Mitteilungen aus dem chemischen Laboratorium der Universität Erlangen.

Von **Otto Fischer.**

I. Beiträge zur Kenntnis des 1,5-Dioxynaphtalins (II).

Unter Mitbearbeitung von **Constanze Bauer.**

Die folgenden Mitteilungen enthalten einige Ergänzungen unserer ersten Abhandlung über denselben Gegenstand.¹⁾ Sie betreffen insbesondere die Einwirkung von salpetriger Säure auf 1,5-Dioxynaphtalin und des letzteren Verhalten als Azokomponente.

Im 1,5-Dioxynaphtalin gibt es zwei Stellungen, nämlich 2 und 4, die bei substituierenden Einflüssen bevorzugt werden, und es hängt von verschiedenen Umständen ab, ob die Substitution in der einen oder der anderen Stellung stattfindet. Salpetrige Säure z. B. greift in die 2-Stellung ein und bildet, wie früher beschrieben, 2-Nitroso-1,5-dioxynaphtalin (5-Oxynaphtochinon-2-oxim). Ebenso gibt Salpetersäure zunächst einen Mononitrokörper, dessen Nitrogruppe in die 2-Stellung eingetreten ist. Andererseits kuppelt 1,5-Dioxynaphtalin, wie schon mitgeteilt (a. a. O. S. 22), mit Benzol- oder p-Nitrobenzoldiazoniumchlorid zunächst in der 4-Stellung. Dasselbe gilt auch für Kuppelungen mit Diazobenzolsulfosäure und Diazobenzoessäuren. Die Einführung von diesen sauren Radikalen in das Molekül des Diazobenzols ändert also nicht den Modus des Kuppelns. Wohl aber ist dieses der Fall beim Kuppeln mit Diazophenolen. Hierbei wird in den bisher untersuchten Fällen nicht die 4-, sondern die 2-Stellung bevorzugt.

Bekannt ist z. B. das Diamantschwarz P.V. (Bayer), das aus diazotierter 2-Amino-1-phenol-4-sulfosäure mit 1,5-Dioxynaphtalin entsteht. Dieser Farbstoff muß schon wegen seiner

¹⁾ Dies. Journ. [2] 94, 13 (1916).

färberischen Eigenschaften als ein Abkömmling des 2-Amino-1,5-dioxynaphtalins betrachtet werden.

Daß die Verhältnisse tatsächlich so liegen, läßt sich leicht durch die Untersuchung der Reduktionsprodukte der betreffenden Azofarbstoffe beweisen; die einen geben 4-Amino-1,5-dioxynaphtalin, die anderen 2-Amino-1,5-dioxynaphtalin.

Reduktion des 2-Nitroso-1,5-dioxynaphtalins.

Zunächst sei über die Darstellung des Nitrosokörpers, die früher kurz behandelt wurde, erwähnt, daß sie sich zweckmäßig in folgender Weise ausführen läßt:

3,2 g 1,5-Dioxynaphtalin wurden in 120 g Alkohol (90%) kalt gelöst, dann die klare Lösung mit 100 g Eisstückchen versetzt und mit 20 ccm 20 prozent. Essigsäure vermischt. Man ließ nun unter gutem Kühlen und Rühren 1,5 g Natriumnitrit, gelöst in 40 ccm Wasser, langsam zulaufen. Die Lösung wurde bald rotgelb. Man ließ nun etwa 5—6 Stunden lang stehen, filtrierte von etwas schwarzem, amorphem Nebenprodukt ab und versetzte das nun tieforange gefärbte Filtrat nach und nach mit 3 Volumen Wasser oder Eisstücken. Nach längerem Stehen schied die getrübte Lösung rote Nadelsternchen ab. Das Filtrat von diesen gab auf Zusatz von Salz oder Salpeter eine weitere Ausbeute. Umkrystallisiert wurde das Produkt aus stark verdünntem Alkohol oder aus wenig Essigäther.

1 Teil Nitrosoprodukt wurde mit 20 Teilen gut getrocknetem thiophenfreiem Benzol übergossen, dann zum Sieden erhitzt und nun tropfenweise frisch destilliertes Phenylhydrazin zugesetzt. Es beginnt alsbald Stickstoffentwicklung und geht alles in Lösung. Nach Beendigung der Reaktion ist die Lösung nur noch schwach rötlich und scheidet beim Erkalten entweder direkt oder auf Zusatz von etwas trockenem Gasolin fast farblose Sternchen ab. Dieselben sind in Benzol schwer löslich, leichter in Äther, sehr leicht in Alkohol. Diese Base ist besonders im feuchten Zustande sehr empfindlich und färbt sich rasch unter teilweiser Verharzung am Licht. Das 2-Amino-1,5-dioxynaphtalin wurde daher rasch mit etwas Gasolin gewaschen und im Vakuumexsiccator von dunklem Glas getrocknet.

