

# Über Amino-aryl-oxaminsäuren

---

Von der  
Eidgenössischen Technischen Hochschule  
in Zürich  
zur Erlangung der  
Würde eines Doktors der technischen Wissenschaften  
genehmigte  
Nr. 557                      Promotionsarbeit

vorgelegt von  
**Cecil A. Curtis**, dipl. Ingenieur-Chemiker  
aus Dollar (Schottland)

Referent:    Herr Prof. Dr. H. E. Fierz  
Korreferent: Herr Prof. Dr. E. Winterstein

---

Weida i. Thür. 1929

Druck von Thomas & Hubert  
Spezialdruckerei für Dissertationen

Leer - Vide - Empty

MEINEN LIEBEN ELTERN

Leer - Vide - Empty

Meinem verehrten Lehrer,

Herrn Prof. Dr. H. E. Fierz-David,

auf dessen Veranlassung und unter dessen Anleitung diese Arbeit entstand, sage ich auch an dieser Stelle meinen aufrichtigen und bleibenden Dank für sein stetes Interesse und seine freundliche Unterstützung.

Leer - Vide - Empty

# Inhalt.

	Seite
<b>Theoretischer Teil</b> . . . . .	9
I. Oxaminsäuren . . . . .	9
Literatur . . . . .	9
Neues Verfahren (Kugelverfahren) . . . . .	20
II. Textilfarbstoffe aus Oxaminsäuren . . . . .	22
Saure Monoazo-, Disazofarbstoffe, Chromierungsfarbstoffe . . . . .	22
Entwicklungsfarbstoffe . . . . .	28
Küpenfarbstoffe (Algolklasse) . . . . .	30
III. Pigmentfarben aus Oxaminsäuren . . . . .	32
Stand der Pigmentfarbenindustrie . . . . .	32
1. Farbton und Konstitution . . . . .	32
2. Die Lichtechtheit . . . . .	48
3. Die Wasserechtheit und -unlöslichkeit . . . . .	50
4. Die Öl- und Spritechtheit . . . . .	51
5. Die Kalkechtheit . . . . .	52
6. Die Hitzebeständigkeit . . . . .	53
7. Deckkraft und Transparenz . . . . .	54
Farblacke . . . . .	55
Pigmentfarbstoffe . . . . .	56
IV. Über Diaryl-Oxamide . . . . .	61
Von Nitranilinen . . . . .	61
Reduktionsversuche . . . . .	64
Aus $\alpha$ -Aminoanthrachinon . . . . .	65
<b>Experimenteller Teil</b> . . . . .	66
1. p-Nitrophenyloxaminsäure (Kugelverfahren) . . . . .	66
2. m-Nitrophenyloxaminsäure . . . . .	66
3. o-Nitrophenyloxaminsäure . . . . .	67
4. o-Chlor-p-nitrophenyloxaminsäure . . . . .	67
5. p-Aminophenyloxaminsäure . . . . .	67
6. m-Aminophenyloxaminsäure . . . . .	68
7. o-Aminophenyloxaminsäure . . . . .	68
8. o-Chlor-p-aminophenyloxaminsäure . . . . .	68
9. Hydrazin der p-Aminophenyloxaminsäure . . . . .	69

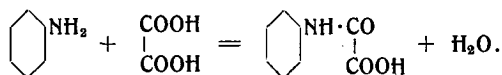
	Seite
10. Pyrazolon der p-Aminophenylloxaminsäure . . . . .	69
11. Saure Monoazofarbstoffe aus Oxaminsäuren . . . . .	70
12. Disazofarbstoffe aus Oxaminsäuren . . . . .	70
13. Polyazofarbstoffe aus Oxaminsäuren . . . . .	70
14. Darstellung von Algorot 5 G und ähnlichen Farbstoffen aus $\alpha$ -Aminoanthrachinon . . . . .	73
15. Verlackung von sauren Farbstoffen . . . . .	75
16. Disazofarbstoffe aus Oxaminsäuren als Pigmentfarbstoffe . . . . .	75
17. 4, 4'-Dinitrooxanilid . . . . .	76
18. 3, 3'-Dinitrooxanilid . . . . .	76
19. 2, 2'-Dinitrooxanilid . . . . .	77
20. 2, 2'-Dichlor-4, 4'-dinitrooxanilid . . . . .	77
21. Reduktion von 4, 4'-Dinitrooxanilid . . . . .	77
22. $\alpha, \alpha'$ -Dianthrachinoyloxamid . . . . .	79



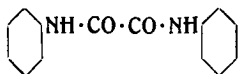
## Theoretischer Teil.

