

Das dazu erforderliche Benzalacetylaceton wurde, wie früher schon¹⁾, durch Condensation gleicher Mol.-Gew. Benzaldehyd und Acetylaceton durch Piperidin in einer Kältemischung bei -15° dargestellt. Nach dreitägigem Verweilen des Condensationsgemisches in der Kältemischung wurde das Piperidin mit Säure und Wasser herausgewaschen und das rückständige Oel im Vacuum fractionirt. Das Benzalacetylaceton ging unter 12 mm Druck bei $179-181^{\circ}$ über.

3 g Benzalacetylaceton wurden mit 3—4 Tropfen Diäthylamin bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Nach zwei Tagen war die Flüssigkeit mit Krystallen angefüllt. Sie wurden abgesaugt und die Mutterlauge von Neuem mit einigen Tropfen Diäthylamin versetzt. Die am nächsten Tage abgeschiedenen Krystalle wurden nach dem Absaugen mit den vorher erhaltenen vereinigt und aus Alkohol umkrystallisirt. Auf diese Weise wurden 1—1.2 g eines stickstofffreien Körpers vom Schmelzpunkt 165° erhalten, welcher sich mit Benzalbisacetylaceton²⁾, $C_{17}H_{20}O_4$, Schnmp. 166° , identisch erwies.

0.1487 g Sbst.: 0.3858 g CO_2 , 0.0958 g H_2O .

0.2174 g Sbst.: 0.5635 g CO_2 , 0.1385 g H_2O .

$C_{17}H_{20}O_4$. Ber. C 70.83, H 6.94.

Gef. » 70.75, 70.69, » 7.16, 7.07.

Heidelberg, Universitätslaboratorium.

487. Carl Bülow und Hans Wolfs: Ueber neue Repräsentanten primärer Disazofarbstoffe der Benzolreihe.

(2. Mittheilung über primäre Disazofarbstoffe.)

[Aus dem chem. Laboratorium der Universität Tübingen.]

(Eingegangen am 2. November.)

Vor Kurzem³⁾ haben wir einige Glieder der bis dahin unbekannten III. Familie der »b.NH₂.OH.pr. Disazoamidooxyfarbstoffe I. Ordnung der Benzolreihe« beschrieben, welche ihrer ersten und zweiten Gattung, d. h. den »(b)b.NH₂.OH.pr.(b)«, bezw. den »(b)b.NH₂.OH.pr.(b)« Disazoamidooxycombination⁴⁾ zuzurechnen sind. Sie zeigen — abgesehen von etwa vorhandenen, salzbildenden Gruppen der zu ihrer Darstellung in Anwendung gebrachten Diazoverbindungen — gleichzeitig schwach basische und saure Eigenschaften.

¹⁾ Vergl. Knoevenagel und Ruschhaupt, diese Berichte 31, 1026.

²⁾ Ann. d. Chem. 281, 81.

³⁾ Diese Berichte 31, 488.

⁴⁾ Carl Bülow, Chemische Technologie der Azofarbstoffe, I. Theil, S. 54, und II. Theil, S. 235. Leipzig 1897 und 1898. Otto Wigand.

Von den bekannten, ähnlich zusammengesetzten Angehörigen der I. und II. Familie, den »b. OH. pr. Disazooxy-« bzw. den »b. NH₂. pr. Disazoamidofarbstoffen I. Ordnung« unterscheiden sie sich dadurch, dass zu jedem einzelnen Repräsentanten ihrer zweiten Gattung, der durch nach einander folgende Einwirkung von zwei verschiedenen Diazomolekülen auf ein Molekül eines »b. NH₂. OH. pr. Componenten« entsteht, je eine stellungsisomere Verbindung gewonnen werden kann, wenn man unter sonst völlig gleichen Bedingungen die Reihenfolge der in Reaction tretenden Diazoverbindungen umkehrt.

