

314. Zur Darstellung und reduktiven Spaltung von Benzolazonaphthol-alkyläthern

von J. B. Müller¹⁾, L. Blangey und H. E. Fierz-David.

(9. X. 52.)

Die Verätherung von 1,2-Benzolazonaphthol wurde erstmals von Weinberg²⁾ durchgeführt, der durch Behandlung der freien Oxyazoverbindung mit Äthylbromid in alkoholischer Kalilauge bei geringem Überdruck den Äthyläther als dunkelrotes Öl erhielt³⁾.

Charrier & Ferreri⁴⁾ stellten als erste den Methyl- und den Äthyläther in reiner, kristallisierter Form dar durch Umsatz der Oxyazoverbindung (1 Mol) mit Dialkylsulfaten (30 Mol!) in konz. Natron- bzw. siedender Kalilauge.

Kurz nachdem Fierz-David & Ischer⁵⁾ die Alkylierbarkeit von 1,2-Benzolazonaphthol in Frage gestellt hatten, erschien eine Arbeit von Elisa Ghigi⁶⁾, welche ihrerseits die Angaben von Charrier & Ferreri⁴⁾ bestätigt.

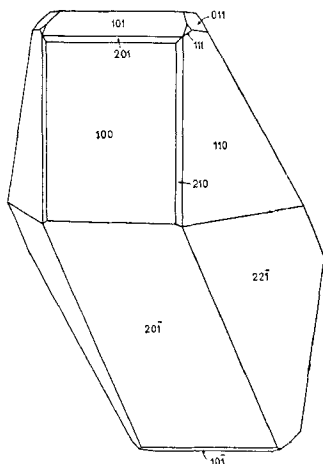


Fig. 1.

1,2-Benzolazonaphthol-methyläther.

¹⁾ Die vorliegende Veröffentlichung stellt einen Teil der Diss. von Jörg B. Müller „Beitrag zur Darstellung und reduktiven Spaltung O-substituierter Benzolazonaphthole“, ETH., Zürich 1952, dar. ²⁾ Weinberg, B. **20**, 3177 (1887).

³⁾ Die Reaktion ist jedoch nicht vollständig; nach einigem Stehen kristallisiert nicht umgesetztes Ausgangsprodukt aus; Meldola & Morgan, Soc. **55**, 605 (1889).

⁴⁾ Charrier & Ferreri, G. **42**, II, 117 (1912); **43**, I, 547 (1913).

⁵⁾ Fierz-David & Ischer, Helv. **21**, 679 (1938).

⁶⁾ Ghigi, G. **70**, 202 (1940) und Helv. **23**, 428 (1940).

Wir erhielten unsererseits beim Zusammenfügen von 1 Mol Oxyazoverbindung mit 2 Mol Dialkylsulfat in Natronlauge (40° Bé) den entsprechenden 1,2-Benzolazonaphthol-alkyläther nach Reinigung durch HV.-Destillation in einer Ausbeute von 80 %. Die Methylierung findet bei 75° statt, die Äthylierung bei 100–105°. Der Methyläther bildet, aus Methanol umkristallisiert, schöne rubinrote, monoklin-holoedrische Kristalle¹⁾ (Fig. 1 und Tab. 1).

Tabelle 1.

1,2-Benzolazonaphthol-methyläther

Monoklin holoedrisch

a:b:c = 1,6487:1:0,9135 $\angle \beta = 109^\circ 34'$.

Form	Position			
	gemessen		berechnet	
	φ	ϱ	φ	ϱ
100	89° 58'	89° 51'	90° 00'	90° 00'
101	89° 55'	43° 20'	90° 00'	43° 21'
$\bar{1}01$	–88° 58'	13° 36'	–90° 00'	13° 06'
201	89° 53'	56° 35'	90° 00'	56° 52'
$\bar{2}01$	–89° 25'	39° 12'	–90° 00'	39° 23'
011	21° 09'	44° 32'	21° 16'	44° 25'
110	32° 43'	89° 47'	32° 46'	90° 00'
210	51° 31'	89° 29'	52° 10'	90° 00'
111	49° 41'	50° 48'	45° 56'	53° 40'
$\bar{1}11$	–13° 58'	43° 26'	–14° 17'	43° 44'
$\bar{2}21$	–24° 11'	63° 25'	–24° 11'	63° 28'