### I. Oxaminsäuren.

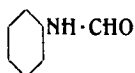
Durch Erhitzen<sup>1</sup> von 20 g Anilin mit 25 g wasserfreier Oxalsäure auf 130—140° erhält man Phenylloxaminsäure, die auch Oxanilsäure genannt wird. Die Reaktion erfolgt nach der Gleichung:



Sie wurde zuerst von Laurent und Gerhard<sup>2</sup> beschrieben, als sie die Beziehungen zwischen zweibasischen Säuren und deren Aniliden untersuchten. Sie berichteten, daß man obige Oxaminsäuren leicht erhält, wenn man 8—10 Minuten erhitzt, wobei sie allerdings auch Nebenprodukte, die für Oxanilid



und Formanilid



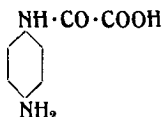
gehalten wurden, beobachteten. Die Forscher stellten schon damals die leichte Verseifbarkeit der Oxanilsäure mit konzentrierter Kalilauge fest.

Die erste Aufgabe vorliegender Arbeit bestand darin, ein Verfahren aufzufinden, nach dem man Oxaminsäuren aromatischer Diamine technisch und billig herstellen kann, um sich einerseits deren leichter Verseifbarkeit bedienen zu können, andererseits um zu untersuchen, ob derartige Basen für sich allein als Diazo-komponenten zur Herstellung von Azofarbstoffen brauchbar sind.

<sup>1</sup> Meyer und Jacobson, Organische Chemie, 2, I, S. 188.

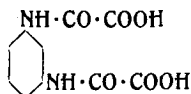
<sup>2</sup> Ann. 68, 15 (1848).

Als Beispiel einer solchen Base sei die p-Aminophenylloxaminsäure angeführt:



(auch Phenylloxaminsäure genannt).

Die Literatur über Oxaminsäuren ist recht bedeutend. Die erste Abhandlung über eine Aminophenylloxaminsäure stammt von O. Klusemann<sup>1</sup>. Er behandelte m-Phenylendiamin in Gegenwart von Alkohol mit Oxalsäure, indem er das Gemenge 5—6 Stunden sieden ließ und erhielt einen schwammigen, weißen Körper, der sich durch kaltes Wasser in zwei Bestandteile scheiden ließ. Der leicht lösliche Anteil erwies sich als das oxalsaure Salz des Phenylendiamins, der schwer lösliche als die Monooxaminsäure. Da auch die Bildung eines doppelt substituierten Produktes der Formel



erwartet werden konnte, stellte Klusemann durch Elementaranalyse fest, daß nur die Aminophenylloxaminsäure entstanden war. Er beschreibt sie als schwach rot gefärbte Nadeln, leicht löslich in Alkalien. Die Ausbeute könne durch allmähliches Eintragen einer Lösung von Phenylendiamin in eine siedende Oxalsäurelösung erhöht werden.

H. Klinger<sup>2</sup> stellte den Äthylester der Oxanilsäure aus Oxalsäurediäthylester und Anilin dar, wobei sich aber auch Oxanilid bildete, obwohl die Temperatur nicht über 120° stieg.

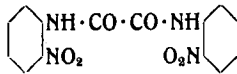
Das o-Nitroderivat der Phenylloxaminsäure wurde zuerst von v. Herff<sup>3</sup> dargestellt und zwar durch 12stündiges Schmelzen von o-Nitranilin mit dem dreifachen Gewicht an wasserfreier Oxalsäure bei 120—140°. Durch Auslaugen der Schmelze, erst mit

<sup>1</sup> Ber. 7, 1261 (1874).

<sup>2</sup> Ann. 184, 261 (1877).

<sup>3</sup> Ann. 209, 367 (1881).