Im Folgenden beschäftigen wir uns mit der V. Gattung der III. Familie, d. h. mit den (b) b. NH₂. OH. pr. (u) Disazoamidooxyfarbstoffen I. Ordnung, oder mit denjenigen stellungsisomeren, primären Disazoverbindungen, welche erhalten werden können, wenn man zuerst in saurer Lösung eine der Benzol- und dann in alkalischer Lösung eine der Naphtalin-Reihe angehörende Diazoverbindung nach einander und in wechselnder Reihenfolge oder wechselnder Lösung auf das 3.1-Oxydimethylanilin reagieren lässt.

Von diazotirbaren Aminen haben wir einerseits Anilin, *o*-Toluidin, *p*-Toluidin und *m*-Xylidin, andererseits 1- und 2-Naphtylamin in Anwendung gebracht. Während die Schmelzpunkte und das Aeusserere der homologen und stellungsisomeren Verbindungen bisher besondere Gesetzmässigkeiten nicht erkennen lassen, zeigen die concentrirt-schwefelsauren Lösungen einige charakteristische Erscheinungen.

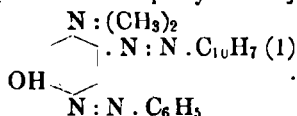
Diejenigen primären Disazokörper, welche dadurch erzeugt worden sind, dass man auf den primären Componenten zuerst in saurer Lösung eine der oben genannten (b)-Diazoverbindungen und in zweiter Linie in alkalischer Lösung diejenige des 1-Naphtylamins einwirken liess, ergeben rein grün gefärbte, concentrirt-schwefelsaure Lösungen. Diese Farbe geht bei vorsichtigem Verdünnen mit Wasser und gleichzeitiger Kühlung in roth über. Die entsprechenden stellungsisomeren Combinationen, in denen also das »azo-Naphtalin« zur basischen n.(CH₃)₂-Gruppe in *p*-Stellung steht, lösen sich ebenfalls grün, wenn die (b)-Diazoverbindung keine Seitengruppe enthält, sonst um so violet-blauer, je mehr Methylgruppen vorhanden sind. Alle Combinationen, in denen 2-Naphtylamin an irgend welcher Stelle steht, färben concentrirte Schwefelsäure violet, eine Färbung, welche beim Verdünnen durch schmutzig-grün in braunroth umschlägt.

Die Ausbeuten an reiner Substanz lassen in allen Fällen sehr zu wünschen übrig, da der Eingriff der zweiten Diazoverbindung in das Molekül des primären Monoazofarbstoffes nur träge vor sich geht.

Experimenteller Theil.

[b. Anilin-azo] b. pr. 3.1-Oxydimethylanilin. $\text{NH}_2 \cdot \text{OH}$.

[azo-n. 1-Naphtylamin],



3 g [b. Anilin-azo] b. pr. 3.1-Oxydimethylanilin. $\text{NH}_2 \cdot \text{OH}$ werden in 200 ccm heissem Alkohol gelöst. Hierzu fügt man 12 ccm 10-procentiger Kalilauge, kühlt von Aussen auf 0° ab und lässt dann unter fortwährendem Rühren die aus 1.78 g 1-Naphtylamin hergestellte Diazoverbindung einlaufen. Schon beim Einfließen der Diazolösung entsteht ein dunkelrother Niederschlag, den man abfiltrirt und aus absolutem Alkohol mehrere Male umkrystallisirt. Man erhält so dunkelroth gefärbte Krystalle vom Schmp. 178° , die sich in concentrirter Schwefelsäure direct grün lösen. Sie sind löslich in heissem Alkohol, Aether und Ligroin, kaltem Eisessig, Benzol und Schwefelkohlenstoff.

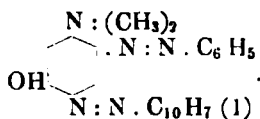
 $\text{C}_{24}\text{H}_{21}\text{N}_5\text{O}$. Ber. C 72.91, H 5.31, N 17.72.

Gef. » 72.76, » 5.39, » 17.68.

Stellungsisomer mit diesem Körper ist die Verbindung:

[n. 1-Naphtylamin-azo] n. pr. 3.1-Oxydimethylanilin. $\text{NH}_2 \cdot \text{OH}$.

