

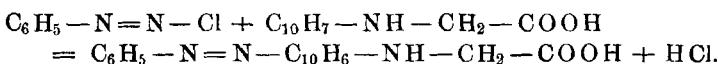
470. A. Donner: Ueber Benzolazo- $\alpha$ -naphtylglycin.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Tübingen.]

(Eingegangen am 13. August.)

Von den zahlreichen aromatischen Aminen, deren Amidwasserstoff Substitution erfahren hat, sind bisher fast ausschliesslich solche in Azofarbstoffe übergeführt, bei denen die Wasserstoffatome durch Alkyle ersetzt sind. Es war daher nicht ohne Interesse, auch in anderer Art substituirte aromatische Amine mit in den Bereich der Untersuchung zu ziehen. Zu diesem Zwecke stellte ich mit  $\alpha$ -Naphtylglycin — also einem durch einen carboxylhaltigen Rest substituirten aromatischen Amine — Versuche an, und führte dasselbe zunächst durch Combination mit Diazobenzol in Benzolazo- $\alpha$ -naphtylglycin über. Die Darstellung dieses Körpers geschah in folgender Weise:

Eine Lösung von einem Theile Anilin in 9 Theilen verdünnter Salzsäure wurde durch Zusatz von Natriumnitrit diazotirt und mit einer Lösung von  $\alpha$ -Naphtylglycin<sup>1)</sup> in mässig verdünnter Salzsäure bei einer unterhalb  $0^{\circ}$  liegenden Temperatur vereinigt. Die angewandten Mengenverhältnisse entsprechen der Gleichung:



In der Mischung war zunächst eine Veränderung kaum bemerkbar; nach kurzer Zeit indessen trat eine intensiv röthlichblaue Färbung ein und nach zwölftündigem Stehen hatte sich eine beträchtliche Menge eines dunkelblauen, krystallinischen Niederschlages abgeschieden. Derselbe wurde von der Flüssigkeit getrennt, mit verdünnter Salzsäure ausgewaschen und getrocknet, während aus der Mutterlauge durch theilweise Bindung der vorhandenen Salzsäure mittelst Natriumacetat noch eine weitere Menge des Niederschlages erhalten wurde. Die Verbindung krystallisiert aus Alkohol in Nadeln, welche bei  $170^{\circ}$  unter lebhafter Gasentwicklung schmelzen. Ihr Chlorgehalt liess das Vorliegen des salzsauren Salzes des Benzolazo- $\alpha$ -naphtylglycins vermuten, was durch die Analyse bestätigt wurde.

## Chlorbestimmung nach Carius:

0.443 g Substanz lieferten 0.190 g Chlorsilber, entsprechend 0.0469 g Chlor.

	Gefunden	Ber. für $\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{N}_3\text{O}_2\text{Cl}$
Cl	10.58	10.36 pCt.

Der Körper löst sich wenig in Wasser, reichlicher in concentrirter Salzsäure, leicht in Alkohol. Sämmtliche Lösungen sind intensiv

<sup>1)</sup> Ueber die Darstellung dieser Verbindung siehe O. Jolles, diese Berichte XXII, 2372.

röthlichblau gefärbt, welche Farbe beim Versetzen mit ätzenden Alkalien in Gelbroth übergeht. Concentrirte Schwefelsäure löst die Substanz mit tiefblauer Farbe, beim Verdünnen mit Wasser geht dieselbe in Violett über. Die salzaure Lösung färbt Seide mit violetter Farbe.

Beim längeren Auswaschen mit Wasser erniedrigte sich der Schmelzpunkt der Verbindung um nahezu 20 Grad, was auf eine theilweise Dissociation schliessen liess. Diese Annahme wurde dadurch bestätigt, dass durch Behandeln der niedrig schmelzenden Substanz mit wässriger Salzsäure der Schmelzpunkt wieder auf 170° C. erhöht wurde. Beim Auswaschen ist daher, wie vorhin angegeben, salzsäurehaltiges Wasser anzuwenden.

