwärme digeriert, das Salz nach dem Erkalten gesammelt und aus verdünntem Alkohol (1 : 3) krystallisiert. Man gewinnt das Salz auf diese Weise in Form schwarzer, seideglänzender Nadeln, die eine Länge von mehreren Millimetern erreichen und einen grünlichen Oberflächenschimmer zeigen. Zur Analyse diente die lufttrockene Substanz, da beim Liegen derselben im Exsikkator über Chlorcalcium schon Gewichtsverlust durch Abgabe von Krystallwasser eintrat. Bei 100° geht alles Wasser weg und das Salz nimmt hierbei eine mattgrüne Farbe an.

I. 0,1418 g des lufttrockenen Salzes verloren bei 100° 0,0153 g H_2O , entsprechend 10,79% H_2O .

II. 0,1261 g verloren 0,0136 g, entsprechend 10,78% H_2O .

III. 0,1754 g verloren 0,0194 g, entsprechend 11,06% H_2O .

IV. 0,1548 g des lufttrockenen Salzes gaben 0,0671 g AgCl , entsprechend 10,63% Cl .

V. 0,2268 g gaben 0,1017 g AgCl , entsprechend 11,09% Cl .

Berechnet: 10,80% H_2O , 10,63% Cl .

Auch in dem H_2O -freien Salze wurde das Halogen bestimmt.

I. 0,1126 g des bei 100° getrockneten Salzes gaben 0,0542 g AgCl , entsprechend 11,91% Cl .

II. 0,0992 g gaben 0,0483 g AgCl , entsprechend 12,05% Cl .

Berechnet: 11,92% Cl .

Auch ein Sulfat wurde analog den obigen Salzen bereitet. Aus verdünntem Alkohol krystallisiert, lieferte es stahlblaue Stäbchen, die bei 100° unter Gewichtsverlust (etwa 9%) eine moosgrüne Farbe annahmen.

Kaliumsalz der m-Toluolazo- α -naphthylhydrazinsulfosäure:

Die Darstellung erfolgte analog derjenigen der oben schon behandelten isomeren Verbindungen. Die Diazotierung bot keine besondere Schwierigkeiten. Salzsäure wurden 5 Mol., Natriumnitrit in Pulverform, und, da das Diazoniumsalz nicht allzu leicht löslich ist, wurde Wasser als Verdünnungsmittel in reichlichem Maße angewandt. Als Temperaturoptimum bei der Diazotierung wurde 10° erkannt, und die Diazotierung durch kräftiges Rühren gefördert. Beim Einfiltrieren der Diazoniumlösung in die alkalisch gehaltene Kaliumsulfatlösung scheidet sich das Kaliumsalz der m-Toluolazo- α -naphthylhydrazinsulfosäure in seiner labilen Form als

rotbraune Flocken ab und geht nach längerem Stehen in die stabile Form über. Zwecks Reduktion wird das abgesaugte, noch feuchte Salz mit der gleichen Gewichtsmenge Schwefelammonium und der hundertfachen Menge Wasser auf dem Wasserbade erwärmt, bis der überschüssige Schwefelwasserstoff verjagt ist. Man erhitzt dann zum Sieden und erhält aus der filtrierten Lösung nach längerem Stehen das Kaliumsalz obiger Hydrazinsulfosäure in Form von rotbraunen kleinen Nadeln, die zur Analyse im Vakuum über Chlorcalcium getrocknet wurden.

I. 0,1041 g gaben bei 20° und 752 mm 13,2 ccm N, entsprechend 14,28% N.

II. 0,1158 g gaben 0,0253 g K_2SO_4 , entsprechend 9,80% K.
Berechnet: 14,20% N, 9,93% K.

m-Toluolazo- α -naphthylhydrazinsulfosäure:

erhält man am besten, wenn man die Lösung des obigen Kaliumsalzes mit Salzsäure versetzt und das in prächtig violetten Flocken abgeschiedene Produkt über das mittels Kaliumacetat bereitete Kaliumsalz reinigt. Mit dem essigsauren Kalium setzt sich die Sulfosäure bereits schon in der Kälte um, doch empfiehlt es sich, um eine gleichmäßige Umsetzung zu erzielen, diese durch schwaches Erwärmen auf dem Wasserbade zu unterstützen. Das bei Umsetzung mit einer konzentrierten Kaliumacetatlösung resultierende Kaliumsalz sammelt man, löst es in heißem Wasser und fällt die Sulfosäure von neuem mit Salzsäure aus. Die gesammelte und mit Wasser nachgewaschene Sulfosäure wurde zur Analyse im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet.

I. 0,1323 g gaben 0,2784 g CO_2 , entsprechend 57,39% C und 0,0531 g H_2O , entsprechend 4,49% H.

II. 0,1221 g gaben bei 22° und 750 mm 17,4 ccm N, entsprechend 15,85% N.

Berechnet: 57,27% C, 4,54% H, 15,72% N.

Auch mit dieser Hydrazinsulfosäure ist eine Kondensation ausgeführt, und zwar wurde zu diesem Zwecke der Anisaldehyd gewählt.

Anisyliden-m-toluolazo- α -naphthylhydrazon:

Hydrazinsulfosäure, Anisaldehyd und alkoholische Salzsäure wurden etwa 15 Minuten auf dem Wasserbade erwärmt. Das gebildete Hydrazonsalz ist von indigoblauer Farbe. Es wird nach

längerem Stehen abgesaugt und in der Kälte mit ammoniakhaltigem Wasser umgesetzt. Aus wässerigem Aceton gewinnt man das freie Hydrazon in Form von kaffeebraunen, feinkristallinen Gebilden vom Schmelzpunkt 159—160°. Zur Analyse wurde das Produkt bei 100° getrocknet.

I. 0,1120 g gaben 0,3128 g CO₂, entsprechend 76,17% C und 0,0557 g H₂O, entsprechend 5,56% H.

II. 0,1340 g gaben bei 18° und 754 mm 16,9 ccm N, entsprechend 14,88% N.

Berechnet: 76,11% C, 5,63% H, 14,21% N.

Chlorhydrat: CH₃.C₆H₄N : N.C₁₀H₆NH.N : CH.C₆H₄(OCH₃).HCl. Wird als schwarzblaues Krystallpulver erhalten, wenn man die Lösung des Hydrazons in Aceton mit konzentrierter Salzsäure versetzt. Zur Analyse wurde das Salz über Schwefelsäure im Vakuum getrocknet.

I. 0,1101 g gaben 0,0358 g AgCl, entsprechend 8,04% Cl.

II. 0,1003 g gaben bei 22° und 752 mm 11,8 ccm N, entsprechend 18,12% N.

Berechnet: 8,23% Cl, 13,00% N.

Versuche, aus den schon bekannten Toluolazo-β-naphthylaminen die zugehörigen Hydrazinsulfosäuren darzustellen, sind zwar gemacht worden, sind aber infolge der Schwierigkeiten, welche sich bei der Diazotierung der sehr schwach basischen Amidoazokörper ergaben, über ein orientierendes Stadium nicht hinausgelangt, so daß von näheren Einzelheiten vorderhand abgesehen wird.