[azo-b. Anilin],



Das Ausgangsmaterial zu seiner Darstellung, das [n. 1-Naphtylamin-azo] n. pr. 3.1-Oxydimethylanilin. $\text{NH}_2 \cdot \text{OH}$, gewinnt man, wenn man 10 g Dimethyl-*m*-amidophenol in 25 ccm Salzsäure löst, mit 200 ccm Wasser verdünnt, diese Lösung durch Eis auf 0° abkühlt und hierzu langsam die aus 10.51 g 1-Naphtylamin hergestellte Diazoverbindung einfließen lässt. Unter fortwährendem Rühren fügt man dann tropfenweise soviel 10-procentige Acetatlösung hinzu, bis alle freie Salzsäure abgestumpft ist. Dabei entsteht ein hellrother Niederschlag, der, aus Alkohol umkrystallisirt, violetter Krystalle liefert. Schmelzpunkt 176° . Sie lösen sich in concentrirter Schwefelsäure mit violetter Farbe, sind ferner löslich in heissem Alkohol, kaltem Aether, Eisessig, Benzol, Ligroin und Schwefelkohlenstoff.

 $\text{C}_{18}\text{H}_{17}\text{N}_3\text{O}$. Ber. N 14.43. Gef. N 14.39.

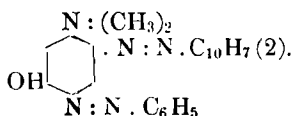
3 g des [n. 1-Naphtylamin-azo] n. 3.1-Oxydimethylanilins. $\text{NH}_2 \cdot \text{OH}$ löst man in 500 ccm Alkohol auf und kühlt die mit 12 ccm 10-procentiger Kalilauge versetzte Lösung auf 0° ab. Hierzu fügt man die

aus 0.96 g Anilin hergestellte Diazobenzollösung unter stetigem Rühren. Aus der dunkelrothen Flüssigkeit scheidet sich bald ein dunkelbrauner Niederschlag aus, der, aus absolutem Alkohol mehrere Male umkrystallisirt, dunkelbraune Krystallaggregate vom Schmelzpunkte 180—181° ergibt. Sie lösen sich in concentrirter Schwefelsäure mit grüner Farbe, die beim Verdünnen mit Wasser durch schmutzig-grün in roth übergeht, sind löslich in heissem Alkohol und Ligoïn, kaltem Aether, Benzol, Eisessig und Schwefelkohlenstoff.

$C_{24}H_{21}N_5O$. Ber. C 72.91, H 5.31, N 17.72.

Gef. » 72.84, » 5.48, » 17.70.

[b. Anilin-azo]-b. pr. 3.1-Oxydimethylanilin. $NH_2.OH$. [azo-
n. 2-Naphtylamin],

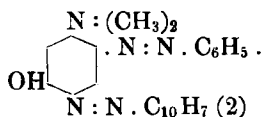


Wie im Vorstehenden vollzieht sich auch die Herstellung dieses pr-Disazofarbstoffes. Beim Zufügen der Diazolösung von 2-Naphtylamin zur (b) b. $NH_2.OH$. pr-Monoazoverbindung entsteht ein rother Niederschlag. Dieser ergibt, aus Alkohol umkrystallisirt, ein bordeaux-rothes Krystallpulver vom Schmelzpunkt 176°, das sich in concentrirter Schwefelsäure dunkelviolet löst und mit wenig Wasser unter Kühlung in grün übergeht. Es ist löslich in heissem Alkohol und Ligoïn, kaltem Aether, Eisessig, Benzol und Schwefelkohlenstoff.

$C_{24}H_{21}N_5O$. Ber. C 72.91, H 5.31, N 17.72.

Gef. » 72.58, » 5.48, » 17.71.

[n. 2-Naphtylamin-azo]-n. pr. 3.1-Oxydimethylanilin. $NH_2.OH$.
[azo-b-Anilin],



Als Ausgangsmaterial für die Darstellung dieser Verbindung dient die noch nicht beschriebene primäre Combination [n. 2-Naphtylamin-azo]-n. pr. 3.1-Oxydimethylanilin. $NH_2.OH$. Sie wird in derselben Weise dargestellt wie der entsprechende Monoazofarbstoff des 1-Naphtylamins. Aus Alkohol umkrystallisirt, liefert der zunächst amorph ausgefallene rothe Niederschlag ein braunes Krystallpulver vom Schmelzpunkte 196°, das in heissem Alkohol, kaltem Aether, Eisessig, Benzol, Ligoïn, Eisessig und Schwefelkohlenstoff löslich ist. In concentrirter Schwefelsäure löst es sich mit rother Farbe.

