

Zur Kenntnis einiger Diphenyl-naphthyl-methan-Farbstoffe

Von der
Eidgenössischen Technischen Hochschule in Zürich
zur Erlangung der
Würde eines Doktors der technischen Wissenschaften

genehmigte
Promotionsarbeit

vorgelegt von
Achille Giamara
Dipl. Ingenieur-Chemiker
aus Schuls

Referent: Herr Prof. Dr. H. E. Fierz
Korreferent: Herr Prof. Dr. L. Blangey

Leer - Vide - Empty

Meinen lieben Eltern

Leer - Vide - Empty

Meinem verehrten Lehrer,

Herrn Professor Dr. H. E. Fierz-David

unter dessen Leitung ich die vorliegende Arbeit ausführte, danke ich für das große Interesse, das er derselben entgegenbrachte und für die wertvollen Ratschläge, mit denen er meine Untersuchungen förderte.

Außerdem möchte ich nicht verfehlen, auch

Herrn Professor Dr. L. Blangey

für die vielen praktischen Winke und Ratschläge, die er mir für die Arbeit gab, meinen besten Dank auszusprechen.

Leer - Vide - Empty

Inhaltsverzeichnis

Einleitung

Allgemeines über Triphenylmethanfarbstoffe	9
--	---

Theoretischer Teil

A. Ausgangskörper	17
1. Tetraäthyl-diaminodiphenylmethan	17
2. Tetraäthyl-diaminobenzhydrol	18
3. Tetramethyl-diaminodiphenylmethan	21
4. Tetramethyl-diaminobenzhydrol	22
5. 4.4'-Tetraäthyl-diamino-2.2'-dimethyldiphenylmethan	22
6. 4.4'-Tetraäthyl-diamino-2.2'-dimethylbenzhydrol	23
7. Äthylbenzyl-anilinsulfosäure	23
8. Diäthyl-dibenzyl-diaminodiphenylmethandisulfosäure	24
9. Diäthyl-dibenzyl-diaminobenzhydroldisulfosäure	25
10. Diäthyl-dibenzyl-diaminodiphenylmethan	25
11. Sulfurierung des Naphthalins	25
B. Diphenyl-naphthyl-methanfarbstoffe	
Naphthalingrün V	26

Praktischer Teil

A. Ausgangskörper	28
1. Tetraäthyl-p.p'-diaminodiphenylmethan	28
2. Tetraäthyl-p.p'-diaminobenzhydrol	29
3. Tetramethyl-p.p'-diaminodiphenylmethan	30
4. Tetramethyl-p.p'-diaminobenzhydrol	30
5. 4.4'-Tetraäthyl-diamino-2.2'-dimethyldiphenylmethan	31
6. 4.4'-Tetraäthyl-diamino-2.2'-dimethylbenzhydrol	32
7. Äthylbenzyl-anilinsulfosäure	32
8. Diäthyl-dibenzyl-diaminodiphenylmethandisulfosäure	33
9. Diäthyl-dibenzyl-diaminobenzhydroldisulfosäure	34
10. Diäthyl-dibenzyl-diaminodiphenylmethan	34
11. Diäthyl-dibenzyl-diaminobenzhydrol	35
12. Naphthalindisulfosäure	36
B. Diphenyl-naphthyl-methanfarbstoffe	37
1. Kondensation der Naphthalin-2.7-disulfosäure mit Tetraäthyl-diaminobenzhydrol	37
2. Kondensation der Naphthalin-2.6-disulfosäure mit Tetraäthyl-diaminobenzhydrol	39

3. Kondensation der Naphthalin-1.6-disulfosäure mit Tetraäthyl- diaminobenzhydrol	41
4. Darstellung des Tetraäthyl-diaminobenzhydrol-Naphthalin-2.7- disulfonates	42
5. Versuch zur Darstellung des Hydrolnaphthalin-2.6-disulfonates	44
6. Hydrolnaphthalin-2.7-disulfonat in Anwesenheit der Naph- thalin-2.6-disulfosäure	45
7. Tetraäthyl-diaminobenzhydrol kondensiert mit dem Sulfura- tionsprodukt des Naphthalins	45
8. Kondensation der Naphthalin-2.7-disulfosäure mit Tetramethyl- diaminobenzhydrol	47
9. Kondensation der Naphthalin-2.6-disulfosäure mit Tetramethyl- diaminobenzhydrol	48
10. Kondensation der Naphthalin-1.6-disulfosäure mit Tetramethyl- diaminobenzhydrol	49
11. Versuch zur Herstellung des Tetramethyl-diaminobenzhydrol- naphthalin-2.7-disulfonates	50
12. Versuch zur Kondensation der Naphthalin-2.7-disulfosäure mit 4.4-Tetraäthyl-diamino-2.2'-dimethylbenzhydrol	51
13. Versuch zur Kondensation von R-Salz mit 4.4'-Tetraäthyl- diamino-2.2'-dimethylbenzhydrol	51
14. Kondensation der Naphthalin-2.7-disulfosäure mit Diäthyl- dibenzyl-diaminobenzhydrol	51
15. Kondensation der Naphthalin-2.7-disulfosäure mit Diäthyl- dibenzyl-diaminobenzhydrol-disulfosäure	53
Zusammenfassung	54

Einleitung

Die Triphenylmethanfarbstoffe zeichnen sich durch eine scharfe Absorptionsbande aus, die sie unserem Auge als fast monochromatisch erscheinen lassen. Mit keiner anderen technischen Farbstoffgruppe gelingt es, so lebhafte, reine Töne zu erhalten.

Die im Handel befindlichen Produkte kommen, wenn basischer Natur, als salzsaure, seltener als essigsäure, oxalsäure und als Chlorzinkdoppelsalze vor, und werden auf mit Tannin vorgebeizter Baumwolle, sowie auf Wolle und Seide gefärbt. Durch Einführen von Sulfogruppen entstehen die sauren Farbstoffe fast gleichen Farbtönen, die als Natronsalze zum Färben von Wolle und Seide dienen.

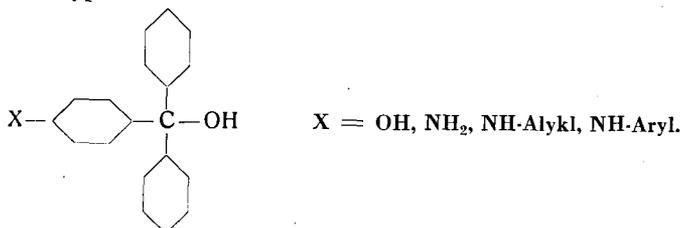
Alle diese Farbstoffe sind, mit wenigen Ausnahmen in Bezug auf Licht-, Wasch-, Säure- und Alkaliechtheit nicht hervorragend. Nur dem höheren Preis der patentierten Säurealizarinfarben ähnlicher Nuance, die bei fast ebenbürtiger Reinheit bedeutend lichtechtere und meist auch alkaliechtere Töne liefern, ist es zuzuschreiben, daß Fuchsin, Malachitgrün und Anilinblau nicht noch mehr verdrängt wurden. Es ist anzunehmen, daß mit der Zeit diese Farbstoffe aus der Textilindustrie verschwinden werden. Nur in einzelnen Fällen, wo es lediglich auf eine lebhafte, wenn auch unechte Färbung ankommt, werden die Triphenylmethanfarbstoffe als älteste Vertreter der Farbenchemie sich halten können.

Rein technisch kann über die Triphenylmethanfarbstoffe wohl nichts prinzipiell Neues mehr gefunden werden. Unbefriedigend sind hingegen die Theorien, welche sich mit der Konstitution und Farbe dieser Körper befassen¹⁾. Die Formelbilder sind in ihrer chemischen Zeichensprache unzureichend, da sie nur annähernd einen Begriff der Affinitätsbeziehungen geben können.

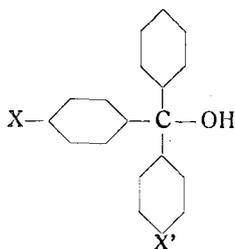
Alle farbigen Triphenylmethanderivate lassen sich als ionisierte Carboniumsalze auffassen. Die Einteilung der Farbstoffe geschieht nach der Anzahl der Auxochrome (basische und saure).

¹⁾ H. E. Fierz, Künstl. org. Farbstoffe.

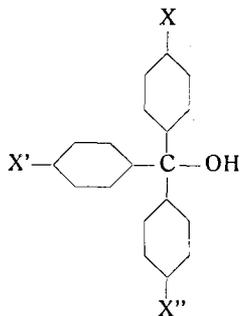
1. Gruppe vom Typus:



2. Gruppe vom Typus: Malachitgrüingruppe.



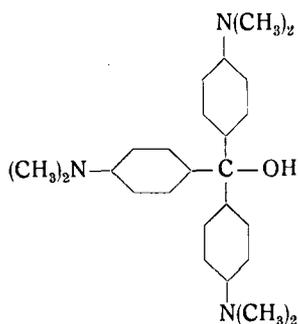
3. Gruppe vom Typus: Rosanilingruppe.



Substituenten wie OH , NH_2 in para Stellung üben einen sehr starken Einfluß auf den Farbton des Farbstoffes aus, während Gruppen anderer Art, wie Cl , Br , NO_2 , SO_3H nur dann eine bedeutende Wirkung ausüben, wenn sie in ortho-Stellung zum zentralen Kohlenstoffatom stehen.

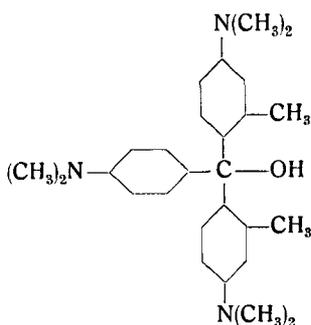
Der Einfluß von Ortho-Substituenten kann sich in zweierlei Weise äußern. Erstens verschiebt sich die Nuance von z. B. Rot nach Blau oder von Grün nach Blau, und zweitens verschwindet bei ortho-substituierten Farbstoffen oft die Empfindlichkeit gegenüber Alkali, was färbetechnisch von größter Bedeutung ist. Z. B.

Krystallviolett



Alkaliunecht

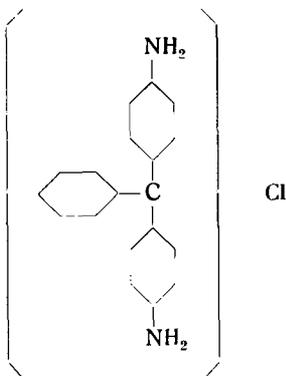
Setoblau VE



Alkaliecht

Weiter können die Wasserstoffatome der Aminogruppe ersetzt werden durch Alkylreste wie Methyl-, Äthyl-, Benzyl- und durch Arylreste wie Phenyl-, Toly- oder Naphthyl, die ebenfalls eine starke Wirkung auf die Farbstoffnuance ausüben.

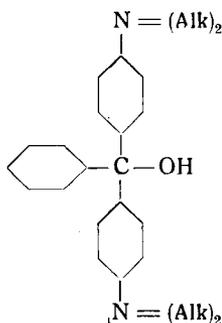
Die Farbstoffe werden gebildet durch Einführung von Amino- oder Hydroxylgruppen in den Benzolkern des Triphenylmethans. Es muß dabei mindestens eine Aminogruppe in para-Stellung zum Methankohlenstoff stehen. Die entstandene Leukobase geht durch saure Oxydation in den Farbstoff über. Diese Produkte kommen nicht auf den Markt, da sie keine färberischen Qualitäten besitzen. Zur Erzielung technisch brauchbarer Färbungen ist erforderlich, daß mindestens zwei para-ständige salzbildende Gruppen vorhanden sind. Der einfachste Triphenylmethanfarbstoff wäre demnach



Doebner ¹⁾ hat diesen Körper aus Benzotrichlorid und Anilin in Gegenwart von Nitrobenzol und Eisenfeile in unreinem Zustand gewonnen. Erst *v. Baeyer* und *Villiger* ²⁾ gelang die Herstellung der reinen Verbindung durch Kondensation von Benzaldehyd und Anilin mittelst Salzsäure.

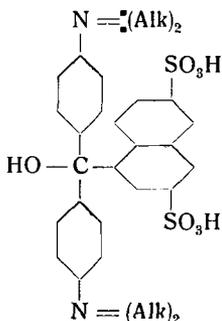
Durch Substitution der Aminowasserstoffatome mit Alkyl- und Arylgruppen entstehen die wichtigen grünen Farbstoffe, die man als Malachitgrünfarbstoffe bezeichnet.

Alle Malachitgrünfarbstoffe, welche nach dem Schema



zusammengesetzt sind, zeigen rein grüne bis blaugrüne Nuancen. Beim Einführen von Ortho-Substituenten verschiebt sich die Nuance stark nach Blau. Bemerkenswert ist, daß man durch Vergrößern des Moleküls, z. B. indem man einen Naphtalinkern einführt, nicht tiefere Blau, sondern reine grüne Töne von vollkommener Alkaliechtheit erhält.