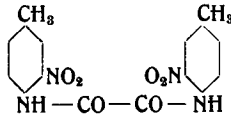
Alkohol und dann Eisessig, isolierte v. Herff aus ersterem o-Nitrophenyloxaminsäure, aus dem zweiten Lösungsmittel angeblich den Äthylester desselben und o-Dinitrooxanilid,



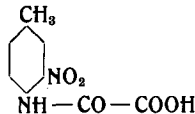
von ihm Oxorthonitrilid genannt. Die uns besonders interessierende o-Nitrophenyloxaminsäure soll in Form von braunrötlich gefärbten, trocken silberglänzenden Nadeln kristallisieren, in Alkohol und Aceton sehr schwer, in Chloroform kaum löslich sein. In Äther, Benzol und Schwefelkohlenstoff sei sie unlöslich, leicht löslich hingegen in Wasser, Eisessig und alkalischen Lösungen. Die Kristalle enthalten 2 Moleküle Kristallwasser.

Analog schmolz O.Hinsberg<sup>1</sup> Oxalsäure und m-Nitro-p-toluidin zusammen. Bei 110—130° entstanden zwei Verbindungen:

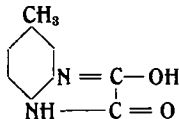
Nitrooxalyltoluidid:



und Nitrooxalyltoluidsäure (Nitrotolyloxaminsäure):



Durch Kochen letzterer mit Alkohol entsteht leicht der Ester, wodurch die Vermutung v. Herffs, aus dem entsprechenden Anilinderivat beim Auslaugen mit Alkohol den Äther darzustellen, möglich erscheint. Hinsberg reduzierte die Nitrotolyloxaminsäure mit Zink und Eisessig und erhielt eine wasserärmere Verbindung, der er die Formel



zuschreibt.

<sup>1</sup> Ber. 15, 2690ff.

P. Gries<sup>1</sup> stellte durch Erhitzen von Oxalsäure mit wäßrigem salzsaurem p-Phenylendiamin die p-Aminophenylloxaminsäure her. Nähere Angaben machte er keine.

Eine gründlichere Behandlung der Nitro- und Aminooxaminsäuren erfolgte erst durch O. Aschan<sup>2</sup>. Derselbe nitrierte Oxanilsäure mit der vierfachen Menge rauchender Salpetersäure und erhielt die p-Nitrophenylloxaminsäure. Diese schmilzt bei 210°, ihr Ammonsalz ist leicht löslich in Alkohol. Bei der Reduktion erhielt Aschan nicht die gewünschte p-Aminophenylloxaminsäure, sondern p-Phenylendiamin. Die Nitrierung ergab noch Spuren einer anderen Säure, die bei 112° schmolz und von der Aschan annahm, daß es die o-Nitrophenylloxaminsäure sei. Da er sie nicht durch Nitrierung in größerer Menge erhalten konnte, versuchte er ihre Darstellung aus o-Nitranilin und Oxalsäure. Er verwendete die 1½fache Menge wasserfreier Oxalsäure und schmolz bei 130—140°. Die erhaltene Säure schmolz bei 112°, sie ist leicht löslich in heißem, schlecht in kaltem Wasser und Äther, leicht löslich in Alkohol und Eisessig. Die Eigenschaften der Säure, auch der Schmelzpunkt, stimmen mit denjenigen des angeblichen Esters dieser Säure, den v. Herff erwähnt, überein. Da die Ausdrucksweise v. Herffs, im Gegensatz zu derjenigen Aschans, sehr unklar ist, kann man wohl annehmen, daß Aschan recht hat, und daß v. Herff ein Gemisch von Nitranilin und Nitroxaminsäure erhielt. Durch Reduktion mit Zinn und konz. Salzsäure erhielt Aschan ein wasserärmeres Produkt, das er sich analog demjenigen von Hinsberg konstituiert dachte.

In einer weiteren Arbeit verbesserte Aschan<sup>3</sup> die Ausbeute an Oxanilsäure. Während die Ausbeute beim Schmelzen von Anilin und überschüssiger Oxalsäure nur 15—20% betrug, vermochte Aschan durch Anwendung eines nur kleinen Überschusses von Oxalsäure bei 130—140° eine Ausbeute von 73% zu erreichen. Die Reaktion dauert nur eine Stunde. Die Schmelze wurde in Wasser heiß gelöst. Beim Erkalten scheidet sich das Anilinsalz der Oxanilsäure aus, das mit verdünnter Schwefel-

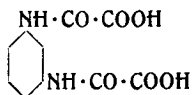
<sup>1</sup> Ber. 18, 2409 (Fußnote) (1885).