Weinberg²⁾ war wiederum der erste, welcher auf 1,2-Benzolazoalkoxy-naphtalin (I) ein Reduktionsmittel einwirken liess: Die Äthoxyverbindung wird durch salzsaure Zinnchlorürlösung zu 4-Amino-3-äthoxy-1-(4-aminophenyl)-naphtalin (IV, R=C₂H₅) reduziert. Dieses Diamin wurde von *Meldola & Morgan*³⁾ tetrazotiert und mit 2 Mol β -Naphtol gekuppelt⁴⁾.

Eigene Versuche ergaben, dass sich auch die Methoxyverbindung mit Zinnchlorür reduzieren lässt, wobei in 24-proz. Ausbeute das Diamin IV (R=CH₃) entsteht, neben den normalen Spaltprodukten II und III (R=CH₃) (21 % Ausb.). *Ghigi*⁵⁾ erhielt bei dieser Reduktion nur unkristallisierbare Reaktionsprodukte.

An Versuchen zur Darstellung von 1,2-Amino-alkoxy-naphtalin aus einer entsprechenden Azoverbindung fehlt es nicht. So schrieben

¹⁾ Herrn Dr. R. L. Parker, Prof. am mineralog.-petrograph. Institut der ETH., sowie Herrn Peng Kuoching sei für die Kristallvermessung gedankt.

²⁾ Weinberg, B. **20**, 3177 (1887).

³⁾ Meldola & Morgan, Soc. **55**, 605 (1889).

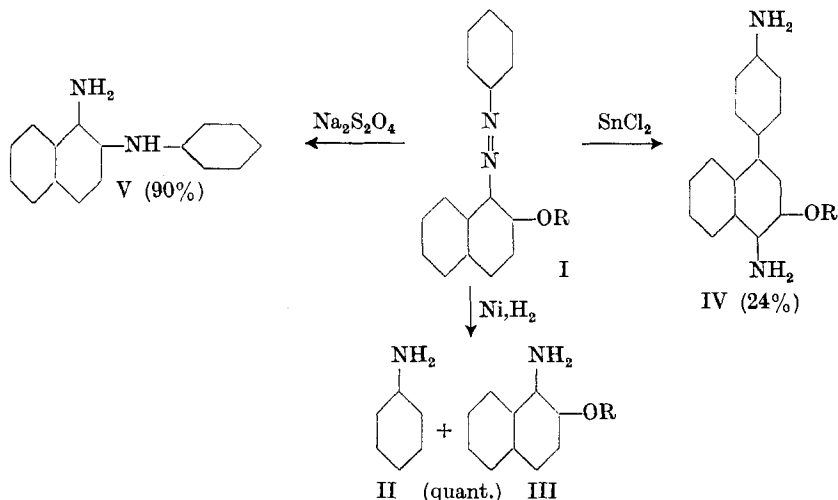
⁴⁾ Vgl. auch Meldola & Hanes, Soc. **65**, 835 (1894), Fussnote.

⁵⁾ Ghigi, G. **70**, 202 (1940) und Helv. **23**, 428 (1940).

*Fierz-David & Ischer*¹⁾: „Die einfachste Methode“ zur Darstellung von 1,2-Amino-methoxy-naphtalin wäre „die Reduktion von Benzol-azo-o-methoxy-naphtalin“. Die Reduktion mit Zink und Essigsäure nach *Charrier & Ferreri*²⁾ führt nur zu ganz geringen Mengen an Spaltprodukten³⁾. Unbrauchbar ist ebenfalls die Reduktion mit Eisen oder Zink in Säure oder Lauge³⁾. Interessanterweise bildet sich bei der Reduktion mit Natriumhydrosulfit zu 90% 2-Phenyl-naphtylendiamin-(1,2) (V) (*Ghigi*³⁾). *Baltazzi*⁴⁾ stellt fest, dass zur Herstellung von 1,2-Amino-alkoxy-naphtalin nur die Reduktion der Nitroverbindung zum Ziele führt und schliesst sich den Ausführungen von *Ghigi*³⁾ an.