Diese Farbstoffe bilden die Naphthalinringgruppe

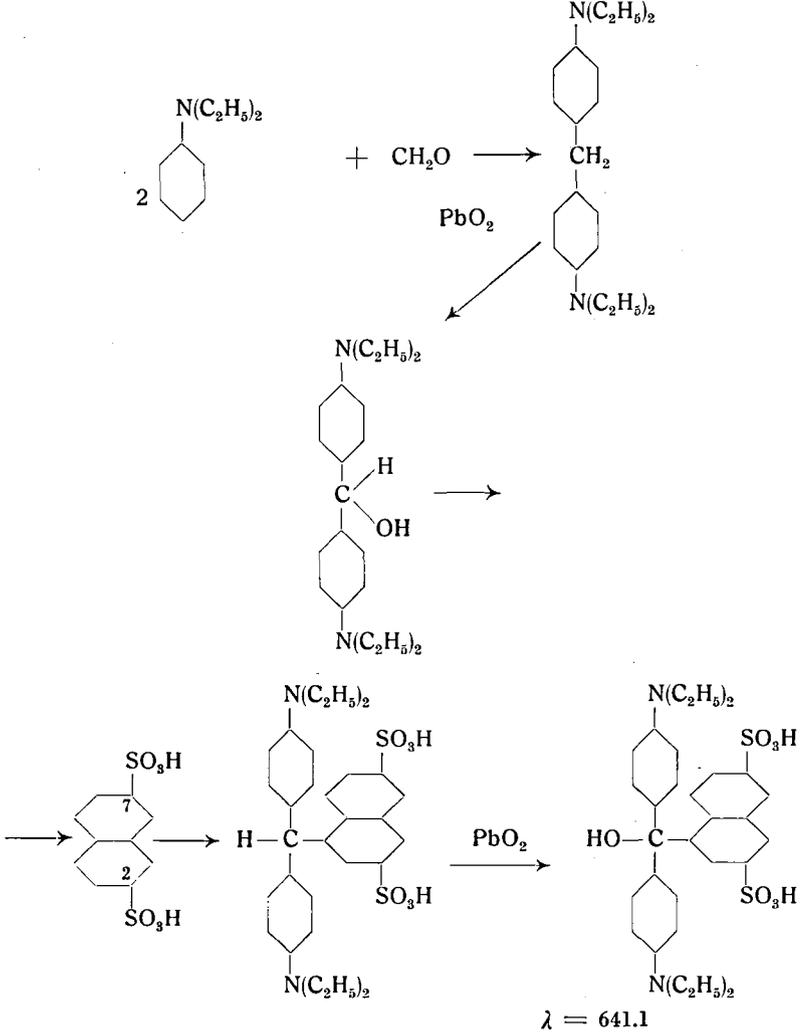


¹⁾ *O. Doebner*, A. **217**, 242 (1883).

²⁾ *A. v. Baeyer*, *V. Villiger*, B. **37**, 2860 (1904).

Stärker farvertiefend als die Alkylreste wirken in den Aminogruppen die Arylreste.

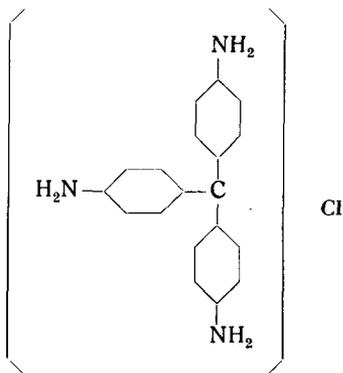
Das Naphthalingrün V¹⁾ entsteht durch Kondensation des Benzhydrols (dargestellt aus dem Tetraäthyldiaminodiphenylmethan) mit der Naphthalin2.7-disulfosäure und nachfolgender Oxydation.



¹⁾ D.R.P. 108129, Frdl. 5, 196; D.R.P. 111506, Frdl. 5, 198; D.R.P. 110086, Frdl. 5, 199; P. 98072, Frdl. 5, 208; D.R.P. 485663, Frdl. 16, 831.

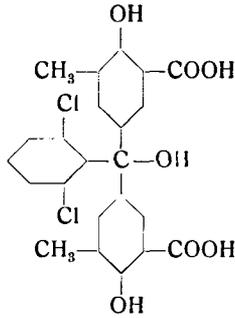
Ein ähnlicher Farbstoff wird erhalten, wenn man das Hydrol mit β -Naphthol-3 . 6-disulfosäure kondensiert und den Leukokörper darauf oxydiert. Das so erhaltene Produkt heißt Wollgrün S. Diese beiden Farbstoffe haben die anderen grünen sauren Triphenylmethanfarbstoffe fast vollkommen verdrängt. Sie dienen als Direktfarbstoffe für Seide, Wolle und werden darin nur von den lichtechtern Alizarinfarben konkurrenziert. Für die Triphenylmethanfarben wirkt sich dabei günstig aus, daß auf zinnbeschwerter Seide die Alizarinfarben nicht besonders lichtecht, oft nicht einmal lagerecht sind.

Als dritter Typus der Triphenylmethanfarbstoffe sind diejenigen des Triamino-triphenylcarbinols zu erwähnen. Der einfachste Farbstoff dieser Konstitution ist das para-Rosanilin, auch para-Fuchsin genannt.



Nach *Coupler* stellt man zuerst aus Formaldehyd und Anilin das Diaminodiphenylmethan her und oxydiert diese Base mit Anilin zusammen mit Salzsäure, Nitrobenzol und Eisenchlorid nach der «Neu-Fuchsin»-Methode.

Die Einführung von Hydroxylgruppen an Stelle der Aminogruppen ins Molekül führt zu den Aurinen. Als Vertreter dieser Gruppe sei hier das Eriochromazurol B aus 2,6-Dichlorbenzaldehyd und o-Kresotinsäure erwähnt.



λ in Sodalösung = 598,3

Nach *Sandmeyer* ¹⁾ wird die Oxydation mit Nitrosylschwefelsäure ausgeführt. Es färbt unschöne Bordeauxtöne auf Wolle, die durch Nachchromieren in ein sehr reines und kräftiges Blau übergehen. Die Färbungen zeichnen sich durch ihre Walk- und Schwefelechtheit aus.

Die Trioxytriphenylmethanfarbstoffe haben geringe technische Bedeutung. Wie die Fuchsine unterliegen sie denselben Veränderungen durch Säure und Alkali und dienen deshalb infolge ihrer Empfindlichkeit gegen Wasserstoff und Hydroxyionen vielfach als Indikatoren.

¹⁾ D.R.P. 189938, Frdl. 9, 204.

Theoretischer Teil

In der vorliegenden Arbeit interessierte uns vor allem die Darstellung des Naphthalingrüns V nach dem Verfahren der British Dyestuff Corporation Ltd. Die Erfindung betrifft eine Neuerung in der Darstellung. Es wurde gefunden, daß das Hydrol sehr leicht in Gestalt seines Naphthalin-2,7-disulfonates isoliert werden kann, wenn man Naphthalin-2,7-disulfosaures Natrium zu einer Lösung des Hydrols hinzufügt und das Gemisch ansäuert. Die Kondensation zum Farbstoff wird derart ausgeführt, daß man das neue Salz in Monohydrat auflöst und die Lösung erhitzt. Unsere Untersuchungen haben ergeben, daß die Bildung des Hydrolnaphthalin-2,7-disulfonates auch in Anwesenheit anderer Isomeren nicht verhindert wird. Es ist demnach möglich, den reinen Naphthalingrün V-Farbstoff aus einem Gemisch von Naphthalindisulfosaurem Natrium darzustellen.

Weiter interessierte uns die Farbstoffe aus den reinen Isomeren herzustellen. Diese sind nach dem obigen Verfahren nicht erhältlich, da sich kein Disulfonat abscheiden läßt. Diese Farbstoffe sind nach dem älteren Verfahren, d. h. durch Kondensation des Hydrols mit Naphthalin-2,6- und -1,6-disulfosäure erhältlich. Dabei zeigte es sich, daß diese kaum vom reinen Naphthalingrün V zu unterscheiden sind. Auch der Farbstoff aus dem Hydrol durch Kondensation mit einem rohen Gemisch der Disulfosäuren des Naphthalins unterscheidet sich nicht von den übrigen erhaltenen Farbstoffen.

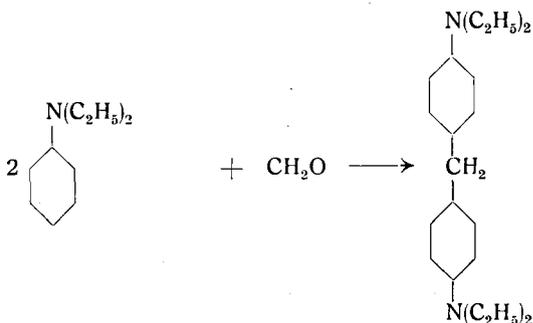
Auf gleiche Art wurden noch Farbstoffe mit anderen Hydrolenen hergestellt, wobei von besonderem Interesse das 4,4'-Tetraäthyldiamino-2,2'-dimethylbenzhydrol war. Ein Farbstoff dieser Konstitution hätte theoretisch bedeutend alkaliechter als z. B. Naphthalingrün V sein müssen. Die Untersuchungen haben ergeben, daß dieses Hydrol mit der Naphthalin-2,7-disulfosäure, unter Anwendung der üblichen Methode, keine Kondensation eingeht. Das Hydrol konnte fast quantitativ zurückgewonnen werden. Der

Grund hierfür ist auf die beiden in ortho-Stellung zum zentralen Kohlenstoffatom stehenden Methylgruppen zurückzuführen, die durch sterische Hinderung die Kondensation verunmöglichen.

A. Ausgangskörper

1. Kondensation von Diäthylanilin mit Formaldehyd zur Methanbase

Die Bildung des Tetraäthyldiaminodiphenylmethans



erfolgt durch Einwirkung von Formaldehyd auf Diäthylanilin. Nach 10-stündigem Erwärmen mit $\frac{1}{2}$ Mol Formaldehyd und Salzsäure erhält man die Verbindung in etwa 30 % iger Ausbeute¹⁾. Der größte Teil der Reaktionskörper ist dabei unverändert geblieben. *Votocek* und *Köhler*²⁾ lösen analog dem Ansatz zur Herstellung des Tetramethyldiaminodiphenylmethans³⁾ zwei Mol Diäthylanilin in derselben Weise mit konzentrierter Salzsäure, fügen nach dem Erkalten ein Mol 40 % ige Formaldehydlösung hinzu und erwärmen während zwei Tagen im Wasserbad.

Nach Übersättigen mit Ammoniak und Entfernen des nicht umgesetzten Diäthylanilins durch Wasserdampf bleibt das Tetraäthyldiaminodiphenylmethan zurück, das nach starkem Abkühlen auskristallisiert und durch Umkristallisieren aus Alkohol als weiße Nadeln vom Schmelzpunkt 41° erhalten wird. Es fehlen hier leider die Angaben über die Menge der gewonnenen Methanbase. Die

¹⁾ *J. v. Braun, O. Kuber, B. 45, 2996 (1902).*

²⁾ *E. Votocek, J. Köhler, B. 46, 1761 (1913).*

³⁾ *R. Möhlau, M. Heinze, B. 35, 359 (1902).*

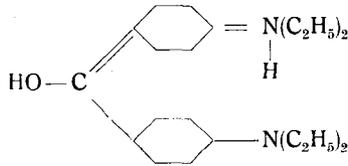
Kondensation wird stark beschleunigt und führt zu bedeutend bessern Ausbeuten, wenn man dem Reaktionsgemisch Sulfanilsäure zusetzt. Zugesezt in Mengen von ca. 2 % bewirkt sie eine fast quantitative Umsetzung des Formaldehyds mit Diäthylanilin bei Verwendung stöchiometrischer Mengen. Ein Gemisch von Diäthylanilin, Wasser und Formaldehyd wird in Gegenwart von 2 % Sulfanilsäure bis gegen 100 ° aufgeheizt. Nach etwa drei Stunden kristallisiert beim Erkalten der gewünschte Körper aus. Die Methanbase wird noch der Wasserdampfdestillation unterworfen, um die letzten Spuren des nicht umgesetzten Diäthylanilins zu entfernen. Diese Herstellungsweise zeichnet sich durch ihre Einfachheit und die viel bessere Ausbeute an reinem Tetraäthyl-diaminodiphenylmethan aus.

Oxydation zum Hydrol

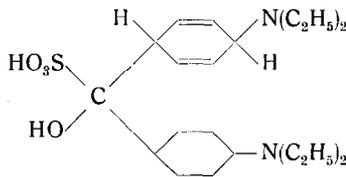
Die Oxydation der Methanbase¹⁾ geschieht mit Bleisuperoxyd, und ist nur dann befriedigend, wenn die Qualität der Superoxydpaste gut ist. Am besten wird folgendermaßen verfahren: Bleinitrat wird in Wasser gelöst und das Bleisuperoxyd aus der kochenden Bleinitratlösung mit einer kalt bereiteten Hypochloritlösung ausgefällt. Man gibt solange tropfenweise Hypochloritlösung zu, bis eine Tüpfelprobe auf dem farblosen Auslauf mit Natriumsulfidlösung keine Schwarzfärbung mehr ergibt. Nach dem Fällern kocht man noch einige Minuten, um Chlor auszutreiben, filtriert, wäscht mit Wasser gut aus und rührt den Niederschlag mit wenig Wasser zu einer Paste an. So erhält man ein Superoxyd in genügend feiner Verteilung. Die Güte eines Superoxydes erkennt man daran, daß sich eine wässrige Aufschlemmung beim Umschütteln nur ganz langsam absetzt. Eine einmal getrocknete Paste kann zur Oxydation nicht mehr verwendet werden, da sie durch Pulverisieren nicht mehr in die nötige feine Verteilung gebracht werden kann.

Wichtig ist ebenfalls die Reinheit der Methanbase, die zur Oxydation gelangt. Man löst dieselbe in Wasser unter Zugabe von soviel konzentrierter Salzsäure, daß eben Lösung eintritt, und gibt nach Ansäuern mit Eisessig unter Kühlung die berechnete Menge Superoxyd zu. In kürzester Zeit ist die Reaktion beendet. Durch Zugaben von Glaubersalz wird das Blei gefällt, und aus dem Filtrat

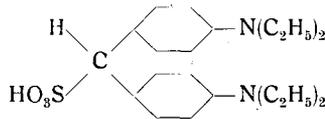
¹⁾ R. Möhlau, M. Heinze, B. 35, 359 (1902).



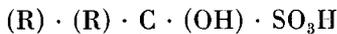
Behandelt man also das Hydrol mit einer Lösung von Natriumbisulfit, so bildet sich das Natriumsalz einer Sulfosäure. Ihre Entstehung erklärt sich durch die Ketonformel des Hydrols, wenn man zunächst die Bildung einer wahren Bisulfitverbindung annimmt.



