Mitteilungen aus dem chemischen Laboratorium der Universität Erlangen.

Von **Otto Fischer.**

Untersuchungen über einige Dioxynaphtaline.

Meine Aufmerksamkeit auf diese verhältnismäßig noch wenig untersuchten Dioxynaphtaline wurde durch die Arbeiten über das von E. König¹⁾ entdeckte interessante Naphtofluoranderivat, das aus 1,6-Dioxynaphtalin und Phtalsäureanhydrid entsteht, gelenkt. Da mir außerdem durch die Munifizenz der Farbwerke Höchst größere Mengen von 1,6- und 2,7-Dioxynaphtalin zur Verfügung standen, habe ich mich entschlossen, im Verein mit jüngeren Fachgenossen diese Substanzen etwas genauer als bisher bekannt zu machen. Die folgenden Untersuchungen bringen hiervon einige Resultate.

I. Beiträge zur Kenntnis des 1,6-Dioxynaphtalins.²⁾

Unter Mitbearbeitung von **Constanze Bauer.**

Das Rohmaterial ist leicht zu reinigen infolge seiner schweren Löslichkeit in siedendem Benzol, aus dem es nach mehrmaligem Auskochen bei Gegenwart von Tierkohle in schönen farblosen Prismen gewonnen wurde, die bei 137° bis 138° schmelzen. Der Schmelzpunkt der Diacetylverbindung wurde in Übereinstimmung mit A. Claus²⁾ bei 73° (aus verdünntem Alkohol) gefunden.

¹⁾ O. Fischer u. E. König, Ber. 47, 1076 (1914).

²⁾ A. Claus, dies. Journ. [2] 39, 317. Er gibt den Schmp. 134,5° an. Ewer, Pick, D.R.P. 45229; Friedl. II, S. 245; D.R.P. 68809; Friedl. III, S. 807.

Dibenzoyl-1,6-dioxynaphtalin. Das Dioxynaphtalin wurde nach Schotten-Baumann benzoyliert, wobei eine harzige Masse abgeschieden wurde, die nach sorgfältigem Waschen mit Wasser aus absolutem Alkohol in nahezu weißen Wäzchen erhalten wurde, die nach und nach in derbe Krystalle übergingen. Aus wenig Benzol und Zusatz von Petroläther gewann man die Substanz in schönen farblosen, schiefe abgeschnittenen Säulen vom Schmp. 103° — 104° .

0,1358 g gaben 0,3876 g CO_2 und 0,0561 g H_2O .

Berechnet für $\text{C}_{24}\text{H}_{16}\text{O}_4$:

C

78,2

H

4,3

Gefunden:

77,8 %

4,6 „ .

1,6-Dimethoxynaphtalin. Man löste 2 g 1,6-Dioxynaphtalin in überschüssiger verdünnter Kalilauge und schüttelte mit Methylsulfat bis zur sauren Reaktion, dann setzte man nochmals etwas Kalilauge zu, schüttelte abermals mit Methylsulfat unter gelindem Erwärmen auf dem Wasserbad. Man machte nun abermals alkalisch, wobei noch etwas Monomethoxyprodukt beseitigt wurde, und erhielt so ein dunkel gefärbtes Öl, das beim Abkühlen und Reiben langsam erstarrte. Man extrahierte nun mit Äther, trocknete die Lösung scharf mit gepulvertem Ätzkali, wobei sich dunkle, harzige Flocken abgeschieden. Die nun gereinigte und mit Tierkohle geschüttelte Lösung hinterließ nach dem Abdestillieren des Äthers ein helles Öl, das bald in der Kälte in Form von langen, farblosen Nadeln erstarrte. Aus Petroläther gewann man schöne zarte, farblose Nadelbüschel, die bei 60° — 61° schmolzen und beim höheren Erhitzen unzersetzt flüchtig waren.

0,1401 g gaben 0,3932 g CO_2 und 0,0842 g H_2O .

Berechnet für $\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{O}_2$:

C

76,6

H

6,3

Gefunden:

76,6 %

6,6 „ .

1,6-Diäthoxynaphtalin. Dieser Äther wird ebenso wie der vorige dargestellt, indem man die alkalische Lösung mit Äthylsulfat behandelt. Er krystallisiert aus Ligroin in langen, farblosen Nadeln, deren Schmelzpunkt bei 83° gefunden wurde.