Wir konnten bei der Reduktion der Azoverbindung I die zu erwartenden Spaltprodukte Anilin (II) und 1,2-Amino-alkoxy-naphtalin (III) in praktisch quantitativer Ausbeute erhalten, wenn katalytisch reduziert wurde. Die Trennung der beiden Basen geschah durch Destillation.

Nach obiger Alkylierungs- und Reduktionsmethode lassen sich ebenfalls die 2,1- und 1,4-Aminonaphtol-methyl- und -äthyläther aus den entsprechenden Benzolazonaphtolen in guter Ausbeute darstellen.



Experimentelle Angaben.

1. Alkylierung von Benzolazonaphtolen. 1,2-Benzolazonaphtol-methyläther. Ansatz: 5,0 g (0,02 Mol) 1,2-Benzolazonaphtol (Smp. 132—134°), 5,0 g (0,04 Mol) Dimethylsulfat, 50 cm³ konz. Natronlauge (40° Bé). Die Methylierungsapparatur bestand aus einem durch *Bunsen*-Brenner geheizten Becherglas von 250 cm³ mit energisch wirkendem Rührer und Thermometer. Der im Mörser fein zerriebene Farbstoff wurde in

¹⁾ *Fierz-David & Ischer*, *Helv.* **21**, 679 (1938).

²⁾ *Charrier & Ferreri*, *G.* **42**, II, 117 (1912); **43**, I, 547 (1913).

³⁾ *Ghigi*, *G.* **70**, 202 (1940) und *Helv.* **23**, 428 (1940).

⁴⁾ *Baltazzi*, *C. r.* **230**, 2209 (1950).

heissem Wasser benetzt und die Farbstoffsuspension filtriert. Zu der auf 65° vorgewärmten Natronlauge gab man unter starkem Rühren hintereinander den feuchten Farbstoffkuchen und die gesamte Menge an Dimethylsulfat. Innert 4 Min. steigerte man die Temperatur auf 75°. Der Farbstoff ballte sich zuerst zu Klumpen zusammen, die sich aber plötzlich in ein dünnflüssiges, dunkelrotes Öl verwandelten, das bei abgestelltem Rührer an die Oberfläche stieg. Hernach rührte man noch 16 Min. bei derselben Temperatur. Nach dem Abkühlen verdünnte man mit Wasser und extrahierte mit Äther. Nach Waschen, Trocknen und Abdampfen des Äthers erhielt man 5 g dunkelrotes Öl (95% d. Th.), das nach Destillation im Hochvakuum (Sdp._{0,1} 180–182°) langsam — am besten nach Zugabe eines Impfkristalles — in rosettenartigen Warzen oder glänzenden Platten von dunkler, rubinroter Farbe kristallisierte. Smp. 63–65° (Lit. 62°). Erhalten 4,25 g (81% d. Th.).

1, 2-Benzolazonaphthol-äthyläther. Ansatz wie oben, jedoch Dimethylsulfat ersetzt durch 6,2 g (0,04 Mol) Diäthylsulfat. Nach Zugabe des Alkylierungsmittels und des Farbstoffes bei 65° wurde die Temperatur innert 8 Min. auf 100° gebracht, wobei die Reaktion stattfand. Bei 100–105° rührte man noch 22 Min. weiter und arbeitete dann wie oben auf. Das ölige Rohprodukt, Sdp._{0,02} 165–167°, lieferte 4,2–4,5 g Äthyläther (76–82% d. Th.). Nach dreimaliger Umkristallisation aus Petroläther bei –10°, Smp. 80–81° (Lit. 79°). Da die Überführung in den kristallinen Zustand schwierig und mühsam ist, wurden die Reduktionsversuche mit dem destillierten Öl vorgenommen.

Nach der gleichen Vorschrift lassen sich die *Methyl-* und *Äthyläther* von 2,1-Benzolazonaphthol darstellen. Der Methyläther wird durch Umkristallisation gereinigt, der Äthyläther durch HV.-Destillation (Sdp._{0,04} 165°).