Durch Belastung des Methankohlenstoffes erfolgt dann unter Wasseraustritt eine tautomere Umlagerung in dem der Alkoholformel entsprechenden Sinn.



Aldehyd- und Ketonbisulfide sind als Oxy-Sulfosäuren aufzufassen von der allgemeinen Formel

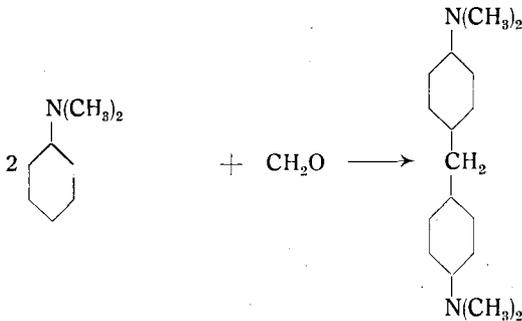


und also solche durch ihre geringe Beständigkeit charakterisiert, indem die Hydroxylgruppe bewirkt, daß sich die am gleichen Kohlenstoffatom befindliche Sulfogruppe leicht als schweflige Säure abspaltet. Ähnlich zeigt sich auch der Einfluß der Aminogruppe, die die Sulfogruppe ebenfalls labil macht, sofern sie am gleichen Kohlenstoffatom gebunden ist. Im vorliegenden Falle befindet sich ein Wasserstoffatom neben der Sulfogruppe am Kohlenstoffatom, wodurch sich die größere Beständigkeit des Körpers erklärt. Erst konzentrierte Schwefelsäure oder Eisessig vermögen bei gelinder Erwärmung unter Entwicklung von schwefliger Säure das Hydrol wie-

der in Freiheit zu setzen. Diese Sulfosäure zeigt nicht mehr die für das Hydrol charakteristische Kondensationsfähigkeit mit Körpern der aromatischen Reihe.

2. Kondensation von Dimethylanilin mit Formaldehyd zur Methanbase

Die Bildung von Tetramethyldiaminodiphenylmethan



ist erstmals von *Pinnow*¹⁾ und *Biehringer* ausgeführt worden. Ersterer arbeitet in essigsaurer, letzterer in alkoholischer Lösung. *G. Cohn*²⁾ fand, daß man am besten beide Solventien vermeidet. Er erhitzt ein Gemisch von 16 T Dimethylanilin mit 6 T 40 % iger Formaldehydlösung unter Zugabe von 20 T 25 % iger Salzsäure einige Stunden auf dem Wasserbad und scheidet dann das entstandene Kondensationsprodukt durch Ammoniak ab. Dabei ist die Salzsäure so bemessen, daß sie gerade das Dimethylanilin in Lösung zu halten vermag. Bei diesen Versuchen kann die Salzsäure, jedoch ohne Vorteil, durch Zinkchlorid ersetzt werden. Die Ausbeuten sind fast quantitativ. Wendet man überschüssigen Formaldehyd oder mehr Säure an, so entstehen neben dem Tetramethyldiaminodiphenylmethan große Mengen nicht kristallisierbarer, dickflüssiger Substanzen, welche höhere Kondensationsprodukte darstellen. Aus der Literatur sind noch sehr viele weitere Darstellungsarten für das Tetramethyldiaminodiphenylmethan bekannt. Bei einer großen Zahl von Bildungsweisen wird der Methankohlenstoff uns von den Methylgruppen des Dimethylanilins geliefert³⁾, so z. B. entsteht die

¹⁾ *I. Pinnow*, B. **27**, 3166.

²⁾ *G. Cohn*, Ch. Z. **24**, 564 (1900).

³⁾ *I. Walter*, C. **1911** I, 879.

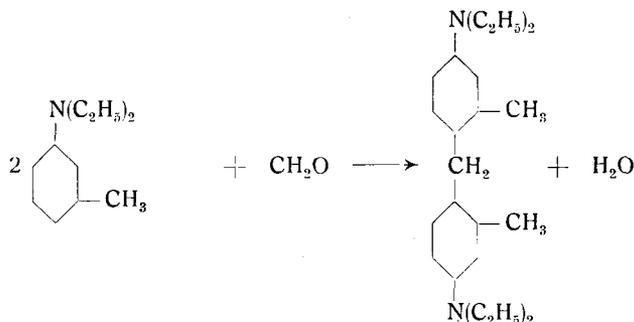
Methanbase durch 2-tägiges Erhitzen von gleichen Teilen Dimethylanilin und $Zn Cl_2$ auf $200-220^\circ$. Nebenbei bilden sich noch niedriger methylierte Diaminodiphenylmethane, möglicherweise auch andere als *p* . *p'*-Derivate, ferner Violettbasen und Leukobasen verschiedener Methylierungsstufen.

Die übliche Methode zur Darstellung der Methanbase ist die schon beim Tetraäthyl-diaminodiphenylmethan eingehend beschriebene.

Oxydation zum Hydrol

Das Tetramethyldiaminobenzhydrol wird gewonnen durch Oxydation der Methanbase mit Bleisuperoxyd in essigsaurer Lösung unter Kühlung. Eine andere Darstellungsart ist die durch elektrolitische Oxydation nach *Escherich* und *Moest*¹⁾. Das Verfahren besteht darin, daß man tetraalkylierte Methanbase in Gegenwart von Säuren (Schwefelsäure, Essigsäure) oder unter Anwendung von besonders indifferenten Lösungsmitteln (Aceton) in Gegenwart von Alkalien oder Alkalisalzen der Einwirkung des elektrischen Stromes mit oder ohne Verwendung eines Diaphragmas unterwirft. Dabei können als Elektroden beliebige in den betreffenden Elektrolyten unlösliche Leiter erster Klasse verwendet werden.

Kondensation vom Diäthyl-*m*-Toluidin mit Formaldehyd zur Methanbase

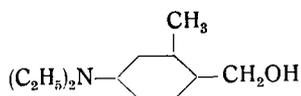


Die Kondensation des *m*-Toluidins wurde erstmals von *J. v. Braun* und *O. Kuber*²⁾ ausgeführt. Sie erhielten bei der Kondensation im wesentlichen das 4,4'-Bis-Diäthylamino-2,2'-dimethyl-

¹⁾ *E. Escherich, M. Moest, C. 1902, II, 834.*

²⁾ *J. v. Braun, O. Kuber, B. 46, 3462 (1913).*

diphenylmethan, das unter 10 mm Druck bei 260—266 ° siedet und in der Kälte beim Reiben bald fest wird und bei 54—55 ° schmilzt. Bei Verwendung von überschüssigem Formaldehyd wird der Alkohol

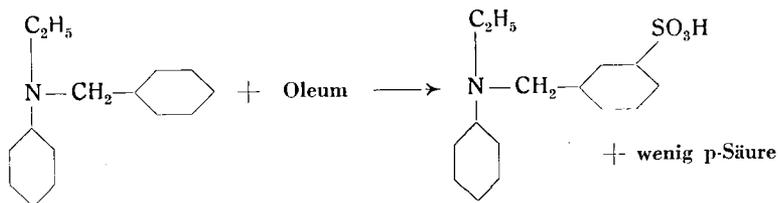


primär in sehr guten Ausbeuten gewonnen; dieser erleidet aber beim Destillieren unter Wasser- und Formaldehydabspaltung eine Zersetzung.

Oxydation zum Hydrol

Über die Darstellung von 4,4'-Bis-Diäthylamino-2,2'-dimethylbenzhydrol findet man in der Literatur keine Angaben. Die Ausführung geschieht wie bei den analogen Produkten. Auch dieses Hydrol zeigt mit Essigsäure die charakteristische Blaufärbung.

Äthylbenzylanilinsulfosäure



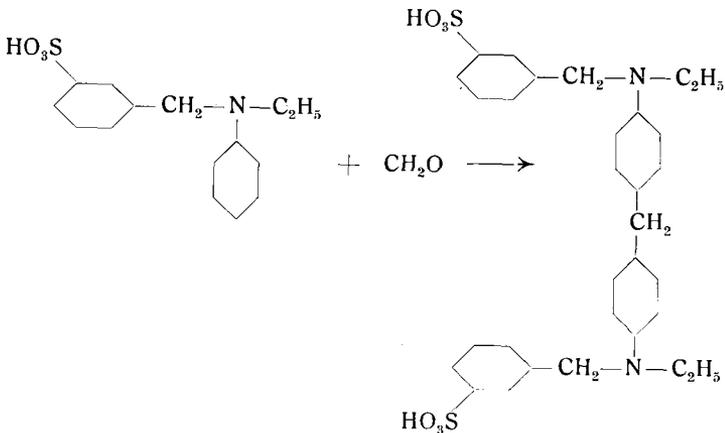
Die Sulfurierung von Äthylbenzylanilin wurde erstmals von *Gnehm* und *Schönholzer*¹⁾ untersucht. Bei der Anwendung von 4 bis 5 Gewichtsteilen Monohydrat wird die Reaktion bei 110—120 ° durchgeführt, die entstandene Sulfosäure als Bariumsalz isoliert und durch fraktionierte Kristallisation als feinschuppige weiße Kriställchen gewonnen. Zur Überführung in die freie Säure wird eine gesättigte wässrige Lösung des Bariumsalzes mit der berechneten Menge Schwefelsäure versetzt und das Filtrat so weit eingedampft, bis die Säure auskristallisiert. Man erhält sie in Form weißer Kristallaggregate, die ohne scharfen Schmelzpunkt bei 160—170 ° sintern und gegen 190 ° sich verflüssigen. Ferner wurde noch bewiesen, daß die Sulfogruppe nicht am Anilinkern, sondern im Benzylrest sitzt. Ohne weiteren Beweis wurde dann als selbstverständlich

¹⁾ *A. Schönholzer*, I pr. (2) **96**, 492 (1907).

angenommen, daß sie die p-Stellung zur CH₂-Gruppe einnehme: dementsprechend figuriert sie in Beilstein's Handbuch als Äthyl-(4-Sulfobenzyl-)anilin und fand allgemeine Aufnahme in zahlreichen Publikationen der Farbenchemie.

Erst die Untersuchungen von *Fierz, Blangey und Stamm*¹⁾ ergaben eindeutig, daß bei der Sulfuration des Äthylbenzylanilin die Sulfogruppe vorwiegend die m-Stellung einnimmt. Sulfuriert man bei einer Temperatur von 60 °, so entsteht beim Eingießen in Wasser eine gut kristallisierende, in kaltem Wasser schwer lösliche einheitliche Monosulfosäure in 72 % iger Ausbeute. Durch naszierendes Brom läßt sich die Sulfosäure leicht spalten unter Bildung von 2, 4, 6-Tribromanilin, und Benzylbromidsulfosäure, die durch Oxydation die entsprechenden Sulfobenzoesäure liefert. Diese konnte durch Überführung in ihr Sulfochlorid und ihr Sulfamid als m-Sulfobenzoesäure identifiziert werden.

Diäthylbibenzylaminodiphenylmethandisulfosäure



Äthylbenzylanilinsulfosäure kondensiert sich mit Formaldehyd zur symmetrischen Diäthylbibenzylaminodiphenylmethandisulfosäure, einer Verbindung, welche sich als sehr geeigneter Ausgangskörper zur Darstellung von sulfosauren violetten Triphenylmethanfarbstoffen erwiesen hat. Nach dem D.R.P. 59 811 erfolgt die Darstellung in vier Operationen, die, ohne daß dabei eine Isolierung der Zwischenprodukte nötig ist, fortlaufend in der gleichen wässrigen

¹⁾ *Fierz, Blangey, Stamm, Helv. chim. acta*, **25**, 1162 (1942).

Lösung vor sich geht. Die Kondensation von Äthylbenzylanilinsulfosäure und Formaldehyd geschieht in salzsaurer Lösung durch halbstündiges Kochen. Beim Erkalten scheidet sich dann das gewünschte Kondensationsprodukt in Form eines zähen Klumpens ab. Nach dem Verfahren der Firma Casella & Co. übergießt man Äthylbenzylanilinsulfosäure mit einer Lösung von Formaldehyd und erwärmt so lange auf dem Wasserbad, bis alles in Lösung gegangen ist. Beim Stehen trennt sich die Flüssigkeit in zwei Schichten. Durch Abziehen der oberen wässrigen Schicht erhält man die gewünschte Diäthylidibenzyl-diaminodiphenylmethandisulfosäure.

Oxydation zum Hydrol

Die Oxydation dieser Sulfosäure ist in der Literatur nur kurz angeführt. Die Säure wird in Wasser unter Zugabe von calc. Soda in Lösung gebracht und mit der berechneten Menge Bleisuperoxyd gut verrührt. Darauf läßt man langsam eine Mischung von konzentrierter Salzsäure und Wasser zufließen. Nach Verlauf von ca. einer Stunde ist die Oxydation beendet. Über die Aufarbeitung des Hydrols finden sich keine weiteren Angaben.

Diäthylidibenzyl-diaminodiphenylmethan

Zur Darstellung dieses Methankörpers finden sich keine Angaben. Dieser Körper figurirt lediglich einige Male bei der Darstellung von Triphenylmethanfarbstoffen nach dem A.P. 1 694 057.

Über die Sulfurierung des Naphthalins

Es war die Disulfuration des Naphthalins und das Isomerenverhältnis der Disulfosäuren zu untersuchen, wobei hauptsächlich die Naphthalin-2,7- und -2,6-Säure von Interesse waren. Wegleitend hierfür war die an diesem Institut kürzlich ausgeführte Arbeit von Fierz und Richter ¹⁾.

