

10-procentiger Natriumnitritlösung diazotirt. Da die dicke eigelbe Fällung des freien Diazohydroxyds auch beim Rühren nicht vollständig in Lösung ging, wurden weitere 0.5 ccm concentrirte Salzsäure nebst 2 ccm Wasser zugefügt. Nach einstündigem, durch öfteres Schütteln unterbrochenem Stehen waren nur noch unwägbare Spuren suspendirt; man filtrirte und schied das Triazolen durch eine concentrirte Lösung von 5 g Kaliumacetat in Form hell chamoisgelber, feiner, atlasglänzender Nadeln ab (0.15 g vom Schmp. 104.5—105.5°). Der Rest wurde durch Aether gesammelt, wobei die oben erwähnten Vorsichtsmaassregeln zu beachten sind.

Einmal aus hochsiedendem Ligroin durch kurzes Aufkochen umkrystallisirt — man nehme auch hier jeweilen nur kleine Substanzmengen — ist das Methylindazoltriazolen rein. Es erscheint in Aggregaten gelber, rechtwinkliger Krystallplatten, schmilzt bei 105.5—106.5° und gleicht in seinem ganzen Verhalten den beiden Homologen. Aus Wasser krystallisirt es in feinen, federbartartig aneinander gereihten Nadeln.

Es löst sich spielend in Aceton und Chloroform, sehr leicht in heissem, leicht in kaltem Alkohol und in Benzol, ziemlich leicht in Aether, schwer in kaltem Wasser oder kaltem Ligroin. Mit ersterem gekocht, erzeugt es — ganz wie die Homologen — Kratzen im Schlund und Hustenreiz; doch ist diese Wirkung auch hier individuell verschieden.

Gegen Aetzkalkien verhält sich Methylindazoltriazolen nach Art seines niederen Homologen (s. oben).

Hrn. Dr. Jens Müller danke ich herzlich für seine ebenso hingebungsvolle wie geschickte Assistenz.

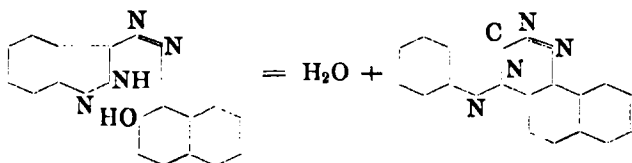
Zürich. Analyt.-chem. Laborat. des eidgenöss. Polytechnicums.

271. Eug. Bamberger: Ueber Anhydrisirung von β -Naphtol-Azofarbstoffen.

(Eingegangen am 12. Juni.)

Beim Umkrystallisiren des in der vorausgehenden Abhandlung beschriebenen Indazolyazo- β -naphtols aus Amylalkohol wurde zufällig die Beobachtung gemacht, dass dasselbe in eine heller gefärbte Substanz überzugehen vermag, deren Zusammensetzung sich von der des Naphtolfarbstoffs durch den Mindergehalt der Elemente des Wassers unterscheidet. Dieser mit unerwarteter Leichtigkeit zu verwirklichende,

meines Wissens auf dem Gebiet der Azofarbstoffe noch nicht beobachtete Anhydrisirungsprocess führt, wie die Gleichung



zeigt, zur Bildung eines pentacyclischen Ringsystems, das in Ermangelung eines geeigneteren Namens als Indazolyazo- β -naphтол-anhydrid bezeichnet werden möge. Der neue »Azokohlenwasserstoff« ist ausserordentlich beständig, noch weit oberhalb seines hochgelegenen Schmelzpunkts stabil, mit ganz schwach basischen Eigenschaften ausgestattet und im Gegensatz zu seiner Stammsubstanz in aromatischen Medien, wie Benzol, Toluol, Xylol, mit gelbgrüner Fluorescenz löslich.