0,1105 g gaben 0,3140 g CO_2 und 0,0735 g H_2O .

Berechnet für $\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{O}_2$:

C

77,7

H

7,4

Gefunden:

77,5 %

7,4 „

Einwirkung von salpetriger Säure auf 1,6-Dioxy-naphtalin. Bei der Einwirkung von 1 Mol. salpetriger Säure auf 1,6-Dioxynaphtalin hätte man drei isomere Nitrosodioxy-naphtaline, nämlich 2-Nitroso-1,6-, ferner 4-Nitroso-1,6- und endlich 5-Nitroso-1,6-naphtalin erwarten können. Gefunden wurden tatsächlich nur zwei, und zwar die beiden ersten. Hiervon entsteht das schönrote 2-Nitroso-1,6-naphtalin in überwiegender Menge, während sich vom gelben 4-Nitroso-1,6-dioxyprodukt nur etwa die Hälfte des ersteren bildet.

16 g 1,6-Dioxynaphtalin wurden in 200 ccm Eisessig unter Schütteln gelöst, dann 50 g Eis in Stücken zugesetzt und unter fortwährendem guten Kühlen, durch Hineinwerfen von Eis in die Reaktionsflüssigkeit, mit 7 g Natriumnitrit in 100 g Wasser aus dem Tropftrichter versetzt. Die Lösung wird bald braun und scheidet später einen krystallinischen, rötlichen Niederschlag ab, der mit Wasser gut ausgewaschen wurde. Die durch Absaugen fast trockene Masse wurde zerrieben und mit 500 g kaltem 90 prozent. Alkohol ausgezogen. Hierbei geht das gelbe Nitrosoprodukt leicht in Lösung, das rote löst sich nur wenig. Das rote Rückstand löst sich leicht mit braungelber Farbe in heißem Pyridin und scheidet sich nach Zusatz von Wasser, wobei die Lösung rot wird¹⁾, in schönen roten Blättchen oder flachen Nadeln ab von bronzeglänzendem Oberflächenschimmer. Die Substanz ist sehr schwer löslich in Wasser, schwer in Alkohol, Benzol, Äther, leicht in Pyridin, Chinolin. Beim Erhitzen färbt sie sich gegen 180° dunkel und über 200° fast schwarz, bis sie bei ca. 230° sich total zersetzt. In konzentrierter Schwefelsäure löst sie sich mit braungelber Farbe und kommt beim Verdünnen wieder unzersetzt heraus. In Ammoniak, Alkalien und Erdalkalien wie auch in Soda ist die Substanz leicht mit rotgelber Farbe löslich. Versetzt man die Lösung in Ammoniak mit Zinksulfat, so erhält man schwer lösliche, orangerote Flocken des Zinksalzes.

0,1018 g gaben 6,8 ccm N bei 20° und 738 mm.

Berechnet für $C_{10}H_7NO_3$:

N 7,4

Gefunden:

7,5 %

¹⁾ Die braungelbe Lösung enthält das Pyridinsalz des 2-Nitroso-1,6-dioxynaphtalins.

4 O. Fischer u. Bauer: 1,6-Dioxynaphtalin.

Die Ausbeute an reinem 2-Nitroso-1,6-dioxynaphtalin (1,6-Dioxynaphtochinonoxim-2) aus 16 g Dioxynaphtalin beträgt ca. 9 g.

Die grünlichgelbe alkoholische Mutterlauge enthält das gelbe 4-Nitroso-1,6-dioxynaphtalin. Zu dessen Isolierung wird die alkoholische Lösung unter Zusatz von Tierkohle stark konzentriert und nun das Filtrat noch heiß mit Wasser versetzt, worauf dann meist noch etwas grünlichgelb gefärbte Nadeln herauskommen. Enthalten diese noch etwas vom roten Nitrosoprodukt, was man leicht unter dem Mikroskop erkennt, so werden die Nadeln nochmals mit kaltem Alkohol extrahiert, von den roten Krystallen abfiltriert und abermals nach starkem Eindampfen der alkoholischen Lösung unter Zusatz von Tierkohle gereinigt und zuletzt das Filtrat mit Wasser bis zur Trübung versetzt. So wurden aus 16 g Dioxynaphtalin 4—5 g hellgelbe, lange, feine Nadeln gewonnen, die sich beim Erhitzen über 200° ebenfalls schwärzen und gegen 220° total zersetzt werden. Obschon die gelbe Verbindung in heißem Wasser beträchtlich löslich ist im Gegensatz zur roten, so war doch auf diesem Wege eine glatte Trennung beider Substanzen nicht zu erreichen.