Sulfuriert man Naphthalin bei einer Temperatur von 100 °, so erhält man ein ziemlich konstantes Verhältnis von 1,6- und 1,7-Naphthalindisulfosäure. Bei 120 ° tritt die 2,7-Säure in Erscheinung, deren Mengenverhältnis mit steigender Temperatur ungleich stärker zunimmt als die etwa später auftretende 2,6-Säure. Bei 160 °

¹⁾ Fierz, Richter, Helv. chim. acta. 1945, S. 257.

hat man hauptsächlich 2,6- und 2,7-Säure vermischt mit geringen Mengen der 1,6-Säure.

B. Diphenyl-naphthyl-methan-farbstoff

Naphthalingrün V

Das Naphthalingrün V, auch Eriogrün B oder Alkaliechtgrün V genannt, ist ein saurer Diphenyl-naphthyl-methanfarbstoff von mäßiger Licht-, Wasch- und Alkaliechtheit. Er färbt auf Wolle und Seide ein reines, kräftiges Grün und zeichnet sich durch gutes Egalisiervermögen aus.

Die ersten Versuche, Benzhydrole anstatt mit Benzolderivaten mit Naphthalinderivaten zu kondensieren, wurden von *Bayer & Co.*¹⁾ ausgeführt. Man hatte Naphthalin- α -und- β -Monosulfosäuren als dritte Komponenten eingeführt und gelangte so zu Leukosulfosäuren, die sich aber nur unvollständig zu den Farbstoffen oxydieren ließen. Wegen ihrer geringen Verwandtschaft zur Faser sind sie ohne praktisches Interesse geblieben. Als die Monosulfosäuren durch die Disulfosäuren ersetzt wurden, zeigte es sich, daß unter den gleichen Bedingungen keine Kondensation mit dem Hydrol eintritt.

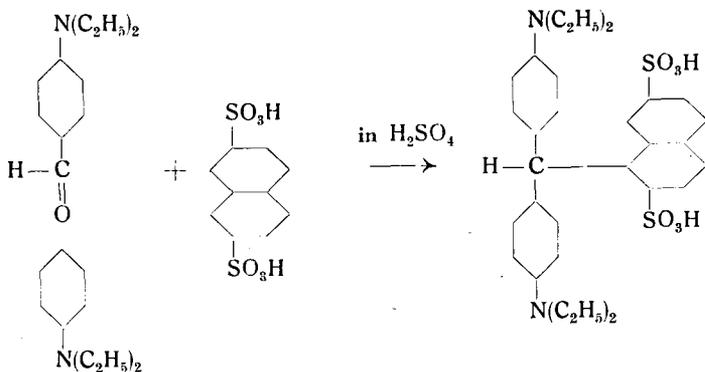
Erst zehn Jahre später gelang es Hermann durch Einhalten besonderer Bedingungen, Disulfosäuren mit Tetraalkyldiaminobenzhydrolen zu Leukodisulfosäuren zu vereinigen, die dann durch Oxydation leicht in die Farbstoffe überführbar waren.

Die Farbwerke vorm. Meister Lucius und Brüning brachten kurz darauf das Naphthalingrün V in den Handel, dessen Zusammensetzung vorerst noch nicht veröffentlicht wurde. Man vermutet nur, daß es durch nachträgliche Sulfurierung der Tetramethyldiamino-diphenylnaphthyl-methan-monosulfosäure mittelst rauchender Schwefelsäure und nachfolgender Oxydation dargestellt werde. Heute wissen wir jedoch, daß das nicht der Fall ist, sondern daß direkt die Naphthalin-2,7-disulfosäure mit Tetraäthyldiaminobenzhydrol in konzentrierter Schwefelsäure kondensiert wird.

Später ist das Naphthalingrün V durch Kondensation des Tetraäthyldiaminobenzhydrols mit Naphthalin und nachträglicher Sul-

¹⁾ D.R.P. 58969 (1890).

furierung und Oxydation gewonnen worden.¹⁾ Sandmeyer hat den Farbstoff in einem Umgehungsverfahren nach der allgemein anwendbaren Aldehydsynthese aus einem Mol p-Diäthylaminobenzaldehyd, einem Mol Diäthylanilin und einem Mol Naphthalin-2,7-disulfosäure dargestellt.²⁾



Obwohl keine der drei Methoden die obige Formel zu stützen vermag, hat sie in der Literatur allgemein Eingang gefunden. Im Gegensatz dazu war aus Analogieschlüssen die bisher anerkannte Konstitution von vornherein zweifelhaft, umso mehr, da auch die Eigenschaften dieses Farbstoffes deutlich dagegen sprachen. H. E. Fierz war der erste, der die bisherige Formel in Frage gestellt hat, weil diese nur mangelhaft die theoretischen Erwartungen auszudrücken vermag.

Die Untersuchungen von H. E. Fierz und F. Frisch haben eindeutig die Konstitution dieses Farbstoffes durch die Synthese bewiesen.³⁾ Zu diesem Zwecke kondensierten sie Tetraäthyldiaminobenzhydrol mit der 1-Naphthylamin-2,4,7-trisulfosäure unter Abspaltung von Schwefelsäure zu dem, im Vergleich zum Naphthalin grün V um eine Aminogruppe reicheren, Leukofarbstoff. Durch Diazotieren und Verkochen der Aminogruppe wurde nach der Oxydation ein Farbstoff erhalten, der mit dem Naphthalin grün V des Handels vollkommen identisch war.

¹⁾ D.R.P. 108 129.

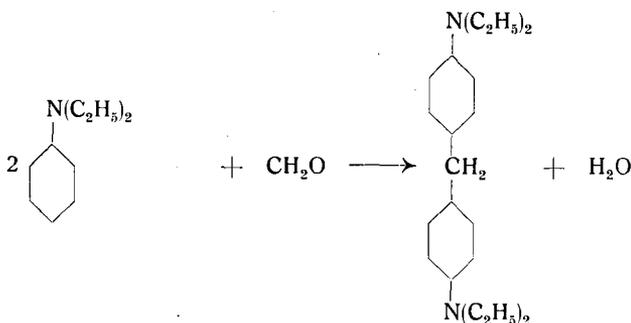
²⁾ D.R.P. 160 929,

³⁾ Frisch, Diss. E.T.H. 1930.

Praktischer Teil

A. Ausgangskörper

*Tetraäthyl-*p-p'*-diaminodiphenylmethan*

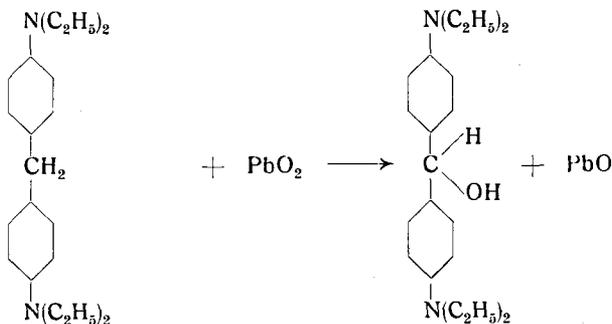


In einem Dreihalskolben, versehen mit Rührer und Rückflußkühler werden 298 g (2 Mol) frisch destilliertes Diäthylanilin mit 90 g 40 % iger Formaldehydlösung (1 Mol + 20 % Überschuß) und 2 g Sulfanilsäure als Katalysator unter starkem Rühren während 15 Stunden zum Sieden erhitzt. Es tritt keine sichtbare Veränderung des Reaktionsgemisches ein. Eine herauspipettierte Probe erstarrt sofort in kaltem Wasser. Die Emulsion wird in einen Langhalskolben gegeben und der Wasserdampfdestillation unterworfen, um nicht umgesetztes Diäthylanilin auszutreiben. Die so gereinigte Methanbase gießt man in kaltes Wasser, wobei sie momentan erstarrt.

Hierauf wird das Wasser dekantiert und die Kristallbrocken zur Befreiung von Formaldehyd mehrmals gründlich mit Wasser gewaschen. Schließlich wird unter Wasser geschmolzen und erstarren gelassen.

Die so erhaltene Base stellt einen harten gelblichen Kristallkuchen dar. Durch einmaliges Umkristallisieren aus Alkohol erhält man weiße, nadelförmige Kristalle vom Schmelzpunkt 41 °. Die Ausbeute ist quantitativ.

Tetraäthyl-p . p'-diaminobenzhydrol

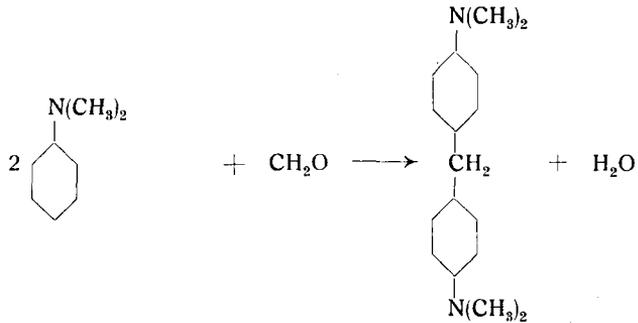


62 g ($\frac{2}{10}$ Mol) Tetraäthyl-diaminodiphenylmethan werden in Wasser unter Zugabe von 44 g konzentrierter Salzsäure und 24 g Eisessig gelöst, die Lösung mit Wasser auf 2 Liter verdünnt auf 0° abgekühlt. Unter sehr starkem Rühren wird nun auf einmal mit einer aus genau $\frac{2}{10}$ Mol = 66,2 g Bleinitrat hergestellten Bleisuperoxydpaste versetzt. In kürzester Zeit hat sich die Oxydation vollzogen. Die anfänglich farblose Lösung ist nun von tiefblauer Farbe. Nach einiger Zeit gibt man 40 g wasserfreies oder 80 g kristallisiertes Natriumsulfat zu, wodurch das Blei als schwer lösliches Sulfat gefällt wird. Dieses wird abfiltriert und mit Wasser ausgewaschen. Zum klaren Filtrat läßt man unter Rühren verdünnte Natronlauge bis eben zur alkalischen Reaktion zutropfen, wobei das Hydrol in grauen Flocken ausfällt; in kurzer Zeit verklebt der Niederschlag zu einer dunkelbraunen, klebrigen Masse und ist äußerst schwer zu filtrieren.

Es wurde versucht, das Produkt aus verschiedenen Lösungsmitteln umzukristallisieren, doch ohne Erfolg. Am besten verfährt man so, daß man das Hydrol mit Äther extrahiert.

Ausbeute 80—83 %.

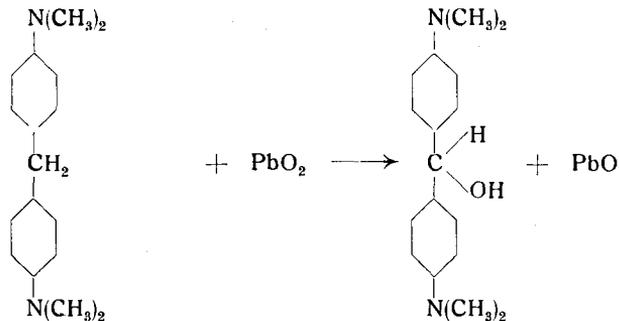
Tetramethyl-p . p'-diaminodiphenylmethan



242 g (2 Mol) Dimethylanilin werden mit 90 g 40 % igem wässrigem Formaldehyd (1 Mol + 20 % Überschuß) und 2 g reiner Sulfanilsäure unter starkem Rühren während 10 Stunden auf dem Wasserbad kondensiert. Eine herauspipettierte Probe der hellgelben Emulsion soll beim Eingießen in Wasser sofort erstarren.

Wenn die Reaktion beendet ist, wird das Reaktionsgemisch so lange der Wasserdampfdestillation unterworfen, als noch Dimethylanilin und Formaldehyd übergehen. Beim Aufarbeiten der Methanbase verfährt man wie bei der Darstellung des entsprechenden Tetraäthylproduktes. Durch Umkristallisieren aus Alkohol erhält man das Tetramethyldiaminodiphenylmethan in weißen Blättchen vom Schmelzpunkt 91° . Die Ausbeute an Rohprodukt ist quantitativ.

Tetramethyl-p . p'-diaminobenzhydrol

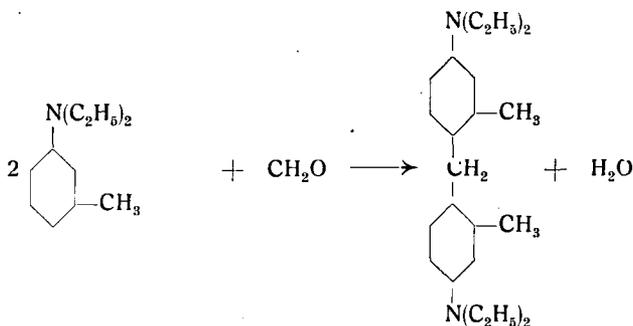


25,4 g ($\frac{1}{10}$ Mol) Tetramethyldiaminodiphenylmethan werden in einem Gemisch von 1400 cm^3 Wasser, 40 g konzentrierter Salzsäure

und 20 g Eisessig gelöst, die Lösung auf 0 ° abgekühlt und darauf unter sehr starkem Rühren auf einmal mit einer aus genau $\frac{1}{10}$ Mol = 33.2 g Bleinitrat hergestellten Bleisuperoxydpaste versetzt. Nach beendigter Oxydation wird das Blei mit Natriumsulfat gefällt und filtriert. Das klare Filtrat läßt man unter Rühren langsam in eine Lösung von 100 g calc. Soda in 800 cm³ Wasser eintropfen, wobei sich das Hydrol in kristallinischen grauen Flocken abscheidet. Man filtriert und trocknet auf Ton.

Die Ausbeuten variieren zwischen 90—95 %. Digeriert man mit kaltem Äther, so löst sich der größte Teil. Beim Abdampfen des Äthers kristallisiert das Hydrol in gelblichen Nadeln vom Schmelzpunkt 97—99 °.

