

Die Base schieden wir aus der salzauren Lösung mit Ammonium-carbonat aus: Sie schmilzt bei 95—97° und krystallisiert aus Wasser in filzigen, gelblich-roten Nadeln.

0.0877 g Sbst.: 0.1202 g AgCl.

$C_8H_7ONCl_2$. Ber. Cl 34.4. Gef. Cl 33.9.

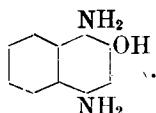
Die Untersuchung wird fortgesetzt und ist auch auf Chlor- resp. Aminophenole mit Erfolg ausgedehnt.

Rostock, den 8. Juli 1907.

479. R. Nietzki und Victor Becker: Zur Kenntnis der Oxazinfarbstoffe.

(Eingegangen am 9. Juli 1907.)

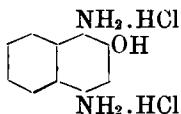
Vor längerer Zeit hat Otto Wolf im hiesigen Laboratorium durch Nitrierung des Diacetyl-1-amino-2-naphthols und nachfolgende Reduktion desselben das 1,4-Diamino-2-naphthol dargestellt. Da Hr. Wolf diese Arbeit aus Gesundheitsrücksichten abbrechen mußte, wurde sie von Hrn. B. Schalk weitergeführt. Schalk untersuchte die von Wolf schon dargestellten Körper und fand in Übereinstimmung mit Ersterem, daß durch Nitrierung des Diacetyl-1-amino-2-naphthols ein Mononitroderivat der letzteren vom Schmp. 200° entsteht; dasselbe läßt sich von Alkali zum 4-Nitro-1-acetamino-2-naphthol vom Schmp. 210° verseifen. Durch Reduktion des 4-Nitro-diacetyl-1-amino-2-naphthols entstand ein Diaminonaphthol, welchem seiner Entstehung nach die folgende Konstitution zukommen dürfte:



Schon Wolf und später auch Schalk hatten beobachtet, daß dieser Körper beim Erhitzen mit essigsaurem Natrium sich intensiv blau färbte. Auf Grund einiger Analysen hat Schalk den Körper als ein Acetyl-derivat eines Oxazins angesehen. Später hat sich aber herausgestellt, daß das von Schalk untersuchte Produkt nur zum sehr kleinen Teil aus Farbstoff bestand, im übrigen das blau gefärbte unreine Acetyl-derivat des Diaminonaphthols war. Wir haben in vorliegender Arbeit die früheren Versuche wiederholt und uns vor allem bemüht, den hier entstehenden interessanten Farbstoff in größeren Mengen herzustellen. Zu diesem Zwecke suchten wir zunächst eine ergiebigere

Darstellungsmethode des 1.4-Diamino-2-naphthols zu ermitteln. Es stellte sich heraus, daß das 1-Amino-2-naphthol sich mit Diazoverbindungen, z. B. Diazosulfanilsäure, zu einem Azofarbstoff kuppeln läßt, welcher bei der Reduktion dasselbe Diaminonaphthol liefert. Da die Kupplung hier nur in der *p*-Stellung stattfinden kann, so liefert diese Methode gleichzeitig einen Beweis für die Richtigkeit unserer Annahme, daß dem Diaminonaphthol die 1:4:2-Stellung zukommt. Der Körper ist somit das Hydroxylderivat des *p*-Naphthylendiamins und entspricht in seiner Konstitution dem aus Nitrosodimethyl-*m*-aminophenol dargestellten Diamin, welches nach der Beobachtung von Möhlau ebenfalls leicht in einen Oxazinfarbstoff übergeht.

Das 1.4-Diamino-2-naphthol bildet ein beständiges, zweisäuriges Chlorhydrat von der Formel:



Versucht man, daraus die Base abzuscheiden, so färbt sich diese am Luftsauerstoff schnell braun und scheint chinonimidartige Verbindungen zu bilden. Das getrocknete Chlorhydrat des Diaminonaphthols reizt die Schleimhäute zum Niesen; beim Auflösen in heißem Wasser färbt sich die Lösung blauviolett. Versetzt man die Lösung mit einer nicht zu reichlich bemessenen Menge eines schwachen Alkalis oder zweckmäßiger mit Natriumacetat und erhitzt zum Sieden, so findet die Bildung des schon erwähnten blauen Farbstoffs statt. Für die Darstellung desselben verfährt man folgenderweise: 20 g des Diaminonaphtholchlorhydrats werden in 250 ccm Alkohol suspendiert. Man erhitzt zum Sieden und fügt 20 g krystallisiertes, essigsaurer Natrium hinzu und kocht eine halbe Stunde.

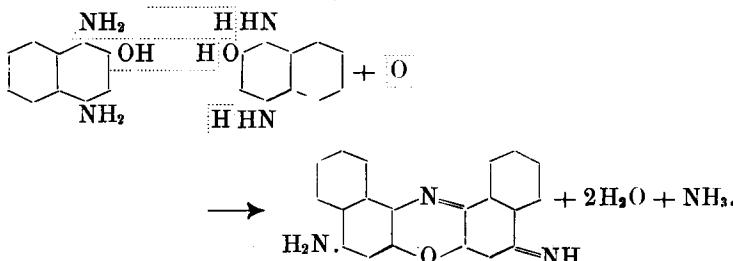
Durchleiten von Luft bei dieser Operation ist förderlich. Der Farbstoff scheidet sich als blaues Pulver aus. Die Untersuchung dieses Farbstoffes wurde durch seine große Schwerlöslichkeit erheblich erschwert. Der Körper löste sich sehr schwer in Alkohol, Eisessig, Glycerin usw. und krystallisierte aus diesen Lösungsmitteln in schönen, grünglänzenden Krystallen, es war aber schwierig, größere Mengen auf diese Weise zu erhalten. Erst durch Krystallisation aus Phenol gelangten wir zum Ziele; von diesem wird er leicht aufgenommen und kann am besten durch vorsichtiges Hinzufügen von Alkohol und etwas Salzsäure in Form des Chlorhydrats abgeschieden werden. Zur Entfernung des Phenols wurde der Körper mit salzsäurehaltigem Alkohol wiederholt ausgekocht und bei 110° getrocknet. Man erhält so das einsäurige Salz, während das zweisäurige durch Trocknen im

Exsiccator dargestellt wurde; bei einer Temperatur von 100° verliert letzteres 1 Molekül Salzsäure.