<sup>2</sup> Ber. 18, 2936 ff. (1885).

<sup>3</sup> Ber. 21 c, 288 (1888); 23, 1820 (1890).

säure in die freie Oxanilsäure umgewandelt werden kann. Die früher vorgenommene Isolierung der Oxanilsäure über das Calciumsalz soll zu Einbußen an Ausbeute geführt haben, da es für oxanilsaure Salze charakteristisch ist, daß sie sich schwer mit Mineralsäuren umsetzen.

Schiff und Ostrogovich<sup>1</sup> wiederholten den Versuch Klusemanns und untersuchten die erhaltene *m*-Aminophenyloxaminsäure näher. Sie fanden einen Schmelzpunkt von 225° (unter Zersetzung) und stellten außerdem fest, daß die Aminosäure mit Salzsäure ein Chlorhydrat bildet, das sich oberhalb 300° zersetzt. Sie erhielten auch die *m*-Phenylendioxamsäure:



als sie Acetyl-*m*-phenyldiamin mit Oxaläther erhitzen, um es zu reinigen. Die Säure kristallisiert in Form von gelblich gefärbten Kristallwarzen und schmilzt gegen 240° unter Zersetzung.

In der Patentliteratur erscheint die Herstellung von Oxaminsäuren nur einmal<sup>2</sup> in einem Patent von Bayer. Es betrifft die Oxaminsäuren der Benzidinreihe; danach werden z. B. 1 Mol Benzidin und 3 Mole Oxalsäure in 3000 Teilen Wasser gelöst und am Rückfluß gekocht. Das zuerst gebildete oxalsäure Benzidin verwandelt sich allmählich in Aminodiphenyloxaminsäure, ohne daß Lösung eintritt. Der Endpunkt der Reaktion wird daran erkannt, daß sich eine Probe in ammoniakalischem Wasser beim Erwärmen auf 70—80° vollkommen auflöst. Nach beendeter Reaktion wird abfiltriert und mit Wasser gewaschen. Beim Toluidin ist es notwendig bei 170—180°, also unter Druck, zu arbeiten. Bedeutung hat das Patent nicht erlangt, da sich sekundäre Disazofarbstoffe auf Benzidin mit zwei verschiedenen Kupplungskomponenten durch aufeinanderfolgendes Diazotieren und Kuppeln je einer Aminogruppe herstellen lassen, ein Schutz der einen Aminogruppe wie bei Phenyldiaminen daher nicht notwendig ist.

<sup>1</sup> Ann. 293, 385 (1896).

<sup>2</sup> D.R.P. 95060 (By), Friedländer IV, S. 71 (1896).

R. Meyer und W. Sundmacher<sup>1</sup> stellten m-Oxyphenyloxaminsäure her durch Kochen von m-Aminophenol mit Oxalester und Verseifen des entstehenden Äthylesters der m-Oxyphenyloxaminsäure. Die freie Säure bildet farblose Kristalle, welche bei 215° schmelzen. Sie ist in Alkohol, Holzgeist, Aceton leicht, in Benzol und Toluol wenig löslich.

G. Koller<sup>2</sup> arbeitete die von P. Gries skizzierte Methode zur Herstellung von p-Aminophenyloxaminsäure aus, jedoch ohne Anwendung des salzsauren Salzes der Base. Er trug p-Phenylen-diamin in die heiße wäßrige Lösung der vierfachen Menge kristallisierter Oxalsäure ein und kochte dann mehrere Stunden unter Rückfluß. Beim Erkalten erstarrte die ganze Masse. Sie wurde in Soda gelöst und mit verdünnter Schwefelsäure wieder ausgefällt. Aus Wasser und Alkohol umkristallisiert, stellt das Produkt farblose Nadeln dar, die sich bei 250° zu schwärzen beginnen und bei 280° noch nicht schmelzen. Die Säure ist in Wasser und Alkohol schwer, in Alkalien leicht löslich. Durch Kochen mit Bariumkarbonat läßt sie sich in das Bariumsalz überführen, das aus Wasser umkristallisiert werden kann.

Die Darstellung einer Oxaminsäure des Anthrachinons nahm E. Nöltling<sup>3</sup> vor, um 1,4-Diaminoanthrachinon herzustellen. Er erhitzte  $\alpha$ -Aminoanthrachinon mit der fünffachen Menge Oxalsäure 2 Tage lang auf 150—160°. Er reinigte das Produkt durch Auskochen mit Wasser, Filtrieren und Waschen mit Äther und Alkohol. Smp. 226°.