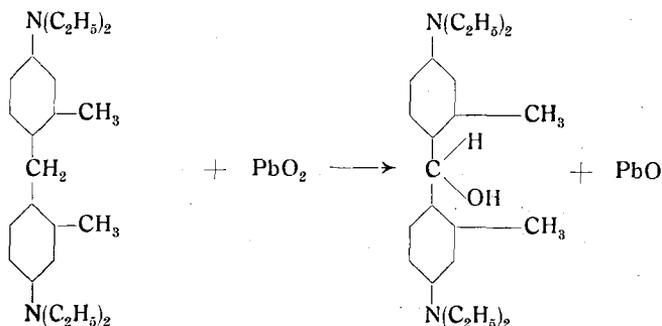
Tetraäthyl-p . p'-diaminodi-m tolylmethan



81,5 g ($\frac{1}{2}$ Mol) Diäthyl-m-toluidin werden mit 22 g 40 % iger Formaldehydlösung und $\frac{1}{2}$ g Sulfanilsäure unter kräftigem Rühren auf dem Wasserbad so lange erhitzt, bis eine Probe in kaltem Wasser erstarrt, was ca. 15 Stunden in Anspruch nimmt. Beim Erkalten erstarrt der Inhalt zu einem Brei. Dieser wird noch der Wasserdampfdestillation unterworfen und nach dem Aufarbeiten aus Alkohol umkristallisiert. Man erhält dabei weiße Nadeln vom Schmelzpunkt 55 °.

Die Ausbeute beträgt 76 %.

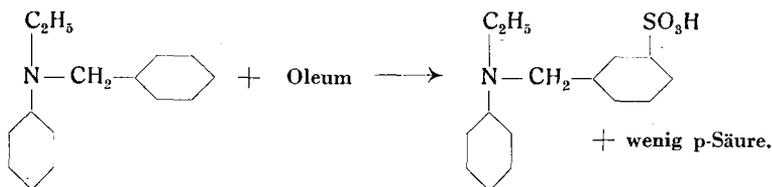
4,4'-Tetraäthyldiamino-2,2'-dimethylbenzhydrol



33,8 g ($\frac{1}{10}$ Mol) Tetraäthyldiaminodi-m-tolylmethan werden in Wasser unter Zugabe von 20 g konzentrierter Salzsäure und 15 g Eisessig gelöst, gekühlt und mit einer Bleisuperoxydpaste, dargestellt aus 33,1 g ($\frac{1}{10}$ Mol) Bleinitrat, oxydiert. Mit Natriumsulfat wird das Blei als unlösliches Sulfat gefällt und filtriert. Die tiefblaue Lösung wird mit verdünnter Natronlauge alkalisch gemacht, wobei sich das Hydrol in grauen Flocken abscheidete. Dieselben verkleben sehr rasch und sind äußerst schwierig zu filtrieren. Versuche, das Hydrol aus verschiedenen Lösungsmitteln zu kristallisieren, blieben erfolglos.

Die Ausbeute beträgt ca. 65 %.

Äthylbenzylanilinsulfosäure

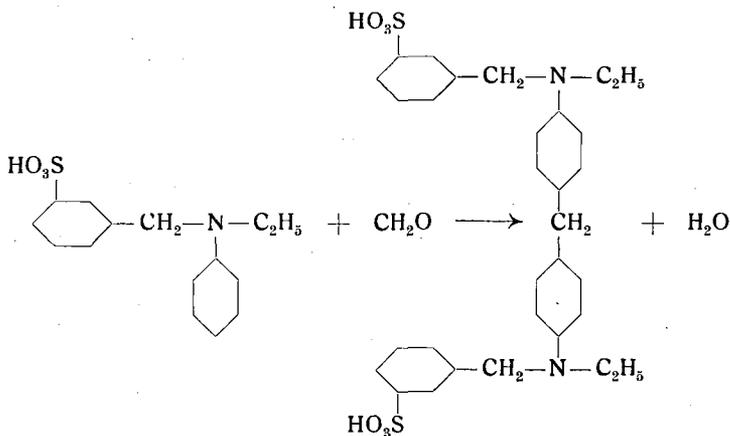


In einem Glaskolben mit Rührer gibt man 106 g Monohydrat und tropft dazu vorsichtig im Laufe von 15 Minuten 106 g ($\frac{1}{2}$ Mol) Äthylbenzylanilin, wobei die Temperatur durch Außenkühlung unter 35° gehalten wird. Dann tropft man 106 g Oleum von 66 % SO_3 -Gehalt hinzu, wobei die Lösung am Anfang des Zutropfens dickflüssig und erst gegen das Ende wieder dünnflüssig wird. Man erwärmt nun so lange auf 60° , bis eine kleine mit Wasser verdünnte

Probe mit verdünnter Sodalösung keine Trübung mehr ergibt, was ungefähr 3 Stunden dauert. Darauf gießt man die Reaktionsmasse in 700 ccm Wasser und läßt abkühlen. Über Nacht scheidet sich die freie Sulfosäure als weißer Niederschlag aus, der filtriert und mit kaltem Wasser bis zum Verschwinden der kongosauren Reaktion ausgewaschen wird.

Ausbeute 74 %.

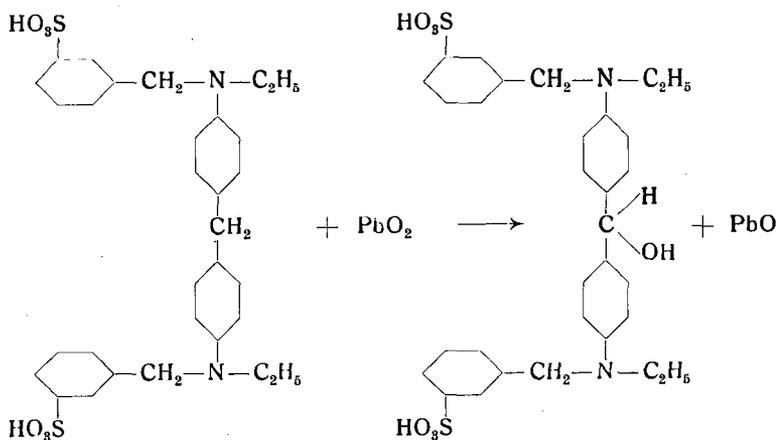
Diäthylidibenzylaminodiphenylmethandisulfosäure



In einem mit Rührer und Rückflußkühler versehenen Dreihalskolben werden 29,1 g ($\frac{1}{10}$ Mol) Äthylbenzylanilin-m-sulfosäure mit 25 g 6 % iger Formaldehydlösung versetzt und unter gutem Rühren auf dem Wasserbad erwärmt, bis alles in Lösung gegangen ist, was ca. 2 Stunden in Anspruch nimmt. Das Kondensationsprodukt wird sofort in 2 n Sodalösung gelöst. Durch Ansäuern mit 2 n Essigsäure läßt sich die Methanbase als weißer, voluminöser, kristallinischer Niederschlag erhalten.

Ausbeute 80 %.

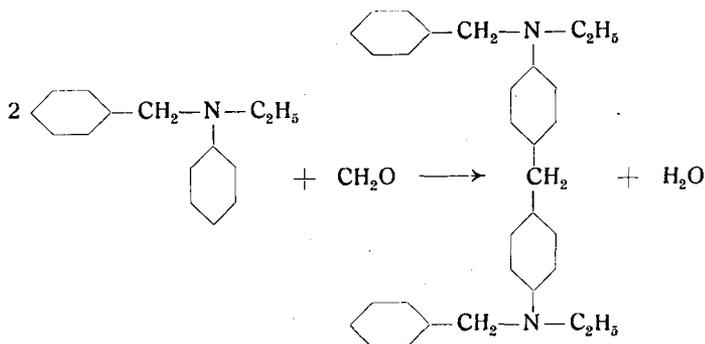
Diäthylidibenzylidiaminobenzhydroldisulfosäure



6,1 g Diäthylidibenzylidiaminodiphenylmethandisulfosäure ($\frac{1}{100}$ Mol) werden in Wasser suspendiert durch Zugabe von calc. Soda in Lösung gebracht und auf 0 ° abgekühlt. Unter kräftigem Rühren wird auf einmal mit einer aus genau $\frac{1}{100}$ Mol = 3,3 g Bleinitrat hergestellten Bleisuperoxydpaste oxydiert, worauf man tropfenweise eine Salzsäurelösung bis zur sauren Reaktion zufließen läßt. Das Blei wird als Sulfat gefällt und abfiltriert. Im Vakuum wird die Lösung zur Trockne verdampft.

Ausbeute 75—80 %.

Diäthylidibenzylidiaminodiphenylmethan



221 g (1 Mol) Äthylbenzylanilin werden unter gutem Rühren auf dem Wasserbad mit 90 g 40 % iger Formaldehydlösung und 2 % Sulfanilsäure so lange kondensiert, bis eine herauspipettierte Probe in kaltem Wasser sofort ausfällt. Man unterwirft das Reaktionsgemisch während längerer Zeit der Wasserdampfdestillation und gießt dann in kaltes Wasser. Das Produkt scheidet sich als dicke, weiße, schmierige Masse ab und ist nicht zu kristallisieren.

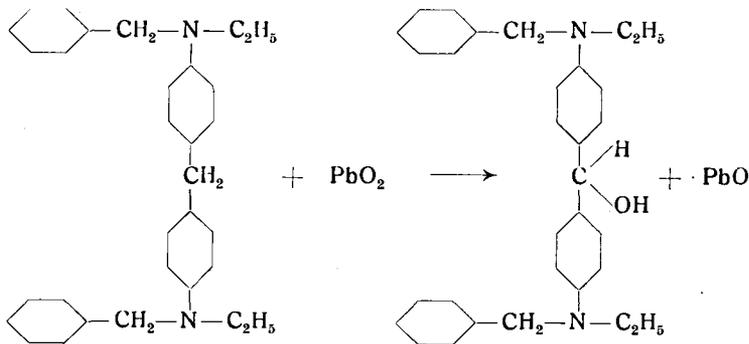
Ausbeute quantitativ.

Durch Lösen in verdünnter Salzsäure und Einleiten von Salzsäuregas wird das Dichlorhydrat des Diäthylidibenzylidiaminodiphenylmethan in weißen Blättchen erhalten.

21,86 mg Subst. gaben 59,24 mg CO₂ und 14,42 mg H₂O
 C₃₁H₃₆N₂Cl₂ gef. C 73,95 % H 7,38 %
 ber. C 73,36 % H 7,15 %

Wie aus der Analyse ersichtlich, ist der Körper nicht absolut rein zu erhalten.

Diäthylidibenzylidiaminobenzhydrol



8,7 g (²/₁₀₀ Mol) Diäthylidibenzylidiaminodiphenylmethan werden in Wasser unter Zugabe von konzentrierter Salzsäure und Eisessig unter Rühren in Lösung gebracht und auf einmal mit einer aus genau ²/₁₀₀ Mol = 6,62 g Bleinitrat hergestellten Bleisuperoxydlösung oxydiert, das Blei als Sulfat gefällt und filtriert. Man macht mit Natronlauge alkalisch und extrahiert das Hydrol mit Äther.

Ausbeute 68 %.

Naphthalindisulfosäure

In einem Sulfurierungsgefäß, versehen mit Rührer, Thermometer und Tropftrichter, werden 128 g (1 Mol) Naphthalin zum Schmelzen gebracht und auf 165 ° erhitzt. Innert 25 Minuten werden nun 400 g Monohydrat zugetropft und das Reaktionsgemisch während weiteren 2 Stunden auf 165 ° erhitzt.

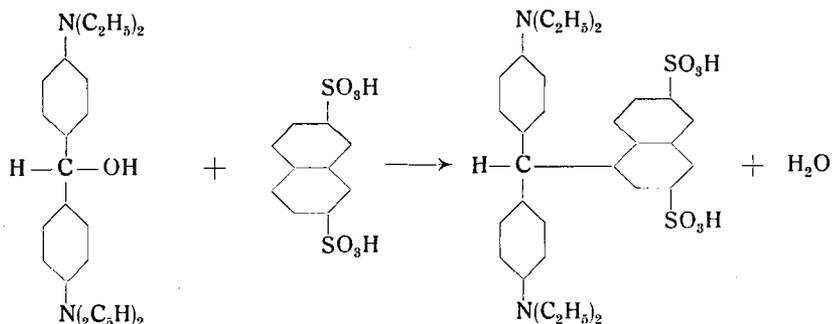
Nach Beendigung der Sulfuration wird die dunkelbraune Lösung auf Eis gegossen, unter stetem Rühren mit Kreide versetzt, bis die gesamte freie Schwefelsäure als Gips ausgefällt ist. Der Gipsbrei wird abgenutscht und gut gewaschen. Das Filtrat, das immer noch sehr dunkel ist, wird nun mit Tierkohle gekocht, wobei eine hellbraune, klare Lösung entsteht. Nun wird unter Zugabe von 375 g Kochsalz gekocht. Das in der Hitze ausgefallene Calciumsalz der 2,6-Naphthalindisulfosäure, welches viel schwerer löslich ist als das Calciumsalz der 2,7-Säure, wird bei 80 ° abfiltriert. Das Calciumsalz der Naphthalin-2,7-disulfosäure fällt beim Abkühlen des Filtrates als leicht gelblicher Niederschlag aus, während die bei der Sulfurierung ebenfalls entstehende Naphthalin-1,6-disulfosäure in Lösung bleibt.

Zur Reinigung der Sulfosäure löst man den heiß abgenutschten Teil des Sulfurationsproduktes, das ein Gemisch von 2,6- und 2,7-naphthalindisulfosäurem Calcium darstellt in wenig Wasser, kocht nochmals auf, um so den viel leichter löslichen Anteil der 2,7-Säure abzutrennen. Die Calciumsalze werden nun mit der berechneten Menge Soda in das Natriumsalz übergeführt, wobei das Calcium als Calciumcarbonat ausfällt und heiß filtriert wird.