I. 0.1905 g Sbst.: 0.4825 g CO₂, 0.0742 g H₂O. — II. 0.1575 g Sbst.: 16.7 ccm N (21°, 744 mm). — III. 0.2436 g Sbst.: 0.1008 g AgCl.

C₂₀H₁₄ON₃Cl. Ber. C 69.02, H 4.07, N 12.11, Cl 10.20.
Gef. » 69.08, » 4.36, » 12.05, » 10.23.

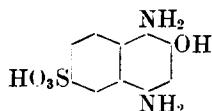
Die Analysen bestätigen die Vermutung, daß der Farbstoff durch Kondensation von 2 Molekülen Diaminonaphthol unter Austritt von 1 Molekül Ammoniak, 1 Molekül Wasser und 2 Wasserstoffatomen entstanden war, wovon die beiden letzteren in ähnlicher Weise wie bei der Entstehung des Toluylenrots unter teilweiser Bildung einer Leuko-Verbindung und darauffolgender Oxydation an der Luft entfernt wurden. Der Austritt von Ammoniak ließ sich leicht nachweisen. Die Reaktion verläuft nach folgendem Schema:



Der Körper ist mithin als das einfachste Nilblau der Naphthalinreihe anzusehen und muß als Diaminonaphthoxazon bezeichnet werden. Als Zwischenprodukt dürfte hier eine Chinonimid auftreten, welches wir allerdings nicht isolieren konnten. Der Körper färbt auf tannierte Baumwolle, lässt sich aber wegen seiner Schwerlöslichkeit nur schwierig anfärben, und die Färbung schlägt durch Alkalien leicht nach rot über. Auffallend ist die prachtvolle rote Fluorescenz, welche die Substanz in alkoholischer und Eisessiglösung zeigt. Er lässt sich schwierig zu einer unbeständigen, gelbgefärbten Leuko-Verbindung reduzieren.

Wendet man für die Darstellung des 1,4-Diamino-2-naphthols die Aminosulfosäure an, welche aus der Schäfferschen Naphtholsulfosäure dargestellt und unter dem Namen Eikonogen als photographischer Entwickler bekannt ist, so lässt sich in analoger Weise eine Disulfosäure dieses Farbstoffes erhalten. Wie schon Witt (diese Berichte 21, 3475) konstatierte, lässt sich das Eikonogen mit Diazover-

bindungen kuppeln. Durch Reduktion der Azofarbstoffe entsteht eine Diaminonaphtholsulfosäure von folgender Konstitution:



Diese bildet mit Salzsäure ein einbasisches Chlorhydrat, welches ziemlich schwer löslich ist und bei 100° getrocknet wurde.

0.2045 g Sbst.: 0.097 g AgCl.

$\text{C}_{20}\text{H}_{11}\text{N}_2\text{SO}_4\text{Cl}$. Ber. Cl 12.19. Gef. Cl 11.73.

Beim Erhitzen mit Wasser und schwachen Alkalien entsteht die Diaminonaphthoxazondisulfosäure. Dieser Farbstoff ist schwierig in Wasser löslich und fixiert sich in saurem Bade mit blauer Farbe auf Wolle.

Basel, Universitätslaboratorium.

480. Felix B. Ahrens und August Luther:
Über *o*- und *p*-Nitro- α' -Methyl- α -Stilbazol.

[Mitteilung aus dem landw. technologischen Institut der Universität.]

(Eingegangen am 6. Juli 1907.)

5 g α, α' -Lutidin wurden mit 5 g *o*-Nitrobenzaldehyd und wenig frisch geschmolzenem Chlorzink im Bombenrohr 10 Stunden lang auf 180—190° erhitzt. Das Reaktionsprodukt bildete eine schwarzbraune, teerartige Masse. Sie wurde mit verdünnter, heißer Salzsäure ausgespült und der unveränderte Aldehyd mit Dampf abgetrieben. Hierauf wurde der Rückstand mit Kalilauge versetzt und das Lutidin abgetrieben, bis das Destillat nicht mehr alkalisch war. Der Rückstand wurde abgesaugt und mit Wasser gewaschen. Aus dem Rückstand wurde die Base mit Alkohol ausgekocht, worauf man mit Wasser stark verdünnte. Nach dem Ansäuern mit Salzsäure wurde der Alkohol durch Kochen entfernt und das salzaure Salz mehrfach aus heißem Wasser umkristallisiert. Durch Zersetzen mit Kalilauge wurde die Base abgeschieden und aus verdünntem Alkohol das *o*-Nitro- α' -Methyl- α -Stilbazol in feinen, hellroten Nadeln vom Schmp. 55—57° erhalten.

0.1266 g Sbst.: 0.3236 g CO_2 , 0.0608 g H_2O .

$\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_2$. Ber. C 69.94, H 5.04.
 Gef. » 69.71, » 5.37.