Der Charakter einer Amidosäure, welcher dem  $\alpha$ -Naphtylglycin zukommt, ist in der Azoverbindung erhalten geblieben, und vermag dieselbe demgemäß nicht nur mit Säuren, sondern auch mit Basen Salze zu bilden. Löst man das salzaure Salz in etwas mehr als der berechneten Menge Kalilauge in der Wärme auf, so scheidet sich beim Erkalten das Kaliumsalz in rothen, bronceglänzenden Tafeln aus. Dieselben werden beim Trocknen an der Luft leicht missfarbig; um eine analysenreine Substanz zu erhalten ist es daher nöthig, das Trocknen im evauirten Exsiccator über Chlorcalcium und Kalihydrat vorzunehmen, wobei die lebhaft rothe Farbe der Verbindung erhalten bleibt. Eine Kalibestimmung ergab:

0.451 g Substanz lieferten 0.116 g Kaliumsulfat.

Gefunden	Ber. für $C_{18}H_{14}N_3O_2K$
K 11.54	11.37 pCt.

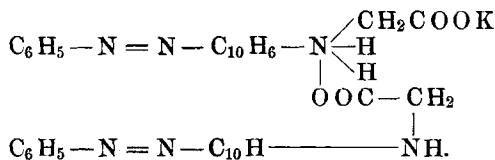
Das Salz löst sich leicht in Alkohol und warmem Wasser, etwas schwerer in kaltem. In der wässrigen Lösung ruft Silbernitrat einen rothen, Kupfersulfat einen braunen Niederschlag hervor.

Das Ammoniumsalz, welches sich analog dem Kaliumsalze darstellen lässt, krystallisiert in gelbrothen, gut ausgebildeten Nadeln.

Beim Versetzen der Lösung der Alkalialze mit Mineralsäuren tritt die den Säuresalzen eigenthümliche röthlichblaue Farbe ein; auch Essigsäure ruft diese Färbung, jedoch in geringer Intensität hervor. Seide nimmt aus der Lösung der Alkalialze den Farbstoff mit goldgelber Farbe auf.

Die den besprochenen Salzen zu Grunde liegende freie Amidosäure lässt sich sowohl aus ihren Alkalialzen, als aus ihren Verbindungen mit Säuren darstellen. Aus den ersteren erhält man die Verbindung in der Weise, dass man in die wässrige Lösung Kohlensäure einleitet, wobei der Körper als brauner Niederschlag ausfällt. Die Reaction scheint jedoch nicht ganz einfacher Art zu sein. So erhielt ich einmal anstatt der freien Amidosäure rothbraune Nadeln, welche

beim Behandeln mit warmem Wasser eine Lösung des Kalisalzes und einen aus freier Base bestehenden Rückstand lieferten. Es dürfte demnach in den rothbraunen Nadeln eine Verbindung beider, etwa im Sinne der nachstehenden Formel, vorgelegen haben:



Man stellt daher die Verbindung besser aus ihrem salzauren Salze dar, indem man dasselbe mit der wässerigen Lösung der theoretisch berechneten Menge Kalihydrat versetzt, vorsichtig zur Trockne verdampft, und den Rückstand mit heissem Alkohol auszieht. Aus dem Filtrate scheidet sich beim Erkalten die Verbindung in kleinen, glänzenden, grünen Nadeln aus; durch Versetzen der Mutterlauge mit Wasser erhält man noch eine weitere Menge. Eine Stickstoffbestimmung nach Dumas ergab:

0.212 g Substanz lieferten 25 ccm Stickstoff bei 17° C. und 735 mm Druck.

Gefunden	Ber. für $\text{C}_{18}\text{H}_{15}\text{N}_3\text{O}_2$
N 13.11	13.77 pCt.

Die Verbindung schmilzt bei 133° C. unter lebhafter Gasentwicklung. Sie löst sich in geringer Menge in Wasser, leichter in Alkohol und Aether zu braungefärbten Lösungen.

Die Bildung des Azofarbstoffes geht, wie ein im Kleinen ausgeführter Versuch zeigte, auch beim Versetzen einer alkalischen Lösung des Glycins mit Diazobenzolchlorid vor sich. Es entsteht dann die rothgefärbte Lösung des Alkalosalzes, welche beim Eintragen in überschüssige Salzsäure das salzaure Salz ausscheidet.

Ich habe noch einige weitere Azofarbstoffe aus  $\alpha$ -Naphtylglycin dargestellt, über die ich in einem der nächsten Hefte der Berichte Näheres mittheilen werde.