$C_{18}H_{17}N_3O$. Ber. N 14.43. Gef. N 14.37.

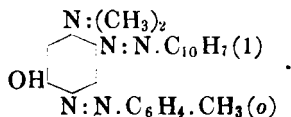
3 g des so gewonnenen *pr*-Monoazofarbstoffes kuppelt man in alkoholisch-alkalischer Lösung mit einem Aequivalent Diazobenzol. Den entstandenen rothen Niederschlag krystallisirt man aus Alkohol mehrere Male um und erhält ein braunes Krystallpulver vom Schmelzpunkte 154° , das sich in concentrirter Schwefelsäure violetroth löst und unter Kühlung mit wenig Wasser durch grün in roth übergeht. Es ist ferner löslich in heissem Alkohol, Aether, Ligoïn, kaltem Benzol, Eisessig und Schwefelkohlenstoff.

$C_{24}H_{31}N_5O$. Ber. C 72.91, H 5.31, N 17.72.

Gef. » 72.76, » 5.46, » 17.63.

[*b.o*-Toluidin-azo]*b.pr*. 3.1-Oxydimethylanilin. $NH_4.OH$.

[azo-*n.1*-Naphtylamin],



3 g [*b.o*-Toluidin-azo]*b.pr*. 3.1-Oxydimethylanilin. $NH_4.OH$ löst man in 500 ccm Alkohol auf und fügt 15 ccm 10-procentige Kalilauge hinzu. In die gekühlte Lösung trägt man dann langsam die aus 1.65 g 1-Naphtylamin hergestellte Diazolösung ein. Es entsteht sofort ein dunkelrother Niederschlag, der, aus Alkohol mehrere Male umkrystallisirt, schwarz schimmernde Kryställchen vom Schmp. $185-186^{\circ}$ liefert, die sich in concentrirter Schwefelsäure sofort grün lösen. Sie sind löslich in heissem Alkohol, Aether, Eisessig und Ligoïn, in kaltem Benzol und Schwefelkohlenstoff.

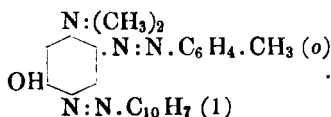
$C_{25}H_{23}N_5O$. Ber. C 73.34, H 5.62, N 17.11.

Gef. » 73.23, » 5.74, » 17.22.

Auf gleiche Weise erhält man die stellungsisomere Verbindung:

[*n.1*-Naphtylamin-azo]-*n.pr*. 3.1-Oxydimethylanilin. $NH_4.OH$.

[azo-*b.o*-Toluidin],



Auch hier entsteht beim langsamen Eintragen der aus 1.1 g *o*-Toluidin hergestellten Diazolösung in die Lösung von 3 g [*n.1*-Naphtylamin-azo]*n.pr*. 3.1-Oxydimethylanilin. $NH_4.OH$ in 500 ccm Alkohol und 12 ccm 10-procentige Kalilauge ein dunkelrother Niederschlag, der, wie oben umkrystallisirt, dunkelgrün schimmernde Krystalle vom Schmp. 132° liefert. Sie sind löslich in heissem Alkohol, Aether, Ligoïn und Eisessig, kaltem Benzol und Schwefelkohlenstoff, und in concentrirter Schwefelsäure mit grau-grüner Farbe, die beim vor-

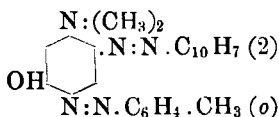
sichtigen Verdünnen unter gleichzeitiger Kühlung durch grün in roth übergeht.

$C_{25}H_{23}N_5O$. Ber. C 73.34, H 5.62, N 17.11.

Gef. » 73.26, » 5.86, » 17.17.