Die Herstellung von gefärbten Kondensationsprodukten aus p-Aminophenyloxaminsäure und Aldehyden beschreibt R. Schlögl<sup>4</sup>. Die Produkte sind aber leicht zersetzlich und zerfallen schon beim Kochen mit Wasser in die Ausgangsstoffe. — Zur Herstellung N-substituierter Isatine ging R. Stollé<sup>5</sup> von Oxaminsäurechloriden aus, die sich mit Aluminiumchlorid

<sup>1</sup> Ber. 32, 2117 (1899).

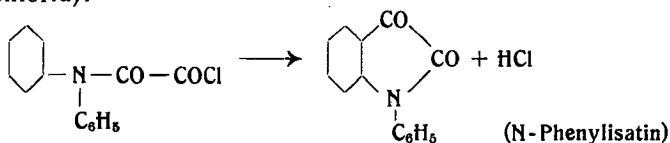
<sup>2</sup> Ber. 36, 413 (1903); C. 1903, 630.

<sup>3</sup> Ber. 39, 642 (1906).

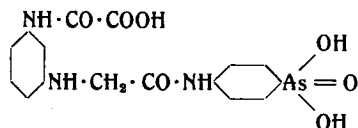
<sup>4</sup> C. 1913, 1478.

<sup>5</sup> Ber. 46, 3915 (1913).

zu den entsprechenden Isatinen kondensieren lassen. Zum Beispiel Diphenyloxaminsäurechlorid (aus Diphenylamin und Oxalylchlorid):

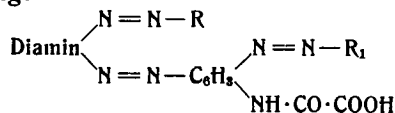


Eine Veränderung des Verfahrens von Koller zur Herstellung von p-Aminophenyloxaminsäure geben A. Jacobs und M. Heidelberg<sup>1</sup> an, indem sie das Reaktionsgemisch in viel Wasser aufnehmen, mit NaOH alkalisch machen, mit CaCl<sub>2</sub> versetzen, filtrieren und die Säure mit HCl ausfällen. In einer späteren Abhandlung<sup>2</sup> wurden von diesen beiden Forschern arsenhaltige Derivate von Oxaminsäuren zu therapeutischen Zwecken hergestellt, z. B. m-Oxaminophenylglycyl-p-arsanilsäure:



In neuerer Zeit ist noch ein Patent<sup>3</sup> erschienen, in dem ein Verfahren zur Herstellung von Oxaminsäurechloriden aus Oxalylchlorid und salzsauren Salzen von aromatischen Aminen geschützt wird.

Trotzdem kein technisches Verfahren bekannt ist, um einheitliche Oxaminsäuren von Phenylendiaminen herzustellen, bestehen eine Reihe von Patenten zur Darstellung von Farbstoffen, welche diese Zwischenprodukte enthalten. Im D.R.P. 86791<sup>4</sup> schützte das Farbwerk Friedrichsfeld Polyazofarbstoffe der Zusammensetzung:



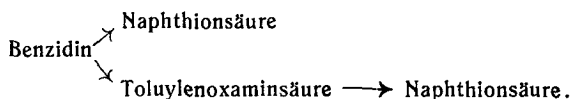
<sup>1</sup> C. 1918, 21.

<sup>2</sup> C. 1920, I, 616.

<sup>3</sup> D.R.P. 463140 (1925).

<sup>4</sup> Friedländer IV, 961.

Als Diamin werden Benzidin, Tolidin oder Dianisidin angegeben. Die eine Aminogruppe wird mit einer Amino- oder Phenolsulfosäure gekuppelt, die andere mit Phenyl- bzw. Toluylnoxaminsäure, deren freie  $\text{NH}_2$ -Gruppe mit einem Amin oder Phenol kombiniert wird. Man erhält rote bis blauschwarze Farbstoffe, die auf ungebeizte Baumwolle direkt ziehen. Die gleiche Firma dehnte im D.R.P. 86 792<sup>1</sup> ihre Ansprüche in der Weise aus, das die im vorhergehenden Patent beschriebenen Farbstoffe mit verdünnten Säuren verseift werden, wodurch neue Farbstoffe entstehen, die bei guter Wasch- und Lichtechtheit bessere Säure- und Alkaliechtheit aufweisen sollen. Die beiden ersteren Eigenschaften werden durch nachträgliches Entwickeln, d. h. Diazotieren, der durch die Verseifung frei gewordenen Aminogruppe und Kuppeln mit einer weiteren Komponente noch verbessert. Beispiel:



Die Oxalylgruppe wird abgespalten, und die frei werdende Aminogruppe gegebenenfalls weiter gekuppelt. — Durch Anwendung nitrierter Diamine (Benzidin, Tolidin, Dianisidin) gelangte Friedrichsfeld zu blauschwarzen bis grauen Farbstoffen, namentlich bei Entwicklung der Endprodukte mit  $\beta$ -Naphthol. Diese im D.R.P. 94 635<sup>2</sup> festgelegte Neuerung wurde noch dahin ergänzt, daß man das Diamin zunächst mit der Aminoaryloxaminsäure kuppelte und dann in einer Operation die Diazotierung der beiden freien Aminogruppen (eine am Diamin, die andere an der Oxaminsäure), sowie die Kupplung gleichzeitig vornahm. Eine versagte Anmeldung (F 7758) betrifft die Verwendung von Sulfosäuren des jeweiligen Diamins, eine zurückgezogene Anmeldung (F 8510) die Herstellung eines Farbstoffes aus m-Nitro-p-toluylnoxaminsäure und 1,4-Naphtholsulfosäure. Im D.R.P. 99 126<sup>3</sup> werden die zur Entwicklung der obigen Farbstoffe besonders geeigneten Komponenten aufgezählt.

<sup>1</sup> Friedländer IV, 958.

<sup>2</sup> Friedländer IV, 965.

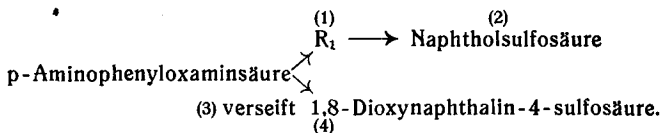
<sup>3</sup> Friedländer V, 594.



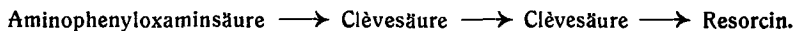
Die Firma Friedr. Bayer brachte ähnliche Farbstoffe auf den Markt, z. B. im D.R.P. 247 308<sup>1</sup>, die aber kein Diamin enthalten, sondern durch folgendes Schema dargestellt werden:



Nach Fertigstellung des Farbstoffes wird die Oxalgruppe abgespalten, so daß man auf der Faser entwickelbare Farbstoffe erhält, die laut Patent violett bis blaue Nuancen aufweisen und von guter Wasch- und Lichtechtheit sind. Sie lassen sich ferner mit Hydrosulfit gut weiß ätzen. Gleiche Eigenschaften, bei klaren, blauen Nuancen, sollen die Farbstoffe des D.R.P. 268 488 (By)<sup>2</sup> aufweisen. Das Schema derselben ist:



Die eingeklammerten Zahlen zeigen die Reihenfolge der Operationen an. Der fertige Farbstoff läßt sich mit p-Nitrodiazobenzol nachbehandeln, wodurch er waschecht wird. Er eignet sich gut für Hydrosulfitätze. — Farbstoffe vom Typus des Benzolichtblau werden im D.R.P. 287 072 (By)<sup>3</sup> geschützt. Sie bestehen aus:



Zum Schluß wird die Oxaminsäure verseift und mit  $\beta$ -Naphthol entwickelt. In den früheren Patenten 116348 und 121421 wurden Farbstoffe beschrieben, die als Endkomponente J-Säure haben. Resorcin bietet den Vorteil, daß die Farbstoffe auf der Faser mit Formaldehyd nachbehandelt werden können, wodurch sie waschecht werden.

Aus obigen Patenten geht hervor, daß technisch billig zugängliche, einheitliche Oxaminsäuren wertvolle Produkte sind. Es trifft dies namentlich für die Entwicklungsfarbstoffe zu, da acetylierte Derivate sich nur schlecht verseifen lassen.

<sup>1</sup> Friedländer X, 883.

<sup>2</sup> C. 1914, 316.

<sup>3</sup> Friedländer XII, 359.