Die Gesamtausbeute beträgt 83 %,
wovon ca. 73 % Naphthalin-2,7-disulfosäure
und ca. 27 % Naphthalin-2,6-disulfosäure.

Diphenylnaphthylmethanfarbstoffe

Farbstoff aus Tetraäthyldiaminobenzhydrol und Naphthalin-2,7-disulfosäure



In einem Rundkolben von 100 ccm werden 6,5 g ($\frac{2}{100}$ Mol) möglichst reines Tetraäthyldiaminobenzhydrol mit 7,2 g ($\frac{2}{100}$ Mol + 10 % Überschuß) Natriumsalz der Naphthalin-2,7-disulfosäure unter Zugabe von 40 g Monohydrat gut verrührt. In allen Ansätzen wird immer mit einem Überschuß von 10 % an Natriumsalz gearbeitet, um mit Sicherheit alles Hydrol umzusetzen. Zu der Reaktionsmasse werden noch 4 ccm 20 % iges Oleum zugegeben, um das bei der Reaktion frei werdende Wasser zu binden.

Auf dem Wasserbad wird nun so lange erhitzt, bis eine herauspipettierte Probe in verdünntem Ammoniak klar löslich ist, d. h. bis alles Hydrol mit der Säure reagiert hat. Es ist dabei von Vorteil, wenn man das Reaktionsgefäß ins Wasser eintauchen läßt. Dann wird das Kondensationsprodukt in ca. 200 ccm Wasser und Eis gegossen, wobei sich sofort ein voluminöser weißer Niederschlag ausscheidet. Man läßt noch über Nacht im Eisschrank stehen und filtriert.

Die Ausbeuten an Leukofarbstoff variieren zwischen 77 bis 85 %.

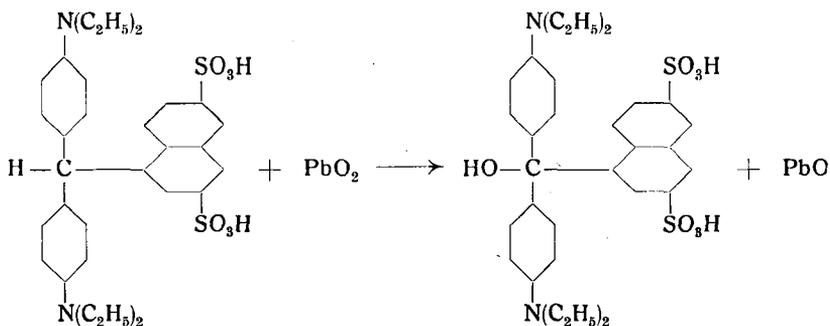
Die Analyse ergab:

19,84 mg Sust. gaben 0,88 ccm N_2 (727 mm 25 °)

$C_{31}H_{36}O_6N_2S_2$ gef. N 4,86 %

ber. N 4,70 %

Oxydation zum Farbstoff (Naphthalingrün V)



6 g des Leukofarbstoffes werden in verdünnter Natronlauge gelöst und mit der berechneten Menge Bleisuperoxyd versetzt. Unter gutem Rühren gibt man bei Zimmertemperatur verdünnte Schwefelsäure bis zur sauren Reaktion hinzu, wobei sofort Farbstoffbildung erfolgt. Man filtriert nun vom Bleisulfat ab, verdampft zur Trockne unter Zusatz von wenig Soda oder Ammoniak (zur Abstumpfung der überschüssigen Schwefelsäure) und extrahiert den Farbstoff mit absolutem Alkohol. Er wird dadurch in chemisch reinem Zustande in Form prächtig bronzierender Flitterchen erhalten. Die Ausbeute an gereinigtem Produkt beträgt 90—92 %.

Der Farbstoff ist identisch mit dem Naphthalingrün V des Handels.

Die Analyse des so gereinigten Präparates ergab:

21,23 mg Subst. gaben 9,90 ccm N_2 (22 ° 733 mm)

$\text{C}_{31}\text{H}_{34}\text{O}_6\text{N}_2\text{S}_2$ gef. N 4,73 %

ber. N 4,71 %

Eigenschaften:

Wässrige Lösung blau-grün.

Alkoholische Lösung grün.

Absorptionspektren:

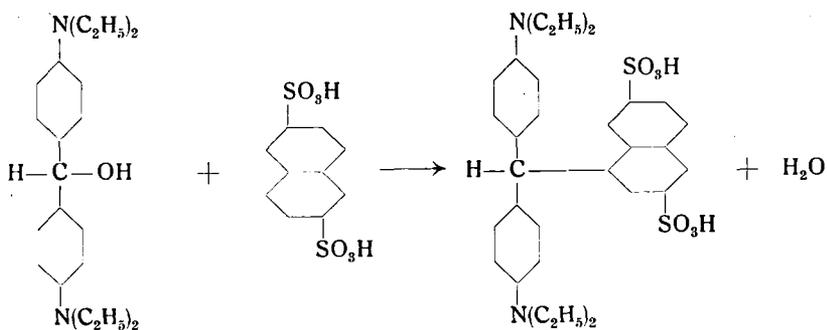
in H_2O λ : 641.1

in $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ λ : 638.4

Ammoniak	Soda	Natronlauge
kalt: unverändert heiß: langsam entfärbt	unverändert langsam entfärbt	unverändert entfärbt

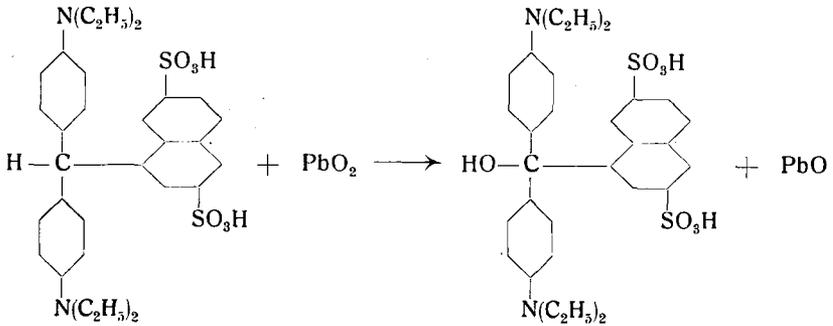
Zur Ausfärbung löst man den Farbstoff in Wasser unter Zugabe von 5 % Essigsäure und färbt unter allmählichem Zufügen von 5 % konzentrierter Schwefelsäure. Das Flottenverhältnis ist ca. 1 : 40. Der Farbstoff färbt auf Wolle und Seide ein reines kräftiges leuchtendes Grün und zeichnet sich durch gutes Egalisierungsvermögen aus.

Farbstoff aus Tetraäthyldiaminobenzhydrol und Naphthalin-2,6-disulfosäure



Unter gutem Rühren werden 6,5 g Tetraäthyldiaminobenzhydrol mit 7,2 g Natriumsalz der Naphthalin-2,6-disulfosäure und 40 g Monohydrat zusammengebracht unter Zugabe von 4 ccm 20 % igem Oleum. Die Kondensation erfolgt auf dem Wasserbad während 24 Stunden, d. h. bis eine Probe in verdünnter Ammoniaklösung vollkommen löslich ist. Beim Gießen auf Eis fällt hier, auch nach längerem Stehenlassen, kein Leukofarbstoff aus. Auch durch Zugabe von calc. Soda bis zur fast neutralen Reaktion ist es nicht gelungen, eine Ausscheidung zu erzielen.

Oxydation zum Farbstoff



Da der Leukofarbstoff nicht isoliert werden konnte, wurde die schwefelsaure Lösung unter Kühlung direkt mit der theoretisch nötigen Menge Bleisuperoxyd oxydiert. Sofort tritt eine tiefrotbraune Lösungsfarbe auf. Nach einiger Zeit wird vom ausgeschiedenen Bleisulfat filtriert. Beim Eindampfen der Lösung scheidet sich an der Oberfläche der Farbstoff als feine Häutchen ab, die abgehoben und getrocknet werden. Der Farbstoff kann aber auch direkt mit Kochsalz als Natriumsalz gefällt werden.

Zur Reinigung extrahiert man den Farbstoff mit absolutem Alkohol.

Die Analyse ergab:

18,71 mg Subst. gaben 0,76 ccm N_2 (723 mm 7 °)

$\text{C}_{31}\text{H}_{34}\text{O}_6\text{N}_2\text{S}_2$ gef. N 4,71 %
ber. N 4,71 %

Ausbeute ca. 73 %.

Eigenschaften:

Wässrige Lösung blau-grün. Alkoholische Lösung grün.

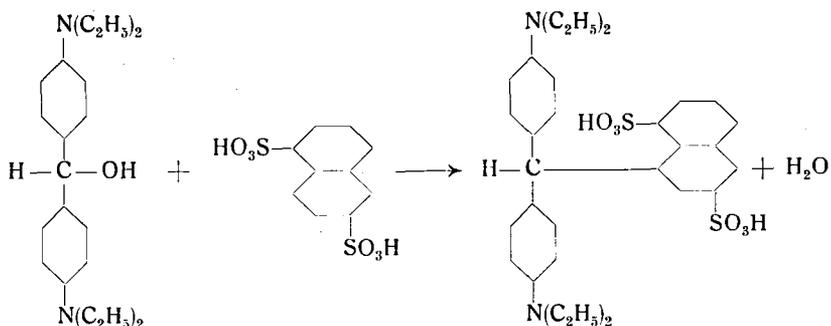
Absorptionsspektren:

in H_2O λ : 641.9
in $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ λ : 638.2

Ammoniak	Soda	Natronlauge
kalt: unverändert	unverändert	unverändert
heiß: langsam entfärbt	langsam entfärbt	entfärbt

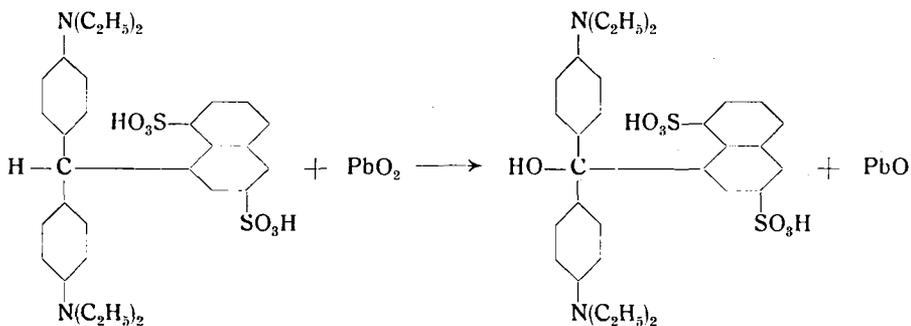
Ein Vergleich mit den chemischen Eigenschaften, den Ausfärbungen und Absorptionsspektren des Naphthalin grün V zeigt, daß die beiden Farbstoffe praktisch identisch sind.

*Farbstoff aus Tetraäthyldiaminobenzhydrol
mit Naphthalin-1,6-disulfosäure*



6,5 g Tetraäthyldiaminodiphenylmethan werden unter gutem Rühren mit 7,2 g Natriumsalz der Naphthalin-1,6-disulfosäure und 40 g Monohydrat zusammengebracht. Nun fügt man noch 4 ccm 20 % iges Oleum zu und erwärmt während 24 Stunden auf dem Wasserbad. Beim Gießen auf Eis fällt auch hier kein Leukofarbstoff aus.

Oxydation zum Farbstoff



Die Schwefelsäurelösung, in der der Leukofarbstoff gelöst ist, wird mit der theoretisch nötigen Menge Bleisuperoxyd unter Kühlung oxydiert. Nach einiger Zeit wird vom ausgeschiedenen Bleisul-

fat filtriert und die klare Lösung nach Zugabe von Ammoniak zur Trockne verdampft. Der Farbstoff wird aus Alkohol umgelöst.

Ausbeute 30 %.

Die Analyse ergab:

20,42 mg Sust. gaben 0,84 ccm N₂ (724 mm 7 °)

C₃₁H₃₄O₆N₂S₂ gef. N 4,78 %

ber. N 4,71 %

Eigenschaften:

Wässrige Lösung grün. Alkoholische Lösung grün.

Absorptionspektren:

in H₂O λ : 639,9

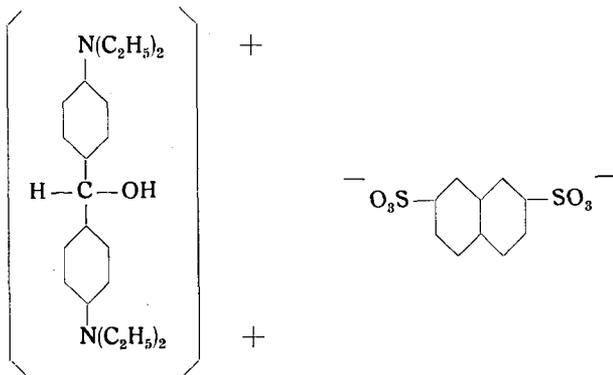
in C₂H₅OH λ : 635,4

Ammoniak	Soda	Natronlauge
kalt: unverändert	unverändert	langsam entfärbt
heiß: langsam entfärbt	langsam entfärbt	entfärbt

Die Ausfärbungen dieses Farbstoffes zeigen ein etwas gelbstichigeres Grün als Naphthalingrün V. Die schlechte Ausbeute ist wohl durch die Sulfogruppe in 1.-Stellung bedingt, die durch sterische Hinderung die Kondensation erschwert.

*Naphthalingrün V unter Abscheidung des Hydrols
in Form seines Naphthalin-2,7-disulfonates*

Diese Untersuchungen wurden nach dem Verfahren der British Dyestuff Corporation Ltd. durchgeführt, das Tetraäthyldi-aminobenzhydrol in Form seines Salzes mit Naphthalin-2,7-disulfosäure zur Kondensation verwendet und die entstandene Leukobase zum Triarylmethanfarbstoff oxydiert. Das Hydrol wird durch Oxydation des Methankörpers mit Bleisuperoxyd erhalten, man fällt das Blei als Sulfat, filtriert, und versetzt das Filtrat mit dem Natriumsalz der Naphthalin-2,7-disulfosäure. Durch Ansäuern mit Schwefelsäure scheidet sich das Hydrol als 2,7-Disulfonat aus, das als Salz folgender Konstitution aufzufassen ist.