0,1218 g gaben 8,6 ccm N bei 13° und 741 mm.

Berechnet für $C_{10}H_5O_2N$:
N 8,0

Gefunden:
8,2 %.

Das salzsaure Salz ist in 20 prozent. Salzsäure ziemlich schwer löslich und krystallisiert daraus in grauweißen Nadeln oder Prismen, die in Wasser leicht löslich sind.

0,1820 g gaben 0,1228 g AgCl.

Berechnet für $C_{10}H_{10}O_2N_2Cl$:
Cl 16,7

Gefunden:
16,8 %.

Reduziert man den Nitrosokörper mit Zinnchlorür und Salzsäure, so erhält man ein in konzentrierter Salzsäure schwer lösliches Zinndoppelsalz, das in schönen, farblosen Nadeln krystallisiert. Das 2-Amino-1,5-dioxynaphtalin verhält sich charakteristisch gegen Eisenchlorid, wobei es durchaus an 2-Amino- α -naphtol erinnert. Versetzt man die verdünnte Lösung des salzsauren Salzes mit Eisenchloridlösung, so erhält man eine schöne, rotviolette Färbung, die nach und nach mehr braun und auf weiteren Zusatz von Eisenchlorid tief rotbraun wird, wobei alsbald dunkle, tiefrote Nadeln sich abscheiden. Diese Reaktion findet auch in stark saurer Lösung statt.

Reduktion des 4-Benzolazo-1,5-dioxynaphtalins (a. a. O. S. 22).

Der Monoazofarbstoff wurde mit 30 prozent. Salzsäure übergossen und nun durch Kochen mit überschüssigem Zinnchlorür bis zur Entfärbung und vollständigen Lösung behandelt. Die heiße, filtrierte Lösung ließ man in konzentrierte Salzsäure laufen und längere Zeit stehen, wonach sich bräunlichgelbe Nadeln abschieden, die man in wenig stark verdünnter Salzsäure löste und durch konzentrierte Säure wieder zur Abscheidung brachte. Nach eventuell nochmaliger Behandlung in derselben Weise wurden so nur noch schwach gefärbte, zinnfreie Nadeln gewonnen, die, mit kalter verdünnter Salzsäure gewaschen, vollkommen frei von Anilin befunden wurden. Das so gewonnene salzsaure 4-Amino-1,5-dioxynaphtalin wurde bei 100° getrocknet.

0,1313 g gaben 7,7 cem N bei 14° und 741 mm.

0,1212 g gaben 0,0811 g AgCl.

Berechnet für $C_{10}H_9O_2NCl$:

N 6,6
Cl 16,7

Gefunden:

6,8 %
16,5 „

Das Salz gibt in neutraler wäßriger Lösung mit Eisenchlorid eine rote Färbung, die bald braungelb wird. Die Rotfärbung tritt nicht ein, wenn man in saurer Lösung mit Eisenchlorid versetzt, hierbei färbt sich die Mischung etwas dunkler gelb und scheidet nach und nach feine, gelbe Nadelchen ab. Durch dieses Verhalten gegen Eisenchlorid läßt sich das 4-Amino-1,5-dioxynaphtalin leicht vom oben beschriebenen 2-Amino-1,5-dioxynaphtalin unterscheiden.

2-o-Oxybenzol-azo-1,5-dioxynaphtalin.

1 Mol. Diazophenolchlorid (aus o-Aminophenol) wurde in üblicher Weise mit 1 Mol. 1,5-Dioxynaphtalin in schwach alkalischer verdünnter Lösung gekuppelt, dann die tief rotviolette Lösung nach mehrstündigem Stehen filtriert und mit Salzsäure gefällt. Der abgeschiedene rote Niederschlag wurde aus heißer 70 prozent. Essigsäure, worin er sich hellrot löst, umkrystallisiert und dabei als grünschimmerndes, schwarzrotes, krystallinisches Pulver gewonnen. Die Lösung in konzentrierter Schwefelsäure ist stumpfviolett und wird beim Stehen oder durch Erwärmen schmutziggrün.

0,1168 g (bei 120° getr.) gaben 10,7 cem N bei 18° und 740 mm.