Die Anhydridbildung erfolgt beim Erhitzen des Indazolyazo-naphtols mit Solventien der verschiedensten Art (Wasser, Aethylalkohol, Fuselöl, Eisessig, Chloroform, Aceton, Aether, Xylol, Cumol, Ligroin). Die Reactionsgeschwindigkeit ist nicht nur von der Temperatur, sondern auch von der Beschaffenheit des Lösungsmittels¹⁾ abhängig. Ordnet man dieselben nach Maassgabe der Reactionsgeschwindigkeit in eine Reihe, so finden sich an einem Ende als besonders wirksam die hydroxylhaltigen Solventien, Eisessig, Aethyl- und Amyl-Alkohol, am anderen Ende die Kohlenwasserstoffe Xylol, Cumol, Ligroin, deren Beschleunigungsvermögen auffallend gering ist; Chloroform schliesst sich den Alkoholen, Aceton den sauerstofffreien Medien an; Aether steht zwischen beiden. Ich betone, dass diese Angaben nur den Werth ungefährer Orientirung haben, da sie nicht auf exacten dynamischen Messungen beruhen; letztere dürften übrigens unschwer durchführbar sein, denn die Auswerthung der in bestimmter Zeit umgewandelten Menge wird bei dem verschiedenen Verhalten des Farbstoffs und seines Anhydrids gegen Alkalien kaum auf Schwierigkeiten stossen: der Farbstoff löst sich in Alkalien auf, das Anhydrid nicht.

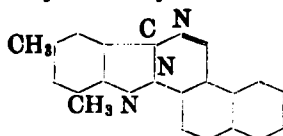
Das Wasser ist in obige Solventienreihe nicht mit aufgenommen worden, da es selbst kochend den Farbstoff nur wenig zu lösen vermag und in Folge dessen unter besonderen, einen Vergleich mit den übrigen Medien nicht wohl zulassenden Bedingungen zur Wirkung gelangt. Ich habe festgestellt, dass auch destillirtes Wasser den

¹⁾ Vielleicht ist auch hier die Dielektricitätsconstante des lösenden Mediums von Bedeutung — wie bei den Isomerisationen der Formylphenylessigester (W. Wislicenus, Ann. d. Chem. 291, 179).

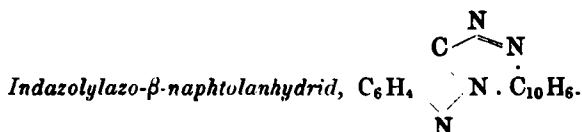
Oxyazokörper bei längerem Erhitzen auf etwa 160° vollständig in das cyclische Anhydrid umwandelt.

Der Einfluss der Temperatur auf die Reaktionsgeschwindigkeit ist — wie zu erwarten — sehr erheblich: während (um nur ein Beispiel zu nennen) gewöhnlicher Alkohol bei seinem Siedepunkt trotz 14-stündiger Reaktionsdauer ohne merkbare Einwirkung blieb, anhydrisirte er den Farbstoff bei 130—140° innerhalb 4 Stunden bis auf die letzte Spur. Es ist auch lediglich eine Folge des Temperatureinflusses, wenn siedender Amylalkohol unter denselben Umständen eine quantitative Umsetzung herbeiführt, unter welchen siedender Aethylalkohol unwirksam ist.

Die Anhydrisirungsfähigkeit ist vermuthlich eine Klasseneigenthümlichkeit der Indazolyazo- β -naphtolfarbstoffe, wenigstens habe ich auch das Dimethylhomologen des oben erwähnten Oxyazokörpers in das entsprechende pentacyclische System



überführen können, das dem nichtmethylirten Anhydrid zwar sehr ähnlich ist, sich aber in aromatischen Kohlenwasserstoffen ohne die für Ersteres charakteristische Fluorescenzerscheinung auflöst. Auch in diesem Fall wurde der oben erörterte Zusammenhang zwischen Reaktionsgeschwindigkeit und chemischer Natur des lösenden Mediums festgestellt.



3 g Indazolyazo- β -naphtol wurden 7 Stunden lang — nach 2 $\frac{1}{2}$ Stunden war die Reaction noch unvollständig — mit siedendem Amylalkohol digerirt; alsdann war die Lösung rein orangegegelb geworden und beim Abkühlen schieden sich goldgelbe, seidenglänzende, zu Büscheln angeordnete, verfilzte Nadeln von analysenreinem Anhydrid ab, deren Gewicht (2.78 g) das von der Theorie geforderte (2.81 g) fast erreichte; weitere 0.15 g etwas harziger Parteen liessen sich aus dem Filtrat gewinnen.