Wird 1,4-Benzolazonaphthol (hergestellt nach Witt & Dedichen¹⁾) *alkyliert*, genügt die Anwendung von 1,5 Mol Alkylierungsmittel. Die Äthylierung wird ebenfalls bei 65–75° vorgenommen. Reinigung der Produkte durch Umkristallisation.

2. Reduktion von Benzolazonaphthol-alkyläthern. A. Reduktion des 1, 2-Benzolazonaphtholmethyläthers mit Zinnchlorür/Salzsäure. Ansatz: 5,2 g (0,02 Mol) Methyläther in 100 cm³ Methanol gelöst; 30 cm³ Zinnchlorürlösung (40 g SnCl₂, 2 H₂O in 100 cm³ konz. HCl). Zu der in einem 250-cm³-Becherglase befindlichen und auf 75° vorgewärmten Zinnchlorürlösung wurde unter starkem Rühren innerhalb 40 Min. die alkoholische Lösung des Methyläthers aus einem Tropftrichter zugegeben. Die Temperatur wurde zwischen 60–64° gehalten. Nach beendeter Zugabe rührte man noch einige Min. weiter, um möglichst allen Alkohol zu verdampfen. Schon während der Reaktion schied sich aus der schwach rötlich gefärbten Reduktionslösung ein kristalliner, weisser Niederschlag ab. Über Nacht stellte man in den Kühlschrank und filtrierte (Filtrat A) anderntags von dem Niederschlag der Hydrochloride ab (3,8 g; FeCl₃-Reaktion weinrot bis blau). Das rohe, zinnhaltige Dihydrochlorid der Diaminbase wurde in 90 cm³ heissen Wassers gelöst und kurz aufgekocht, hernach wurde filtriert und der Niederschlag nochmals mit 20 cm³ Wasser extrahiert. Die vereinigten wässerigen, schwach gelblichen Filtrate schieden beim Erkalten weisse filzige Nadelchen ab (0,25 g), die nicht weiter untersucht wurden. Die nun klare Lösung (110 cm³) wurde mit dem gleichen Volumen an 2-n. Salzsäure und mit 10 cm³ konz. Salzsäure versetzt. Im Kühlschrank fielen über Nacht 1,6 g (24% d. Th.) 4-Amino-3-methoxy-1-(4-aminophenyl)-naphtalin-dihydrochlorid in schneeweissen Kristallen aus. Das Filtrat (Filtrat B) ergab mit Ferrichloridlösung praktisch nur noch die für den 1,2-Aminonaphtholäther charakteristische Blaufärbung.

Das Dihydrochlorid wurde zur Analyse mehrmals umkristallisiert durch Lösen in Wasser und Versetzen mit einigen Tropfen 2-n. Salzsäure bis zur beginnenden Ausscheidung der Kristallnadelchen.

21,93 mg Subst. gaben 49,00 mg CO₂ und 10,82 mg H₂O

19,39 mg Subst. gaben 1,50 cm³ N₂ (25°, 725 mm)

19,07 mg Subst. gaben 16,33 mg AgCl

C₁₇H₁₈ON₂Cl₂ Ber. C 60,58 H 5,38 N 8,31 Cl 21,03%

Gef. „ 60,98 „ 5,52 „ 8,46 „ 21,18%

¹⁾ B. 30, 2655, 2657 (1897).

Die wässrige Lösung des Dihydrochlorids gibt mit Ferrichlorid eine weinrote Färbung. Bei Natriumnitrit- und Salzsäurezugabe auf der Tüpfelplatte entsteht zuerst die gleiche Färbung. Nach kurzer Zeit verschwindet sie aber, und es entsteht eine schwach gelbe Tetrazoniumlösung. Die freie Base, hergestellt durch Zersetzung des Dihydrochlorids mit 2-n. Natronlauge und nachheriges Ausäthern, bildet glänzende Kristallplättchen vom Smp. 125—126°. Gut löslich in Äther, Alkohol, Benzol mit grün-blauer Fluorescenz. Leicht löslich in Chloroform. Umkristallisierbar aus wässrigem Methanol.