Berechnet für $C_{16}H_{12}O_3N_2$:

N 10,0

Gefunden:

10,3 %

Bei der Reduktion des Azofarbstoffs mit Zinnchlorür und Salzsäure wurde ein in Salzsäure schwer lösliches Zinndoppelsalz in Nadeln erhalten, das mit Eisenchlorid die charakteristische Reaktion des 2-Amino-1,5-dioxynaphtalins gab. Die Azogruppe greift also hier in die 2-Stellung des Dioxykörpers ein (s. Einleitung). Dasselbe ist der Fall beim Diamant-schwarz P. V. (Bayer)¹⁾, wovon ich eine Probe Herrn Dr. E. Hepp verdanke. Dieser durch Kuppelung von 2-Amino-

¹⁾ Vgl. Schultz, Farbstofftabellen, V. Aufl., Nr. 157.

1-phenol-4-sulfosäure mit 1,5-Dioxynaphtalin erhaltene Farbstoff bildet, aus heißem Wasser mit Kochsalz abgeschieden, einen schwach bronzeglänzenden, dunkelschwarzen, krystallinischen Niederschlag.

Die rote heiße Lösung desselben wird durch Zusatz von Hydrosulfitlösung (nach Grandmouingschem Verfahren) reduziert. Die Flüssigkeit wird dabei rasch entfärbt und hellgelb. Die Lösung wurde durch Einleiten von Kohlensäure neutralisiert und mehrere Male mit Äther ausgeschüttelt. Der ätherischen Lösung wurde durch Ausschütteln mit 20 prozentiger Salzsäure das Aminodioxynaphtalin entzogen. Die salzsaure Lösung konzentrierte man durch Eindampfen, wobei etwas Zinnchlorür zugesetzt wurde, und erhielt so schwach gefärbte, lange Nadeln des salzsauren Salzes, das durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus Salzsäure rein erhalten wurde. Das Salz zeigte die charakteristischen Reaktionen des 2-Amino-1,5-dioxynaphtalins.

Azofarbstoff aus o-Diazobenzoessäure (diazotierte Anthranilsäure) und 1,5-Dioxynaphtalin.

1 Mol. 1,5-Dioxynaphtalin wurde in alkoholischer Lösung bei Gegenwart von Natriumacetat mit 1 Mol. einer wäßrigen Auflösung von diazotierter salzsaurer Anthranilsäure in üblicher Weise gekuppelt. Die Lösung färbt sich zunächst hellrot, dann mehr dunkelrot und scheidet dunkelrote Flocken ab, die nach dem Auswaschen mit Wasser getrocknet und aus Eisessig umkrystallisiert wurden. Man gewann so schöne, dunkelgrün metallisch glänzende Nadelchen, die bei ca. 257° unter Zersetzung schmolzen. Die Substanz ist in Alkohol, Aceton, Holzgeist, Benzol sehr schwer, in Eisessig ziemlich schwer löslich. In Alkalien löst sich der Farbstoff mit fuchsinroter, in konzentrierter Schwefelsäure mit blauer Farbe.

0,1617 g (bei 120° getr.) gaben 13,0 ccm N bei 17° und 739 mm.

Berechnet für $C_{17}H_{13}O_4N_2$:
N 9,1

Gefunden:
9,2 %.

Der Farbstoff ist als 4-o-Carboxylbenzol-azo-1,5-dioxynaphtalin zu bezeichnen. Daß dem so ist, wurde durch Reduktion erkannt, indem beim Reduzieren mit Zinnchlorür und

verdünnter Salzsäure nach einigem Kochen Entfärbung eintrat und nach Filtrieren der heißen salzsauren Lösung und Eingießen in konzentrierte Salzsäure sich schön gezackte Blättchen abschieden, die sich durch ihr Verhalten gegen Eisenchlorid als salzsaures 4-Amino-1,5-dioxynaphtalin erwiesen.

4-m-Carboxylbenzol-azo-1,5-dioxynaphtalin.

Dieser aus diazotierter Metaaminobenzoessäure nach demselben Verfahren gewonnene Farbstoff bildet ein tief dunkelrotes Pulver, das aus Eisessig ein voluminöses, grünmetallglänzendes Pulver darstellt. Der Farbstoff löst sich in Ammoniak mit hellroter, in Natronlauge mit fuchsinroter, in konzentrierter Schwefelsäure mit blauer Farbe. Bei der Reduktion verhielt sich der Farbstoff wie der vorhergehende.

II. Über die Einwirkung von p-Nitrosobasen auf Hydrazine (II).

Mitbearbeitet von M. Chur.

In der ersten Abhandlung¹⁾ wurde am Schlusse die Einwirkung von p-Nitrosoanilin und p-Nitrosodimethylanilin auf Semicarbazid kurz beschrieben.

Für die aus p-Nitrosodimethylanilin entstehende Verbindung wurde die Formel

aufgestellt, die man natürlich, wenn man die neuerdings für Azoxybenzol mehr bevorzugte Formel

¹⁾ Dies. Journ. [2] 92, 71 (1915).