Das Produkt wird getrocknet und zur Überführung in die Leukobase in Monohydrat erhitzt.

Auf die übliche Art werden 7,75 g ($\frac{1}{40}$ Mol) Tetraäthyldiaminodiphenylmethan in Wasser unter Zugabe von konzentrierter Salzsäure und Eisessig in Lösung gebracht und mit der berechneten Menge Bleisuperoxyd oxydiert. Das Blei wird mittelst Natriumsulfat als unlösliches Sulfat gefällt und filtriert. Die klare dunkelblaue Lösung wird nun mit Wasser auf 250 ccm verdünnt und mit 9,15 g ($\frac{1}{40}$ Mol + 10 % Überschuß) Natriumsalz der Naphthalin-2,7-disulfosäure unter gutem Rühren versetzt. Alsdann gibt man 12 ccm konzentrierte Schwefelsäure hinzu, wobei sofort Farbumschlag von tiefblau nach braun erfolgt. Die Lösung wird über Nacht im Kühlschrank belassen, wobei das Hydrol-Naphthalindisulfonat als feiner weißgrauer Niederschlag ausfällt. Derselbe wird filtriert und getrocknet.

Ausbeute 78—80 %.

Beim Kochen dieses Salzes mit Essigsäure tritt die für das Hydrol charakteristische tiefblaue Färbung auf, die beim Erkalten wieder schwächer wird.

3 g des so erhaltenen Salzes werden in einem Rundkolben mit 40 ccm Monohydrat während 24 Stunden auf dem kochenden Wasserbad erwärmt. Beim Gießen auf Eis fällt sofort ein weißgrauer Niederschlag aus. Über Nacht wird stehen gelassen und dann filtriert.

Der Leukofarbstoff wird in ca. 90 % iger Ausbeute gewonnen.

Die Analyse ergab:

17,84 mg Sust. gaben 0,76 ccm N₂ (725 mm 25 °)

C₃₁H₃₀O₆N₂S₂ gef. N 4,66 %

ber. N 4,70 %

Oxydation zum Farbstoff (Naphthalingrün V)

2,0 g des Leukofarbstoffes werden in schon bekannter Weise in verdünnter Natronlauge gelöst und mit der genau berechneten Menge Bleisuperoxyd (hergestellt aus 1,1 g Bleinitrat) oxydiert, wobei sofort eine dunkelrote Färbung auftritt. Unter Rühren gibt man verdünnte Schwefelsäure bis zur sauren Reaktion hinzu. Dabei erfolgt Farbumschlag von rot nach grün. Der Farbstoff wird auf die übliche Weise aufgearbeitet und in ca. 90—95 % Ausbeute erhalten.

Die Analyse ergab:

24,65 mg Subst. gaben 1,04 ccm N₂ (725 mm 24 °)

C₃₁H₃₄O₆N₂S₂ gef. N 4,63 %

ber. N 4,71 %

Der hier gewonnene Farbstoff ist mit dem durch direkte Kondensation erhaltenen in jeder Beziehung identisch.

Versuch zur Abscheidung des Hydrols in Form seines Naphthalin-2,6-disulfonates

Zu 250 ccm Hydrollösung (enthaltend 8,15 g Hydrol) werden 9,15 g Natriumsalz der Naphthalin-2,6-disulfosäure unter gutem Rühren eingetragen unter gleichzeitiger Zugabe von 12 ccm konzentrierter Schwefelsäure. Hier schied sich auch nach längerem Stehenlassen kein Hydrolnaphthalindisulfonat ab. Versuche, durch Einengen und Ausfrieren das Disulfonat zum Auskristallisieren zu bringen, blieben erfolglos.

*Darstellung des Hydrolnaphthalin-2,7-disulfonates
in Anwesenheit der Naphthalin-2,6-disulfosäure*

Es wurde untersucht, ob auch in Anwesenheit der Naphthalin-2,6-disulfosäure ein Hydrolnaphthalin-2,7-disulfonat entsteht.

Zu 250 ccm Hydrollösung (8,15 g Hydrol) werden je 9,15 g Natriumsalz der Naphthalin-2,6- und Naphthalin-2,7-disulfosäure unter gutem Rühren zugefügt, unter gleichzeitiger Zugabe von 12 ccm konzentrierter Schwefelsäure. Nach längerem Stehen scheidet sich das Hydrolnaphthalindisulfonat der 2,7-Säure ab.

Ausbeute 75 %.

Die Kondensation zum Leukofarbstoff erfolgt während 24 Stunden in Monohydrat auf dem Wasserbad. Beim Gießen auf Eis fällt die Leukoverbindung als voluminöser Niederschlag aus. Ausbeute ca. 90 %. Durch Oxydation mit Bleisuperoxyd erhält man einen mit Naphthalin grün V in jeder Beziehung vollkommen identischen Farbstoff.

*Tetraäthyldiaminobenzhydrol
kondensiert mit einem Gemisch von Naphthalindisulfosäuren*

a) Sulfurierung des Naphthalins

In einem Sulfurierungsgefäß werden 64 g ($\frac{1}{2}$ Mol) Naphthalin zum Schmelzen gebracht und auf 165 ° erhitzt. Während 25 Minuten läßt man 200 g Monohydrat zufließen und rührt während weiteren 2 Stunden bei einer Temperatur von 165 °. Nach dem Erkalten gießt man das Reaktionsprodukt in einen gut verschließbaren Behälter.

In einer Probe werden nun die Sulfurationsprodukte bestimmt. Zu diesem Zwecke gießt man 15 g der Monohydratlösung in Eis und fügt so lange unter stetem Rühren Kreide hinzu, bis die ganze freie Schwefelsäure als Gips ausgefällt ist. Der Gipsbrei wird filtriert und gut ausgewaschen. Da die Lösung sehr dunkel ist, kocht man noch einige Zeit mit Tierkohle und erhält nach dem Filtrieren eine klare hellbraune Lösung. Dieselbe wird in bekannter Weise auf die Calciumsalze verarbeitet. Erhalten 7,5 g entsprechend 86 % Ausbeute. (Gesamte Monohydratlösung 281 g.) Davon beträgt das Salz der Naphthalin-2,6-disulfosäure 1,53 g.

Ausbeute 22 %.

Das in der Kälte ausfallende Calciumsalz der Naphthalin-2,7-disulfosäure wiegt 5,8 g, was 77,3 % entspricht.

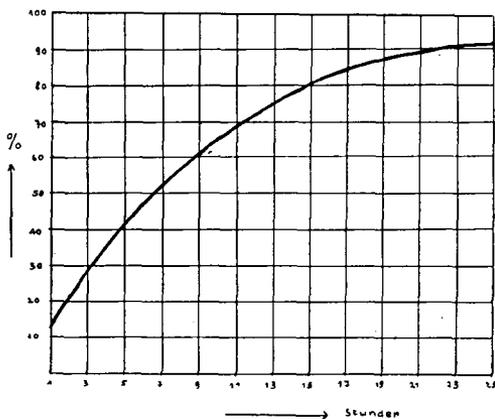
Der Rest, Naphthalin-1,6-disulfosäure, beträgt weniger als ein Prozent.

b) Kondensation des Tetraäthyl-diaminobenzhydrols mit dem Säuregemisch

6,5 g Tetraäthyl-diaminobenzhydrol werden mit 14,5 g Säuregemisch (10 % Überschuß und 4 ccm 60 % iges Oleum) während 25 Stunden auf dem Wasserbad kondensiert. Man gießt auf Eis und oxydiert mit aus 6,62 g Bleinitrat hergestelltem Bleisuperoxyd und filtriert vom Bleisulfat ab. Die freie Schwefelsäure wird als Gips ausgefällt, filtriert und der Farbstoff als Natriumsalz ausgefällt. Durch Glühen eine Probe wird der Gehalt an anorganischen Verunreinigungen bestimmt.

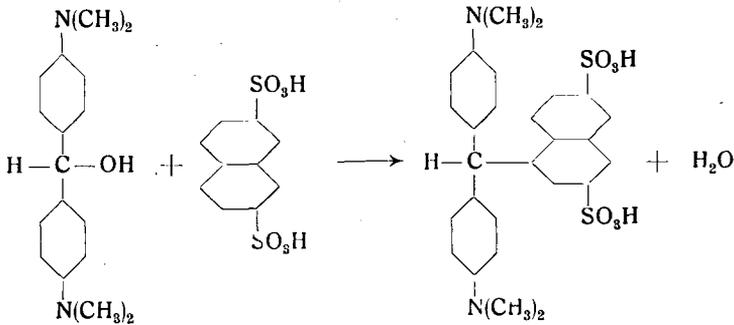
Ausbeute 92 %.

In mehreren Versuchen wurde die Ausbeute an Farbstoff in Abhängigkeit der Reaktionszeit untersucht. Das Ergebnis dieser Reihe ist im folgenden Diagramm zusammengefaßt.



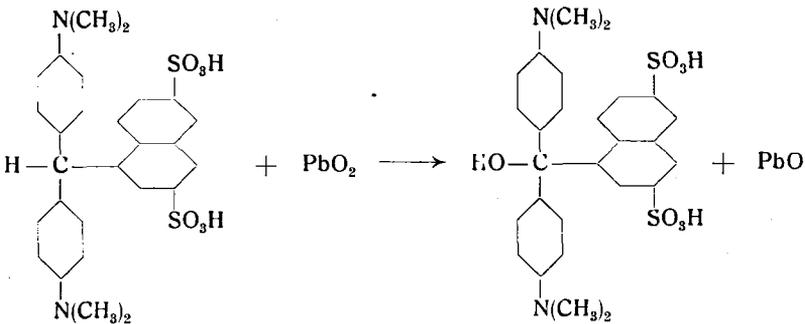
Das auf diese Weise gewonnene Naphthalin-grün V ist mit demjenigen des Handels in allen Eigenschaften vollkommen identisch.

*Farbstoff aus Tetramethyldiaminobenzhydrol
und Naphthalin-2,7-disulfosäure*



5,4 g ($\frac{2}{100}$ Mol) Tetramethyldiaminobenzhydrol werden mit 2,9 g Natriumsalz der Naphthalin-2,7-disulfosäure in einer Lösung von Monohydrat und 20 % igem Oleum während ca. 20 Stunden auf dem Wasserbad kondensiert. Nach beendigter Reaktion gießt man auf Eis. Überraschenderweise scheidet sich hier kein schwerlöslicher Leukofarbstoff aus. Versuche, durch annäherndes Neutralisieren mit calc. Soda eine Ausscheidung des Leukofarbstoffes zu erzielen, blieben erfolglos.

Oxydation zum Farbstoff



Die schwach schwefelsaure Lösung wurde unter Kühlung direkt mit der theoretisch nötigen Menge Bleisuperoxyd oxydiert. Die Aufarbeitung erfolgt wie bei den entsprechenden Farbstoffen der Tetraäthyldiaminobenzhydrol-Verbindungen.

Der Farbstoff stellt in gereinigtem Zustande ein dunkles Pulver dar.

Die Analyse ergab:

21,40 mg Subst. gaben 0,87 ccm N₂ (730 mm 7 °)

C₂₇H₂₆O₆N₂S₂ gef. N 4,76 %

ber. N 5,20 %

Die Ausbeute beträgt ca. 75 %.

Eigenschaften:

Wässrige Lösung blau-grün; alkoholische Lösung grün.

Absorptionsspektren:

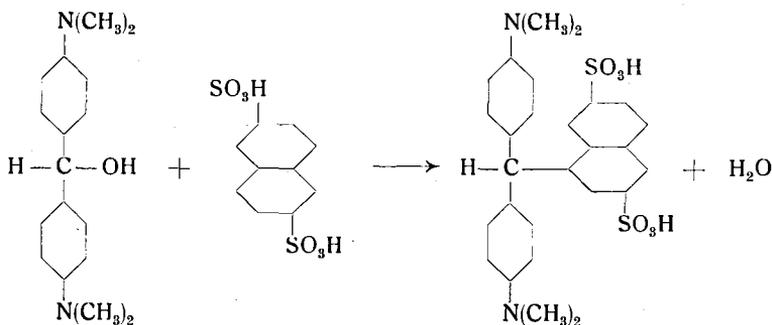
in H₂O λ : 635.1

in C₂H₅OH λ : 633.2

Ammoniak	Soda	Natronlauge
kalt: unverändert heiß: langsam entfärbt	unverändert langsam entfärbt	unverändert entfärbt

Die Ausfärbungen dieses Farbstoffes zeigen intensiv leuchtendes, schwach blautichiges Grün.

*Farbstoff aus Tetramethyldiaminobenzhydrol
und Naphthalin-2,6-disulfosäure*



Unter gutem Rühren werden 5,4 g Tetramethyldiaminobenzhydrol und 2,9 g Naphthalin-2,6-disulfosaures Natrium auf bekannte Weise im Wasserbad kondensiert. Beim Gießen auf Eis scheidet sich kein Leukofarbstoff aus.

Oxydation zum Farbstoff

Die schwefelsaure Lösung wird direkt mit der theoretischen Menge Bleisuperoxyd oxydiert und der entstandene Farbstoff in der schon bekannten Weise aufgearbeitet. Er stellt in reinem Zustand ein dunkles Pulver dar. Die Analyse ergab:

19,41 mg Subst. gaben 0,88 ccm N₂ (23 ° 727 mm)

C₂₇H₂₆O₆N₂S₂ gef. N 5,00 %

ber. N 5,20 %

Die Ausbeute beträgt ca. 67 %.