0,1528 g gaben 10,4 ccm N bei 19° und 737 mm.

Berechnet für $C_{10}H_7NO_3$:
N 7,4

Gefunden:
7,6 % .

Daß das gelbe Nitrosoprodukt 4-Nitroso-1,6-dioxynaphtalin sein muß, ergibt sich außer durch seine helle Farbe aus der später zu beschreibenden Überführung in 6-Oxy-1,4-naphtochinon.

Derivate des roten 2-Nitroso-1,6-dioxynaphtalins.

Diacetylprodukt. 1 g rotes Nitrosoprodukt wurde mit 20 ccm Acetanhydrid übergossen und $\frac{1}{4}$ Stunde lang auf dem Wasserbade erhitzt, dann noch rasch 3—4 Minuten lang zum Sieden erhitzt, bis der Nitrosokörper vollkommen gelöst war. Die braungelbe Lösung kühlte man rasch ab und erhielt durch Reiben und Einsetzen in Eiswasser gelbe Prismen, die man absaugte und zur Entfernung des anhaftenden Acetanhydrids mit kaltem Alkohol auswusch. Man darf nicht zulange mit

Acetanhydrid kochen, da sonst starke Rotfärbung und Verharzung eintritt. Die Substanz löst sich ziemlich leicht in heißem Alkohol und Benzol und läßt sich auch aus siedendem Wasser umkrystallisieren, wobei hellgelbe Prismen anschossen, die sich bei ca. 154° zersetzen.

0,1138 g gaben 5,4 ccm N bei 19° und 738 mm.

Berechnet für $C_{14}H_{11}NO_5$:
N 5,1

Gefunden:
5,3 %.

2-Amino-1,6-dioxynaphtalin. Der rote Nitrosokörper wird durch Übergießen mit Salzsäure und Zusatz von Zinnchlorür beim Schütteln rasch in einen Brei nahezu farbloser Nadeln übergeführt.¹⁾ Die Reaktion wird durch Erwärmen auf dem Wasserbade zu Ende geführt. Die Nadeln wurden über Glaswolle abgesaugt und entweder in warmem Wasser gelöst und durch Zusatz von konzentrierter Salzsäure zur Abscheidung gebracht oder direkt aus verdünnter Salzsäure umkrystallisiert. Man gewinnt so das zinnfreie salzsaure Salz in langen, flachen Prismen, die sich jedoch am Licht etwas grünlich oder rötlich färben. In reinem Wasser leicht löslich, wird das Salz durch konzentrierte Salzsäure leicht wieder abgeschieden. Die bei 100° getrocknete Substanz enthielt 16,5% Chlor, während sich für $C_{10}H_9NO_2Cl$ an Chlor 16,9% berechnen.

0,2047 g gaben nämlich 0,1402 g AgCl.

Die freie Base ist sehr unbeständig, so daß sie schwierig genügend rein zur Analyse gebracht werden konnte. Dagegen gibt sie eine schön krystallisierende Triacetylverbindung.

Triacetyl-2-amino-1,6-dioxynaphtalin. 1 g salzsaures 2-Aminodioxynaphtalin wurde zunächst mit 2,5 ccm Acetanhydrid bis zur Lösung gekocht, dann setzte man 1,5 g frisch geschmolzenes Natriumacetat zu und kochte noch eine Stunde lang am Rückflußkühler. Die erkaltete Lösung wurde in Wasser gegossen, wobei sich zunächst eine ölige Masse abschied, die aber durch Schütteln mit Wasser und Reiben erstarrte. Aus Ligroin erhielt man die Substanz in schönen,

¹⁾ Reduziert man den Nitrosokörper in Eisessig mit Zinkstaub, so erhält man eine vorübergehende intensive Grünfärbung.

6 O. Fischer u. Bauer: 1,6-Dioxynaphtalin.

glänzenden Nadeln vom Schmp. 150°. Auch aus verdünntem Alkohol krystallisiert die Substanz sehr schön in Nadeln oder Sternchen.

0,1311 g gaben 0,3053 g CO₂ und 0,0616 g H₂O.

0,1199 g gaben 4,9 ccm N bei 19° und 741 mm.