Der Azokohlenwasserstoff schmilzt bei 249°, jedoch zum Unterschied von dem Naphtolfarbstoff, aus dem er entsteht, ohne Zersetzung. Concentrirte Schwefelsäure löst ihn mit fuchsinrother Farbe, ähnlich rauchende Salzsäure; auf Wasserezusatz fällt er wieder in gelben Flocken aus. Benzol, Toluol, Xylol nehmen ihn mit gelbgrüner Fluorescenz auf. Löslichkeit:

Chloroform: kalt mässig, heiss sehr leicht. Eisessig: kalt schwer, warm mässig (1 g in ca. 75—80 ccm). Ligroïn: auch heiss schwer. Xylol: kochend leicht, kalt ziemlich. Alkohol: auch heiss ziemlich schwer. Aceton: heiss schwer, kalt sehr schwer. Amylalkohol: heiss ziemlich schwer, kalt sehr schwer.

0.1934 g Sbst.: 0.5346 g CO₂, 0.0623 g H₂O.

0.1920 g Sbst.: 0.5309 g CO₂, 0.0635 g H₂O.

0.1355 g Sbst.: 25.55 ccm N (0°, 711 mm).

C₁₇H₁₀N₄. Ber. C 75.55, H 3.70, N 20.74.

Gef. » 75.39, 75.41, » 3.58, 3.67, » 20.74.

Anhydrisirung mittels anderer Medien.

1. Aethylalkohol.

0.5 g Farbstoff + 50 ccm Alkohol. 13-stündiges Sieden unter Rückfluss. Keine Veränderung.

0.5 g Farbstoff + 20 ccm Alkohol. 8 Stunden im Rohr auf 130—140° erhitzt. Anhydrisirung vollständig.

0.1 g Farbstoff + 10 ccm Alkohol. 3½ Stunden auf 130—135° erhitzt. Anhydrisirung fast vollständig (0.07 g Anhydrid.)

2. Eisessig.

0.47 g Farbstoff + 25 ccm Eisessig. ¾-stündiges Sieden unter Rückfluss. Anhydrisirung vollständig.

3. Wasser.

0.19 g Farbstoff + 20 ccm Wasser. 8½ Stunden auf 130—135° erhitzt. Nur ganz geringe Anhydrisirung.

Nach weiterem 8-stündigem Erhitzen auf 160—165° Anhydrisirung vollständig.

4. Chloroform.

0.2 g Farbstoff + 10 ccm Chloroform. 8½ Stunden auf 130—135° erhitzt. Anhydrisirung vollständig.

0.1 g Farbstoff + 10 ccm Chloroform. 3½ Stunden auf 130—135° erhitzt. Anhydrisirung vollständig (geringe Verharzung).

5. Xylol.

0.3 g Farbstoff + 40 ccm Xylol. 10-stündiges Sieden unter Rückfluss. Fast keine Veränderung.

6. Cumol.

0.24 g Farbstoff + 35 ccm Cumol. 9-stündiges Sieden unter Rückfluss. Keine Veränderung (ganz geringe Verharzung).

7. Ligroïn.

0.1 g Farbstoff + 10 ccm Ligroïn. 15-stündiges Erhitzen auf 130—135°. Keine Veränderung (vielleicht spurenweise Anhydrisirung).

0.1 g Farbstoff + 10 ccm Ligroïn. Auf 160—170° erhitzt. Nach 9 Stunden theilweise, nach 17 Stunden völlige Anhydrisirung (wenig Harz).

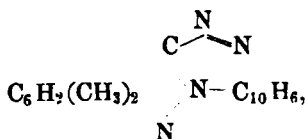
8. Aceton.

0.16 g Farbstoff + 10 ccm Aceton. 10 Stunden auf 130° erhitzt. Da äusserlich keine Veränderung wahrnehmbar, wurde noch weitere 8 Stunden auf 160—165° erhitzt. Selbst dann war der weitaus grösste Theil noch unverändert. Etwa 0.05 g Anhydrid.

9. Aether.

0.1 g Farbstoff + 10 ccm trockner Aether. 15 Stunden auf 130—135° erhitzt. Keine Veränderung.