[*b.o*-Toluidin-azo] *b.pr.* 3.1-Oxydimethylanilin. $NH_2.OH$.

[azo-*n.2*-Naphthylamin],



Die nach der vorstehend beschriebenen Methode erzeugte primäre Disazocombination krystallisirt aus Alkohol als dunkelbraunes, krystallinisches Pulver. Es löst sich in concentrirter Schwefelsäure mit violetter Farbe, die durch Zusatz von Wasser in grün übergeht, ferner in heissem Alkohol und Ligroin, kaltem Aether, Eisessig, Benzol und Schwefelkohlenstoff. Schmp. 182° .

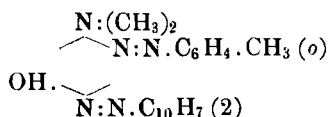
$C_{25}H_{23}N_5O$. Ber. C 73.34, H 5.62, N 17.11.

Gef. » 73.33, » 5.62, » 17.09.

Die stellungsisomere Verbindung

[*n.2*-Naphthylamin-azo] *n.pr.* 3.1-Oxydimethylanilin. $NH_2.OH$.

[azo-*b.o*-Toluidin],



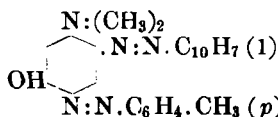
krystallisirt aus Alkohol in dunkelgrünen Krystallaggregaten vom Schmp. 187° . Sie sind löslich in heissem Alkohol und Ligroin, kaltem Aether, Eisessig, Benzol und Schwefelkohlenstoff und in concentrirter Schwefelsäure mit violetter Farbe, die durch Wasserzusatz in grün übergeht.

$C_{25}H_{23}N_5O$. Ber. C 73.34, H 5.62, N 17.11.

Gef. » 73.26, » 5.66, » 16.95.

[*b.p*-Toluidin-azo] *b.pr.* 3.1-Oxydimethylanilin. $NH_2.OH$.

[azo-*n.1*-Naphthylamin],



3 g [*b.p*-Toluidin-azo] *b.pr.* 3.1-Oxydimethylanilin. $NH_2.OH$ werden in 500 ccm Alkohol gelöst und wie vorstehend mit der aus 1.65 g 1-Naphthylamin hergestellten Diazolösung versetzt. Es fällt ein dunkelrother Niederschlag aus, der, aus Alkohol umkrystallisirt, grün schim-

mernde, glänzende Krystalle vom Schmp. 182° liefert. Sie lösen sich in concentrirter Schwefelsäure mit grüner Farbe, ausserdem in heissem Alkohol und Ligroin, kaltem Aether, Eisessig, Benzol und Schwefelkohlenstoff.

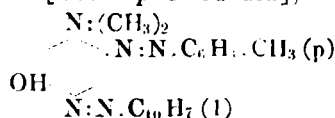
$C_{25}H_{23}N_5O$. Ber. C 73.34, H 5.62, N 17.11.

Gef. » 73.22, » 5.76, » 17.22.

Mit dieser Verbindung ist stellungsisomer die Combination:

[*a*. 1-Naphtylamin-azo] *n*. pr. 3.1-Oxydimethylanilin. $NH_2.OH$.

[azo-*b*.*p*-Toluidin],



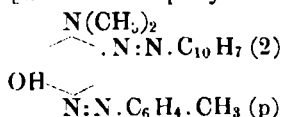
Sie krystallisirt aus Alkohol in dunkelbraunen Krystallaggregaten, die sich in concentrirter Schwefelsäure violett lösen und mit wenig Wasser in grün übergehen. Schmp. 154–155°. Löslich in heissem Alkohol, kaltem Aether, Ligroin, Eisessig, Benzol und Schwefelkohlenstoff.

$C_{25}H_{23}N_5O$. Ber. C 73.34, H 5.62, N 17.11.

Gef. » 73.39, » 5.84, » 17.30.

[*b*.*p*-Toluidin-azo] *b*. pr. 3.1-Oxydimethylanilin. $NH_2.OH$.