Berechnet für C₁₆H₁₅NO₅:

C	63,8
H	5,0
N	4,6

Gefunden:

63,5	⁰ / ₁₀
5,2	„
4,65	„

Dieselbe Triacetylverbindung kann man übrigens auch so erhalten, daß man das 2-Nitroso-1,6-dioxynaphtalin in Acetanhydrid und etwas Eisessig löst und nun unter Kochen Zinkstaub zufügt, bis Entfärbung eingetreten ist (Verfahren nach C. Liebermann).

Wir haben das rote Nitrosoderivat als 2-Nitroso-1,6-dioxybenzol bezeichnet, hierfür spricht zunächst die tiefe Farbe, die nur die 1,2-Naphtochinonoxime zeigen, während die 1,4-Oxime wenig gefärbt sind. Man hätte nun noch die Wahl zwischen den beiden Formeln

Die Substanz kann aber nicht das 5-Nitroso-1,6-dioxynaphtalin sein. Hiergegen spricht vor allem das Verhalten gegen Ammoniak. Dieses verändert den Nitrosokörper weder in der Kälte noch beim Erhitzen unter Druck bei 100°, während bekanntlich die 1-Nitroso-2-oxynaphtaline durch Ammoniak nach Ilinski leicht in die Nitrosoaminonaphtaline übergeführt werden. Dagegen zeigt das Reduktionsprodukt des roten Nitrokörpers sehr schön die Ammoniakreaktion, die nach C. Liebermann¹⁾ bekanntlich für 2-Amino-1-naphtol charakteristisch ist (Iminooxynaphtalinreaktion). Übergießt man nämlich die wäßrige Lösung des oben beschriebenen salzsauren Amino-1,6-dioxynaphtalins mit konzentriertem Ammoniak, so färbt sich die Lösung grün, wird durch Schütteln an der Luft

¹⁾ Ann. Chem. 211, 55.

blau und scheidet dann an der Oberfläche dunkelviolette Häutchen ab, die sich in Alkohol schön violett lösen. Nach diesem Verhalten muß also die Aminogruppe in der 2-Stellung zum Hydroxyl stehen. Dasselbe ist daher für die Nitrosogruppe zu folgern.

4-Nitroso-1,6-dioxynaphtalin. Dieses gelbe Nebenprodukt bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf 1,6-Dioxynaphtalin (vgl. o.) läßt sich ebenfalls in eine Diacetylverbindung überführen, wenn man z. B. 1 g Substanz zunächst mit 20 g Acetanhydrid auf dem Wasserbade erhitzt und dann noch rasch einige Minuten lang zum Sieden bringt, bis vollständiges Lösen eingetreten ist. Die Substanz wird durch Abkühlen mit Eis direkt aus der Acetanhydridlösung in nahezu farblosen Nadeln gewonnen, die mit kaltem Alkohol auf der Saugpumpe ausgewaschen wurden. Dann wurde aus Wasser krystallisiert. Die Nadeln zersetzen sich beim Erhitzen bei ungefähr 156°.

0,1414 g gaben 6,7 ccm N bei 19° und 740 mm.

Berechnet für $C_{14}H_{11}NO_5$:

N 5,1

Gefunden:

5,4 % .

4-Amino-1,6-dioxynaphtalin. Die Nitrosoverbindung wurde mit Zinnchlorür und Salzsäure beim Schütteln rasch reduziert, wobei sich das schwer lösliche Zinnchloriddoppelsalz in farblosen, derben Krystallen abschied. Diese wurden durch Lösen in Wasser und Wiederausfällen mit Salzsäure gereinigt. Die Krystalle färben sich leicht etwas rot. Die freie Base ist sehr oxydabel.

6-Oxy-1,4-naphtochinon. Löst man das Zinnchloriddoppelsalz in kaltem Wasser und trägt nun in mit Eis gekühlte, sehr verdünnte überschüssige Eisenchloridlösung ein, so färbt sich die Masse zunächst dunkelgelbbraun und scheidet bald einen rötlichgelben, flockigen Niederschlag ab, der bald krystallin wird. Nach mehrstündigem Stehen in der Kälte wird abfiltriert und die Mutterlauge noch entäthert. Niederschlag und Ätherrückstand werden getrocknet und in Benzol, dem man etwas absoluten Alkohol oder auch Aceton zusetzt, gelöst, die Lösung längere Zeit mit etwas Tierkohle gekocht, bis eine abfiltrierte Probe goldgelb ist, dann wird die Benzol-Acetonlösung bis zur Abscheidung von rötlichgelben Nadeln