0.1 g Farbstoff + 10 ccm Aether. 9 Stunden auf 160—170° erhitzt. Umwandlung in das Anhydrid vollständig. (Theilweise Verharzung.

Dimethylindazolylozo-β-Naphtolanhydrid,

entsteht beim Erhitzen des Dimethylindazolylozo-β-naphtols¹⁾ mit Solventien verschiedenster Art.

0.5 g wurden in 37 ccm kochenden Eisessigs eingetragen. Aus der klaren Lösung beginnt, ohne dass die Flamme entfernt wird, sehr bald das orangegelbe Anhydrid unter Aufhellung der Flüssigkeit auszukrystallisiren. Obwohl die Reaction nach 10—15 Min. langem Erhitzen zur Hauptsache beendet ist, setzte man das Sieden noch $\frac{3}{4}$ Stunden fort; nach dem Erkalten wurden 0.37 g analysenreines Anhydrid abfiltrirt; der Rest — weniger rein — konnte der Mutterlauge entnommen werden.

Orangegelbe, verfilzte Nadelchen, bei 267° ohne Zersetzung schmelzend. Concentrirte Schwefelsäure löst blauviolet; wenig Wasser wandelt zunächst in blautichiges Roth um, mehr Wasser fällt gelbe Anhydridflocken. Concentrirte Salzsäure färbt die Substanz rothviolet; unter Abscheidung des schwerlöslichen Chlorhydrats; Wasser, in der Kälte ohne sichtbare Wirkung, veranlasst erst beim Erwärmen Hydrolyse. Löslichkeit:

Alkohol: heiss schwer, kalt sehr schwer. Xylol: warm ziemlich, kalt schwer. Amylalkohol: kalt sehr schwer, warm mässig. Eisessig: ähnlich wie Amylalkohol (anscheinend etwas leichter). Aceton: warm ziemlich schwer, kalt sehr schwer löslich. Chloroform: heiss leicht, kalt ziemlich leicht. Ligroin: kalt sehr schwer, warm ziemlich schwer.

¹⁾ Vgl. die vorangehende Mittheilung.

0.1420 g, 0.4008 g CO₂, 0.0641 g H₂O.

C₁₉H₁₄N₄. Ber. C 76.51, H 4.70. Gef. C 76.96, H 5.00.

Anhydrisirung mittels anderer Medien.

1. Amylalkohol.

0.4 g Farbstoff + 50 ccm Amylalkohol: 16-stündiges Sieden unter Rückfluss. Umwandlung fast vollständig: 0.34 g Anhydrid. Der geringe Rest unveränderter Farbstoff.

2. Aethylalkohol.

0.2 g Farbstoff + 10 ccm Alkohol. Obwohl Umwandlung nach 1½ Stunden langem Erhitzen auf 130–135° anscheinend beendet, weitere 9 Stunden erhitzt. Anhydrisirung vollständig.

Nach 12-stündigem Sieden unter Rückfluss (0.2 g Farbstoff + 20 ccm Alkohol) keine Veränderung.

3. Wasser.

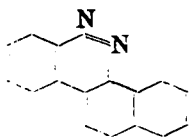
0.1 g Farbstoff + 10 ccm Wasser. Nach siebenstündigem Erhitzen auf 160–170° etwa zur Hälfte umgewandelt. Nach weiterem 15-stündigem Erhitzen Anhydrisirung fast vollständig.

4. Xylol.

0.47 g Farbstoff + 50 ccm Xylol. Nach achtstündigem Sieden unter Rückfluss fast unverändert.

0.05 g Farbstoff + 5 ccm Xylol. 16 Stunden auf 160–170° erhitzt. Reines Anhydrid isolirbar, indess — wegen starker Verharzung — in nur geringer Menge.

Einige Versuche, Phenylazo-β-Naphtol zu dem Ringsystem



zu anhydrisiren, verliefen resultatlos.

Bei dieser kleinen Untersuchung hatte ich mich der trefflichen Mitwirkung meiner Assistenten, der Hrn. Doctoren Jens Müller und Bogdan Szolayski zu erfreuen.

Zürich. Analytisch-chemisches Laboratorium des eidgenössischen Polytechnicums.