Eigenschaften:

Wässrige Lösung blau-grün; Alkoholische Lösung grün.

Absorptionsspektren:

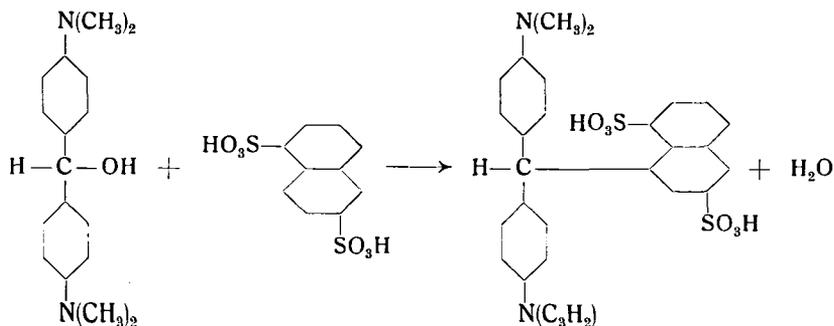
in H₂O λ : 635.4

in C₂H₅OH λ : 633.4

Ammoniak	Soda	Natronlauge
kalt: unverändert heiß: langsam entfärbt	unverändert langsam entfärbt	unverändert entfärbt

Ein Vergleich mit den chemischen Eigenschaften, Ausfärbungen und Absorptionsspektren des entsprechenden Farbstoffes aus Naphthalin-2,7-disulfosäure zeigen, daß ein praktisch identischer Farbstoff vorliegt.

Farbstoff aus Tetramethyldiaminobenzhydrol und Naphthalin-1,6-disulfosäure



5,4 g Tetramethyldiaminobenzhydrol und 2,9 g Natriumsalz der Naphthalin-1,6-disulfosäure werden in einer Lösung von Monohydrat und 20 % igem Oleum auf dem Wasserbad kondensiert. Auch hier scheidet sich beim Gießen auf Eis kein Leukofarbstoff aus.

Oxydation zum Farbstoff

Die saure Lösung wird direkt mit der theoretisch nötigen Menge Bleisuperoxyd oxydiert und der Farbstoff wie in den vorangegangenen Versuchen aufgearbeitet. Er stellt in reinem Zustande ein dunkles Pulver dar.

Die Analyse ergab:

14,43 mg Subst. gaben 0,67 ccm N₂ (724 mm 24 °)

$C_{27}H_{26}O_6N_2S_2$ gef. N 5,08 %

ber. N 5,20 %

Die Ausbeute beträgt ca. 32 %.

Eigenschaften:

Wässrige Lösung grün; Alkoholische Lösung grün.

Absorptionsspektren:

in H₂O λ : 633.6

in C₂H₅OH λ : 631.9

Ammoniak	Soda	Natronlauge
kalt: unverändert heiß: langsam entfärbt	unverändert langsam entfärbt	langsam entfärbt entfärbt

Versuche zur Darstellung des Naphthalin-2,7-disulfonates des Tetramethyldiaminobenzhydrols

Diese Versuche wurden parallel zu dem Verfahren der British Dyestuff Corporation Ltd. durchführt Wie schon auf Seite 42 beschrieben, bildet sich beim Versetzen der Hydrollösung mit dem Natriumsalz der Naphthalin-2,7-disulfosäure und Ansäuern mit Schwefelsäure ein Hydrolnaphthalin-2,7-disulfonat.

Die Untersuchungen mit dem Tetramethyldiaminobenzhydrol und der Naphthalin-2,7-disulfosäure unter den gleichen Bedingungen durchgeführt zeigten, daß die Bildung des Disulfonates beim Methyl-Hydrol nicht stattfindet.

*Versuche zur Farbstoffbildung
aus 4,4'-Tetraäthyldiamino-2,2'-dimethylbenzhydrol
und Naphthalin-2,7-disulfosäure*

Analog den schon beschriebenen Kondensationsversuchen wurde hier die Kondensation von 4,4'-Tetraäthyldiamino-2,2'-dimethylbenzhydrol und Naphthalin-2,7-disulfosäure untersucht. Beim Gießen auf Eis scheidet sich kein Leukofarbstoff aus. Eine Probe der Lösung wurde mit der nötigen Menge Bleisuperoxyd oxydiert, ohne daß dabei ein Farbstoff erhalten wurde.

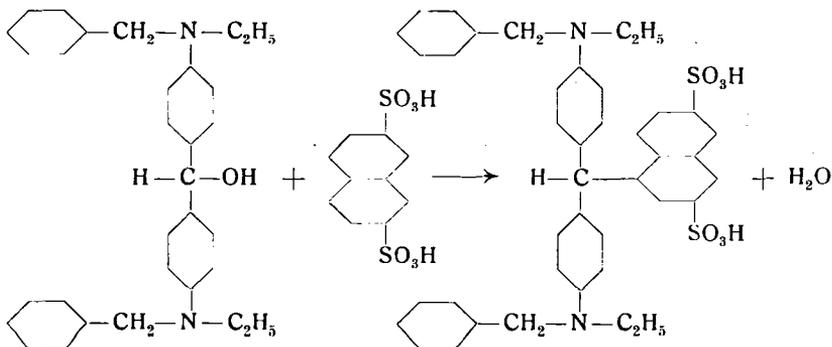
Der Rest der schwefelsauren Lösung wurde nun mit calc. Soda neutralisiert, vom ausgeschiedenen Gips filtriert, und das Filtrat mit verdünnter Natronlauge alkalisch gemacht. Dabei scheidet sich das Hydrol in grauen Flocken aus. Durch Extraktion mit Äther kann es fast quantitativ zurückgewonnen werden.

Demnach ist die Kondensation von in ortho zum zentralen Kohlenstoffatom substituierten Benzhydrolen mit Naphthalin-disulfosäuren unter diesen Bedingungen nicht möglich.

4,4'-Tetraäthyldiamino-2,2'-dimethylbenzhydrol und R-Salz

Versuche mit R-Salz durchgeführt zeigten dasselbe Ergebnis wie im oben erwähnten Versuch. Auch hier konnte das Hydrol zurückgewonnen werden.

*Farbstoff aus Diäthyldibenzylidiaminobenzhydrol
und Naphthalin-2,7-disulfosäure*



In einem Rundkolben werden unter gutem Rühren 9 g Diäthyl-dibenzyl-diaminobenzhydrol und 7,3 g Natriumsalz der Naphthalin-2,7-disulfosäure in Monohydrat und 20 % igem Oleum auf dem Wasserbad während ca. 20 Stunden kondensiert. Dann gießt man das Reaktionsprodukt auf Eis, wobei der Leukofarbstoff als schmieriger Niederschlag ausfällt. Versuche, das Produkt zu kristallisieren, blieben erfolglos. Man dekantiert, löst den Niederschlag in verdünnter Natronlauge und oxydiert mit der theoretisch nötigen Menge an Bleisuperoxyd. Dabei tritt äußerst intensiver Geruch nach Benzaldehyd auf. Man unterwirft das Reaktionsprodukt der Wasserdampfdestillation, wobei der gebildete Benzaldehyd ausgetrieben wird.

Zur quantitativen Bestimmung des abgespaltenen Benzaldehyds wurde die wässrige Lösung mit Äther extrahiert, getrocknet und der Äther abdestilliert. Der Rückstand wurde in Alkohol aufgenommen und mit einer alkoholischen Lösung von p-Nitrophenylhydrazin und 50 % iger Essigsäure versetzt. Durch Zugabe der dreifachen Menge Wasser wurde das p-Nitrophenylhydrazon in Form von orangeroten Nadelchen vom Schmelzpunkt 192 ° erhalten, leicht löslich in Aceton, löslich in heißem Alkohol und Benzol.

Die Menge an Benzaldehyd beträgt auf das Hydrol berechnet 9—10 %.

Die Aufarbeitung des Farbstoffes geschieht in der gleichen Weise wie bei den anderen Farbstoffen. Er wird als dunkles Pulver erhalten.

Eigenschaften:

Wässrige Lösung grün; Alkoholische Lösung grün.

Absorptionsspektren:

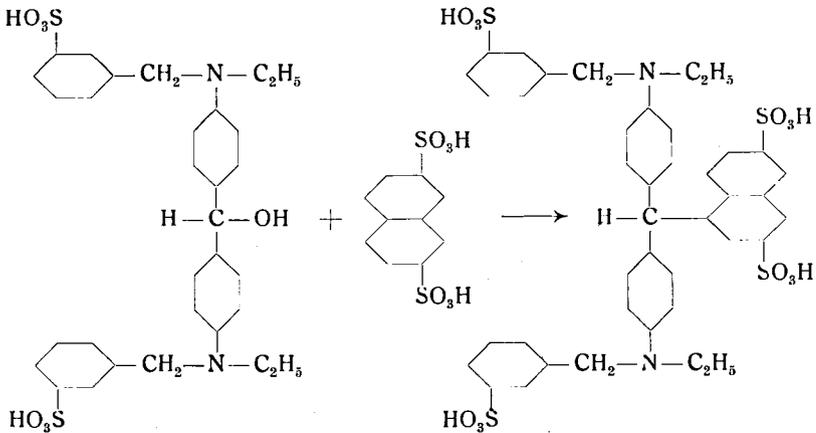
in H₂O λ : 637.3

Ammoniak	Soda	Natronlauge
kalt: unverändert heiß: langsam entfärbt	unverändert langsam entfärbt	langsam entfärbt entfärbt

Die Ausfärbungen zeigen ein gelbstichiges mattes Grün.

Auf die Reindarstellung des Farbstoffes wurde hier in Anbetracht der Abspaltung von Benzaldehyd verzichtet.

**Farbstoff aus Diäthylaminobenzhydrodisulfosäure
und Naphthalin-2,7-disulfosäure**



Die Darstellung erfolgt gleich wie bei dem vorhergehenden Versuch. Beim Gießen auf Eis scheidet sich kein Leukofarbstoff aus. Die saure Lösung wird ebenfalls direkt mit der nötigen Menge Bleisuperoxyd oxydiert.

Der Farbstoff wird in schon bekannter Weise aufgearbeitet und als dunkles Pulver erhalten.

Eigenschaften:

Wässrige Lösung grün; Alkohol unlöslich.

Absorptionsspektren:

in H₂O λ : 639.0

Ammoniak	Soda	Natronlauge
kalt: unverändert heiß: langsam entfärbt	unverändert langsam entfärbt	unverändert entfärbt

Die Ausfärbungen zeigen einen praktisch identischen Farbton mit dem vorgängig erhaltenen Farbstoff.

Zusammenfassung

1. Naphthalingrün V, dargestellt durch Kondensation von Tetraäthyldiaminobenzhydrol und Naphthalin-2,7-disulfosäure ergibt:
 - a) Leukofarbstoff in 85 % iger Ausbeute;
 - b) Farbstoff in 82 % iger Ausbeute.
2. Tetraäthyldiaminobenzhydrol und Naphthalin-2,6-disulfosäure bilden einen praktisch identischen Farbstoff.
Ausbeute ca. 73 %.
3. Tetraäthyldiaminobenzhydrol und Naphthalin-1,6-disulfosäure bilden einen etwas gelbstichigeren Farbstoff.
Ausbeute 30 %.
4. Das im D.R.P. 485 663 Frdl. 16, 831 beschriebene Verfahren zur Herstellung von Naphthalingrün V wurde als richtig befunden und ergibt:
 - a) Hydrolnaphthalindisulfonat mit 80 % Ausbeute;
 - b) Leukofarbstoff mit 90 % Ausbeute;
 - c) Farbstoff mit 95 % Ausbeute.
5. Naphthalin-2,6-disulfosäure bildet mit Hydrol kein abscheidbares Disulfonat; hingegen wird die Bildung des 2,7-Disulfonates in Anwesenheit der 2,6-Säure nicht verhindert.
Ausbeute 75 %.
6. Tetraäthyldiaminobenzhydrol kondensiert mit dem rohen Sulfurationsprodukt des Naphthalins ergibt einen Farbstoff in 92 % iger Ausbeute, der praktisch mit dem Naphthalingrün V identisch ist.
7. Tetramethyldiaminobenzhydrol und Naphthalin-2,7-disulfosäure bilden keinen schwerlöslichen Leukofarbstoff.
Ausbeute an Farbstoff 75 %.
8. Tetramethyldiaminobenzhydrol bildet mit Naphthalin-2,6- und -1,6-disulfosäure Farbstoffe mit 67 % bzw. 32 % Ausbeute.

9. Tetramethyldiaminobenzhydrol und Naphthalin-2,7-disulfosäure bilden kein abscheidbares Hydronaphthalindisulfonat.
10. 4,4'-Tetraäthyldiamino-2,2'-dimethylbenzhydrol bildet weder mit Naphthalin-2,7-disulfosäure noch mit R-Salz einen Farbstoff.
11. Diäthylidibenzylaminobenzhydrol und dessen Disulfosäure bilden mit Naphthalin-2,7-disulfosäure Farbstoffe von mäßiger Schönheit. Es wurde beobachtet, daß bei der Oxydation zum Farbstoff der Benzylrest zu 9—10 % als Benzaldehyd abgespaltet wird.

Curriculum vitae

Ich, Achille Giamara, aus Schuls (Grb.) wurde am 25. November 1919 in Chur geboren. Dasselbst besuchte ich die Primar- und Kantonsschule und erwarb mir im Frühjahr des Jahres 1939 das Maturitätszeugnis; Typus C. Im Herbst desselben Jahres trat ich an die Abteilung für Chemie der Eidgenössischen Technischen Hochschule über, wo ich im Herbst 1943 das Diplom als Ingenieur-Chemiker erhielt. Seitdem bin ich unter der Leitung von Herrn Prof. H. E. Fierz-David tätig, auf dessen Veranlassung ich die vorliegende Arbeit ausführte.