konzentriert. Es ist unbedingt nötig, bei der Darstellung des Chinons aus der Aminoverbindung in kalter Lösung zu arbeiten und in Eisenchloridlösung einzutragen, nicht umgekehrt, da man sonst stark verunreinigtes, dunkel gefärbtes Produkt erhält. Die Substanz ist leicht löslich in Äther, Alkohol, Holzgeist, Aceton, schwer in Benzol, Toluol, Ligroin. Sie krystallisiert meist in rötlichgelben Büscheln oder auch Warzen, aus heißem Wasser in goldgelben Nadeln. Kocht man die Substanz, so tritt ein schwacher Chinongeruch auf, jedoch zersetzt sie sich beim längeren Kochen. Beim Erhitzen schmilzt der Körper unter Zersetzung bei 170° , erhitzt man höher, so wird etwas gelbes Sublimat ausgestoßen. In konzentrierter Schwefelsäure löst sich die Substanz bordeauxfarben, in sehr verdünntem Alkali rot, die Lösung wird durch Zutritt von Luft bald braun. Mit starker Salzsäure gekocht, zersetzt sie sich unter Abscheidung von braungrünen Flocken. In diesen Reaktionen erinnert der Körper an das 5-Oxy-1,4-naphtochinon (Juglon), mit dem er isomer ist.

0,1580 g gaben 0,3974 g CO_2 und 0,0526 g H_2O .

Berechnet für $\text{C}_{10}\text{H}_6\text{O}_3$:

C	68,9
H	3,4

Gefunden:

68,6 %
3,7 „

Nach diesen Reaktionen muß die Substanz als 6-Oxy-1,4-naphtochinon angesprochen werden.

1,4,6-Trioxynaphtalin. Das Oxychinon wird leicht durch salzsäurehaltiges Wasser und Zusatz von Zinnchlorür beim gelinden Erwärmen reduziert, wobei eine anfangs farblose Lösung entsteht, die sich aber leicht gelb bis rot färbt. Man extrahiert die in Wasser leicht lösliche Hydroverbindung mit Äther, trocknet diesen scharf mit gutem Chlormagnesium oder Natriumsulfat und destilliert den Äther ab. Erst nachdem der Äther fast vollständig abdestilliert war, schied sich die Substanz etwas harzig ab, die beim Reiben fest wurde. Aus wenig Äther, dem man trockenen Petroläther zusetzte, schieden sich nahezu farblose Nadelsternchen ab, die aber besonders im feuchten Zustande rasch grau bis rot werden. Die Substanz schmolz bei 138° — 140° zu einem rötlichen Öl. Sie ist ein sehr empfindlicher Körper. Versetzt man die wäßrige Lösung

mit verdünntem Eisenchlorid, so wird sie dunkelbraun, Äther extrahiert dann wieder das Oxychinon vom Schmp. 170°.

0,1053 g gaben 0,2636 g CO₂ und 0,0417 g H₂O.

Berechnet für C₁₆H₈O₂:

C 68,2

H 4,5

Gefunden:

68,28 %

4,4 „

Triacetyl-1,4,6-trioxynaphtalin. Die Trioxyverbindung wurde mit Acetanhydrid gekocht, das Reaktionsprodukt schied sich mit Wasser ölig ab, wurde aber durch Eiskühlung und Reiben krystallinisch und krystallisierte aus verdünntem Alkohol in feinen, farblosen Nadelsternchen vom Schmp. 94° bis 95°. Bequemer stellt man diese Acylverbindung direkt aus dem 6-Oxy-1,4-naphtochinon dar, indem man dieses in 20 Teilen Acetanhydrid und etwas Essigsäure löst und mit Zinkstaub reduziert, bis die Lösung farblos geworden ist, dann in Wasser gießt und das Produkt aus verdünntem Alkohol krystallisiert. Die Substanz ist leicht löslich in Alkohol, Holzgeist und Eisessig, ziemlich leicht löslich in heißem Wasser. Durch verdünnte Natronlauge wird sie schon in der Kälte nach und nach verseift.

0,1309 g gaben 0,3038 g CO₂ und 0,0566 g H₂O.

Berechnet für C₁₈H₁₄O₆:

C 63,5

H 4,6

Gefunden:

63,3 %

4,8 „

Azofarbstoffe des 1,6-Dioxynaphtalins.