Titration des Diamins mit 1-n. Nitritlösung. 0,528 g (0,002 Mol) Diaminbase wurden in 6 cm³ 2-n. Salzsäure und etwas Wasser warm gelöst und die Lösung dann durch Zugabe von Eis auf 0° gekühlt. Nach Zugabe von 4 cm³ 1-n. Nitritlösung färbte sich Jodkalistärkepapier dunkelblau. (Theoretischer Verbrauch: 4 cm³.)

Kupplung mit β -Naphthol. Die eiskalte Tetrazolösung wurde zu einer vorgekühlten Auflösung von 0,6 g (0,004 Mol) reinem β -Naphthol in 2 cm³ 2-n. Natronlauge und 5 cm³ 2-n. Sodalösung gegeben. Sofort bildete sich ein violetter Niederschlag, der nach $\frac{3}{4}$ Std. filtriert und getrocknet wurde (1,15 g Rohprod., 100% d. Th.). Farbe mit konz. Schwefelsäure: blau. Beim Verdünnen mit Wasser entstehen violette Flocken. Gut löslich in Chloroform, in Benzol nur in der Wärme löslich. Schlecht löslich in Alkohol.

Für die Analyse wurde zuerst aus Chloroform/Methanol, dann aus Benzol umkristallisiert. Smp. 247—249°.

18,19 mg Subst. gaben 51,66 mg CO₂ und 7,82 mg H₂O
 3,598 mg Subst. verbrauchten 1,954 cm³ Na₂S₂O₃, 0,02-n.
 $C_{37}H_{26}O_3N_4$ Ber. C 77,33 H 4,56 OCH₃ 5,40%
 Gef. „ 77,50 „ 4,81 „ 5,62%

Isolierung der Spaltungsbasen. Das zinnhaltige Filtrat A (Reaktion mit FeCl₃-Lösung: blau) wurde mit überschüssiger Natronlauge unter Eiskühlung stark alkalisch gemacht und mit Äther ausgeschüttelt. Man erhielt 3,1 g dunkelbraunes Öl. Das Filtrat B lieferte 0,6 g Öl. Diese beiden Fraktionen wurden gemeinsam in einem kleinen Wurstkolben destilliert. Man erhielt: 1. 0,4 g Anilin (22% Ausbeute). Sdp.₁₃ 74—75°. Nachweis: Violettfärbung mit Hypochloritlösung; Acetylderivat: Smp. 113—114°, Misch-Smp. mit einem Vergleichspräparat ebenso. 2. 0,8 g 1,2-Aminonaphthol-methyläther (22% Ausbeute). Sdp._{0,12} 120° (Lit.: Sdp._{0,05} 110°). Leicht bläulich gefärbte Kristallmasse. Das redestillierte Produkt wurde aus Petroläther umkristallisiert: Smp. 52—54° (Lit. Smp. 54°). Acetylderivat: Smp. 177—178° (Lit. Smp. 178—179°).

19,37 mg Subst. gaben 51,57 mg CO₂ und 10,33 mg H₂O
 $C_{13}H_{13}O_2N$ Ber. C 72,54 H 6,09% Gef. C 72,65 H 5,97%

Der Destillationsrückstand, ein braunes, zähes Harz, wurde nicht weiter untersucht.

B. Katalytische Reduktion. 1,2-Aminonaphthol-methyläther. Ansatz: 5,2 g (0,02 Mol) 1,2-Benzolazonaphthol-methyläther in 150 cm³ Äther gelöst; 4 cm³ Raney-Nickel-Suspension. Die Azoverbindung wurde bei Zimmertemperatur und Normaldruck reduziert. Nach Aufnahme der theoretischen Menge Wasserstoff (900 cm³ in ca. 3 Std.) dekantierte man vom Raney-Nickel und dampfte den Äther ab. Der Rückstand, ein honiggelbes Öl, lieferte bei fraktionierter Destillation in 80—90-proz. Ausbeute die Spaltungsbasen Anilin (1,5—1,65 g) und 1,2-Aminonaphthol-methyläther (2,8—3,1 g). Die Identifizierung der Basen geschah wie oben.