[azo-*n*. 2-Naphtylamin],



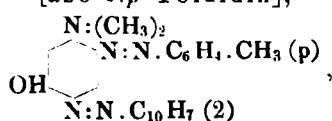
Kuppelt man in der angegebenen Weise 3 g [*b*.*p*-Toluidin-azo]-*b*. pr. 3.1-Oxydimethylanilin. $NH_2.OH$ mit der molekularen Menge Diazoverbindung von 2-Naphtylamin, so scheidet sich beim Rühren ein rother Niederschlag aus, der, aus Alkohol umkrystallisirt, rothe Krystalle mit schön grünem Reflex liefert. Schmp. 153°. Er löst sich in concentrirter Schwefelsäure mit violetter Farbe, die mit wenig Wasser in grün übergeht und ist in heissem Alkohol, Eisessig und Ligroin, kaltem Aether, Benzol und Schwefelkohlenstoff löslich.

$C_{25}H_{23}N_5O$. Ber. C 73.34, H 5.62, N 17.11.

Gef. » 73.29, » 5.55, » 17.14.

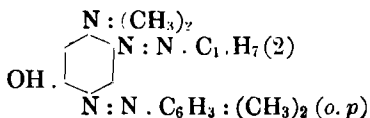
[*n*. 2-Naphtylamin-azo] *n*. pr. 3.1-Oxydimethylanilin. $NH_2.OH$.

[azo-*b*.*p*-Toluidin],



bildet, aus Alkohol umkrystallisirt, dunkelgrüne Kryställchen vom Schmp. 180°. Sie lösen sich in heissem Alkohol, Aether, Eisessig

[*b. m*-Xylidin-azo]_{n. pr.} 3.1-Oxydimethylanilin. $\text{NH}_2 \cdot \text{OH}$.
[azo-*n. 2*-Naphthylamin],



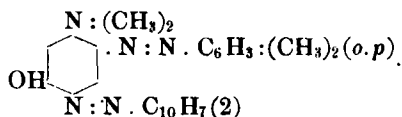
Man erhält die Verbindung aus Alkohol als ein rothes Krystallpulver, das sich in concentrirter Schwefelsäure mit violetter, in verdünnter mit grüner Farbe löst. Schmp. 175° . Löslich in heissem Alkohol, Ligroin, kaltem Aether, Eisessig, Benzol und Schwefelkohlenstoff.

$\text{C}_{26}\text{H}_{25}\text{N}_5\text{O}$. Ber. C 73.75, H 5.91, N 16.54.

Gef. » 73.69, » 5.99, » 16.62.

Stellungsisomer ist die Combination:

[*n. 2*-Naphthylamin-azo]_{n. pr.} 3.1-Oxydimethylanilin. $\text{NH}_2 \cdot \text{OH}$.
[azo-*b. m*-Xylidin],



Sie krystallisirt aus Alkohol in dunkelgrünen Krystallblättchen vom Schmp. $171-172^\circ$, ist löslich in heissem Alkohol, Aether und Ligroin, kaltem Eisessig, Benzol und Schwefelkohlenstoff und in concentrirter Schwefelsäure mit violetter Farbe, die bei Wasserzusatz durch grün in roth übergeht.

$\text{C}_{26}\text{H}_{25}\text{N}_5\text{O}$. Ber. C 73.75, H 5.91, N 16.54.

Gef. » 73.79, » 6.12, » 16.55.

468. K. A. Hofmann: Ueber die Einwirkung von Acetylen auf Mercurinitrat.

[Mittheilung aus dem chem. Laboratorium der königl. Akademie der Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 3. November.)

In diesen Berichten habe ich kürzlich mitgetheilt¹⁾, dass Acetaldehyd mit wässriger Mercurinitrat-Lösung einen weissen, krystallinischen Körper liefert von der Formel $\text{C}_2\text{Hg}_2\text{NO}_4\text{H}$. Aus dem Verhalten gegen Salzsäure, gegen Cyankalium-Lösung und gegen Hydrazinhydrat geht hervor, dass diese Verbindung vom Aldehyd oder dem damit isomeren Vinylalkohol sich ableitet durch theilweisen Ersatz der

¹⁾ Diese Berichte 31, 2212.