Bei der Einwirkung von Diazoniumsalzen auf 1,6-Dioxynaphtalin läßt die Theorie drei Monoazo-, drei Bisazo- und einen Trisazokörper voraussehen. Von diesen wurden bisher ein Monoazo-, ferner ein Bisazo- und endlich ein Trisazokörper rein gewonnen. Kuppelt man in stark alkalischer Lösung, so tritt Neigung ein zur Bildung von Bis- und Trisazofarbstoff, selbst wenn man mit nur 1 Mol. Diazoniumsalz arbeitet. Man erhält dann Gemische, die sich schwer trennen lassen. Kuppelt man in saurer Lösung, so wird unter Umständen ein ganz einheitlicher Monoazofarbstoff gewonnen, kuppelt man in Pyridinlösung ohne Zusatz von Alkali mit 2 Mol. Diazoniumsalz, so erhält man hauptsächlich einen Bisazofarbstoff, der sich gut reinigen läßt; kuppelt man endlich in stark alkalischer Lösung,

10 O. Fischer u. Bauer: 1,6-Dioxynaphtalin.

sei es in überschüssiger Kalilauge oder in Pyridinlösung mit Zusatz von Alkali, so erhält man mit 3 Mol. Diazoniumsalz den Trisazokörper in guter Ausbeute.

4-Benzolazo-1,6-dioxynaphtalin. Diesen Azofarbstoff erhält man am besten durch Kuppelung in saurer Lösung. 9,3 g Anilin wurden in Diazoniumsalzlösung verwandelt und diese Lösung in 16 g 1,6-Dioxynaphtalin, gelöst in 600 ccm Alkohol (80%) und 50 g 10 prozent. Salzsäure, in üblicher Weise kalt einlaufen gelassen. Die Reaktionsflüssigkeit wird bald dunkelrot und scheidet einen metallglänzenden, äußerst voluminösen Niederschlag ab, so daß nach Beendigung der Reaktion die ganze Masse sulzartig erstarrt. Abgesaugt und mit verdünntem Alkohol gewaschen erhält man eine gelbgrün metallisch glänzende Masse — offenbar ein salzsaures Salz —, die durch Waschen mit Wasser den Glanz und die Salzsäure verliert und so in roten wolligen, stark verfilzten Nadeln gewonnen wird, die bläulichen Oberflächenschimmer zeigen. Die Substanz wurde nochmals aus 80 prozent. Alkohol, in dem sie sich braunrot löst, umkrystallisiert. In Alkalien löst sich der Azofarbstoff fuchsinfarben, in konzentrierter Schwefelsäure rotviolett. Der Körper färbt orangerot. Die Ausbeute ist sehr gut, da auch durch Verarbeitung der Mutterlauge nur Spuren eines zweiten Azofarbstoffs gefunden wurden, die sich in Alkalien stumpf violett lösten.

0,1826 g gaben 17,5 ccm N bei 21° und 740 mm.

Berechnet für $C_{16}H_{12}N_2O_2$:
N 10,8

Gefunden:
10,8 %

Die Substanz schmilzt unter Zersetzung bei ungefähr 230°, ihre alkoholische braunrote Lösung wird durch Zusatz von konzentrierter Salzsäure blauviolett und scheidet nach einigem Stehen schöne cantharidenglänzende, feine wollige Nadeln ab, die ein salzsaures Salz sind. Die abgesaugten Krystalle hielten sich im Exsiccator über Ätzkali einige Tage unzersetzt, verlieren aber die Salzsäure durch Waschen mit Wasser, Alkohol und Äther.

Daß die Benzolazogruppe in die 4-Stellung des 1,6-Dioxynaphtalins eingetreten ist, ergibt sich aus der Reduktion des Azokörpers mit Zinnchlorür und Salzsäure, wobei durch

Erwärmen rasche Entfärbung eintritt und sich neben salzsaurem Anilin dasselbe 4-Amino-1,6-dioxynaphtalin als Zinnchloriddoppelsalz abscheidet, das wie früher beschrieben auch durch Reduktion des gelben Nitroso-1,6-dioxynaphtalins entsteht. Das Salz wird leicht rein erhalten durch Umkrystallisieren aus 20 prozent. Salzsäure. Durch Eisenchlorid wird es in 6-Oxy-1,4-naphtochinon genau so verwandelt, wie früher beschrieben. Da der Monoazofarbstoff nach der angegebenen Methode leicht und glatt sich bildet, so hat man hier ein bequemes Ausgangsmaterial zur Darstellung des 6-Oxy-1,4-naphtochinons. Es ist beachtenswert, daß, während salpetrige Säure hauptsächlich die 2-Stellung im 1,6-Dioxynaphtalin bevorzugt, und nur im untergeordneten Maße in die 4-Stellung eingreift, umgekehrt der Benzolazorest fast ausschließlich die 4-Stellung begünstigt, wenn man in saurer Lösung kuppelt.