1,2-Aminonaphthol-äthyläther. Diese Verbindung entsteht in gleicher Ausbeute wie der Methyläther. Sdp._{0,03} 109—111°. Smp. 49—50° (Lit. 50—51°). Acetylderivat: Smp. 145—146° (Lit. 144°, 145°).

Die katalytische Reduktion der Alkyläther von 2,1- und 1,4-Benzolazonaphthol liefert ebenfalls die normalen Spaltprodukte: 2,1-Aminonaphthol-methyläther: Sdp._{0,03} 93—94°; 2,1-Aminonaphthol-äthyläther: Sdp._{0,04} 96—98°; 1,4-Aminonaphthol-äthyläther: Sdp._{0,1} 120—122°, Smp. 42—43° (Lit.: 96°).

Die Mikroanalysen wurden im analyt. Laboratorium der techn.-chem. Abteilung der ETH. (Frl. dipl. Ing. chem. E. Kunz) ausgeführt.

Zusammenfassung.

Die Methylierung sowie Äthylierung von 1,2- und von 2,1-Benzolazonaphtol wurde in konz. Natronlauge bei erhöhter Temperatur unter Anwendung von 2 Mol Dialkylsulfat auf 1 Mol Oxyazoverbindung erfolgreich durchgeführt. [Variante der Vorschriften von Ghigi sowie Charrier & Ferreri.] Die Alkylierung von 1,4-Benzolazonaphtol erfordert nur 1,5 Mol Alkylierungsmittel.

Bei der Reduktion von 1,2-Benzolazonaphtol-methyläther in salzsaurer Zinnchlorürlösung entsteht neben den normalen Spaltprodukten 4-Amino-3-methoxy-1-(4-aminophenyl)-naphtalin.

Die katalytische Reduktion von 1,2-, 2,1- und 1,4-Benzolazonaphtol-alkyläthern liefert quantitativ die entsprechenden Aminonaphtol-alkyläther und Anilin. Die Trennung der beiden Basen geschieht durch Destillation.

Organisch-technisches Laboratorium
der Eidg. Techn. Hochschule, Zürich.

315. Spektroskopische Untersuchungen an Orange I und Orange II

von J. B. Müller¹⁾, L. Blangey und H. E. Fierz-David.

(9. X. 52.)

Nachdem es Fierz-David, Blangey & Streiff²⁾ gelungen war, als erste das Orange-I-N-Methyl-Derivat³⁾, d. h. die α -Naphtochinon-methylphenylhydrazon-p-sulfosäure (III), durch Kondensation von α -Naphtochinon mit Methylphenylhydrazin-p-sulfosäure darzustellen, nachdem ferner der O-Methyläther II des gleichen Oxyazofarbstoffes I schon seit langer Zeit⁴⁾⁵⁾ bekannt ist, schien es interessant, durch spektroskopische Vergleichung des chinoiden N-Alkyl- und des azoiden O-Alkyl-Derivates mit dem nicht substituierten p-Oxyazofarbstoff zu untersuchen, ob letzterer als Oxyazoverbindung Ia oder als Chinonhydrazon Ib oder als Gemisch beider Formen vorliege. Zugleich konnte die Frage geklärt werden, ob der Farbumschlag von Orange I im alkalischen Gebiet auf dem Übergang in die Oxyazoform

¹⁾ Die vorliegende Veröffentlichung stellt eine gekürzte Fassung der Dissertation von Jörg B. Müller, ETH., Zürich 1952, dar, in welcher ebenfalls die Messmethodik zur Aufnahme der Lösungsspektren und die rechnerische Durchführung zur Bestimmung von K_I und pK beschrieben ist.

²⁾ Fierz-David, Blangey & Streiff, *Helv.* **29**, 1718 (1946).

³⁾ Orange I ist das Na-Salz von p-Sulfo-benzolazo- α -naphtol.

⁴⁾ Woroshtzow, *Z. Farbenind.* **10**, 169 (1911).

⁵⁾ Fierz-David, Jadassohn & Stoll. *Helv.* **20**, 1075 (1937).