Bisazobenzol-1,6-dioxynaphtalin. 1,6-Dioxynaphtalin wurde in verdünntem Pyridin kalt gelöst und dazu 2 Mol. Benzoldiazoniumchlorid unter Rühren einlaufen gelassen. Die Lösung wird zunächst hellrot (Bildung des Monoazofarbstoffs), dann dunkelrot und scheidet von selber oder durch Zusatz von Eisstückchen dunkelrote, metallglänzende Flocken ab, die abgesaugt zunächst mit Wasser und dann mit Alkohol ausgewaschen wurden. Der Rückstand läßt sich durch Umkrystallisieren aus Pyridin in schönen, grünmetallischglänzenden Nadelbüscheln oder Wärrchen erhalten.

0,182 g gaben 25,0 ccm N bei 22° und 741 mm.

Berechnet für $C_{22}H_{16}N_4O_2$:
N 15,2

Gefunden:
15,4 % .

Der Bisazofarbstoff ist charakterisiert durch schwerere Löslichkeit in Alkohol als der Monoazokörper; während die hellbräunlichrote Lösung des letzteren durch Salzsäure violett wird, färbt sich die tiefbraunrote Lösung des Bisazokörpers dabei schön grün. In kalten verdünnten Alkalien löst sich letzterer ziemlich schwer, besser beim Erwärmen, und zwar mit stumpfviolettroter Farbe. In Ammoniak und Sodalösung ist der Farbstoff — im Gegensatz zum Monoazofarbstoff — sowohl in der Kälte wie in der Hitze nur sehr wenig löslich. Die Lösung in konzentrierter Schwefelsäure ist schmutziggelb.

Derselbe Bisazokörper entsteht auch aus dem beschriebenen Monoazofarbstoff, wenn man diesen in Pyridinlösung mit 1 Mol. Diazoniumchlorid weiter kuppelt.

Trisazobenzol-1,6-dioxybenzol. Dieser Körper entsteht wie bemerkt, wenn man mit Diazoniumsalz in stark alkalischer Lösung kuppelt, selbst wenn man weniger als 3 Mol. Diazoniumsalz anwendet. Glatt bildet er sich nach folgendem Verfahren. 1,6-Dioxynaphtalin wurde in Pyridin gelöst, hierzu überschüssige verdünnte Natronlauge gesetzt, gut gekühlt und nun 3 Mol. Benzoldiazoniumsalz zugefügt. Die Lösung wird dunkelviolett und scheidet schon etwas Triazofarbstoff ab; die Hauptmenge fällt aber erst durch Ansäuern. Die abgeschiedene fast schwarze Masse wurde zunächst mit Wasser gewaschen, dann mit absolutem Alkohol ausgekocht, wobei Beimengungen anderer Azofarbstoffe in Lösung gehen. Der Rückstand wurde mit Essigäther ausgekocht, der den Trisazofarbstoff mit tiefrotbrauner Farbe aufnahm und ihn in schönen, metallglänzenden Nadeln oder Prismen wieder abschied.

0,1091 g gaben 17,3 ccm N bei 21° und 740 mm.

Berechnet für $C_{28}H_{20}N_6O_2$:

N 17,8

Gefunden:

17,9 %.

Der Trisazofarbstoff löst sich nicht in Ammoniak und Soda, schwer in kalten verdünnten Alkalien mit dichroitischer Farbe — im durchfallenden Licht violett, im auffallenden grünlichblau —, ebenso ist die Lösung in konzentrierter Schwefelsäure dichroitisch (blau und rot). Dieser Dichroismus ist charakteristisch für den Trisazokörper. Übergießt man den Körper mit heißem Alkohol und setzt konzentrierte Salzsäure zu, so färbt sich die Lösung schwach grünlichbraun.