Auf Grund der vorhandenen Literatur wurden zunächst die Versuche

### 1. in wäßriger Lösung

von G. Koller (siehe Seite 14) wiederholt und zu verbessern gesucht. Bei Anwendung der von ihm angegebenen Mengenverhältnisse, 1 g Mol Phenylendiamin auf ca. 3,5 g Mole Oxalsäure, ergab sich eine Ausbeute von 60 %. Das notwendige Wasservolumen betrug am Ende der Reaktion  $2\frac{1}{2}$  Liter, das Anfangsvolumen 500 ccm, in welchem sich die Oxalsäure gerade löste. Nachdem das Phenylendiamin eingestreut, und die zur Ermöglichung des Rührens notwendige Wassermenge zugefügt worden war, wurde noch  $2\frac{1}{2}$  Stunden am Rückflußkühler gekocht. Es wurde hiernach versucht durch Eingießen einer Lösung von 1 Mol Phenylendiamin in 300 ccm  $H_2O$  in eine Lösung von 2 Mol Oxalsäure in 250 ccm  $H_2O$  zu einem besseren Resultat zu gelangen. Nach zweistündigem Kochen konnte eine Ausbeute von 70 % erzielt werden. Noch besser war das Resultat, als man 1 Mol Oxalsäure, in 250 ccm  $H_2O$  gelöst, bei  $75^\circ$  mit  $\frac{1}{2}$  Mol p-Phenylendiamin, welches frisch destilliert worden war, versetzte und dann 2 Stunden am Rückflußkühler erhitze. Die Ausbeute betrug 90 % eines Produktes, das sich aber bei der Titrierung mit Nitrit nur als 60 % ig erwies. Auch durch Umkristallisieren aus Wasser und Reinigung mit Tierkohle wies diese Oxaminsäure keinen höheren Reinheitsgrad auf, obwohl sie rein weiß (Nädelchen) war, und wie in der Literatur angegeben (siehe Seite 14) bis  $300^\circ$  nicht schmolz. Der einzige Unterschied war der, daß es sich bei  $260^\circ$  nur bräunte anstatt sich zu schwärzen. Das Produkt wurde in ammoniakalischer Lösung mit  $CaCl_2$  gefällt, das Filtrat im Vakuum konzentriert und angesäuert. Hierbei fiel keine Oxaminsäure aus. Der Brei wurde filtriert und ammoniakalisch gemacht. Dabei schied sich ein schlammiges Produkt ab, das in konz. Salzsäure löslich war! Diese Reaktion deutet auf Ca-Oxalat; die Oxaminsäure ist also jedenfalls mit oxalsaurem Salz von p-Phenylendiamin verunreinigt. Ein Chlorhydrat, wie das von Schiff und Ostrogovich bei der m-Aminophenyl-oxaminsäure (siehe Seite 13) beobachtete, liegt auch nicht vor, denn das Produkt enthält kein Chlorion.

Hierauf wurde versucht, ob

2. in einem anderen Lösungsmittel als Wasser ein besseres Resultat zu erzielen sei. Es wurde  $\frac{1}{10}$  Mol Oxalsäure in zirka die zehnfache Menge heißen Xylols eingetragen und dann  $\frac{1}{10}$  Mol p-Phenylendiamin zugegeben. Die Reaktionstemperatur betrug 130—140°. Das Xylol wurde abdestilliert, der Rückstand in verdünntem Ammoniak gelöst und dann stark sauer gemacht. Es schied sich jedoch keine Oxaminsäure aus<sup>1</sup>.

Da die Anwendung organischer Lösungsmittel, deren Siedepunkt bei der richtigen Reaktionstemperatur (130—140°) liegt<sup>2</sup>, keinen Erfolg versprach, wurden Versuche

### 3. ohne Lösungsmittel

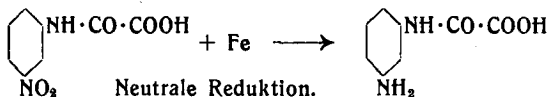
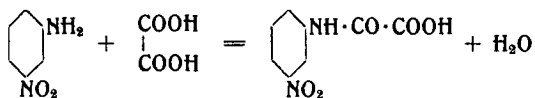
angestellt. Hierbei ging man zunächst auch vom Phenylendiamin aus.  $\frac{1}{4}$  Mol Oxalsäure und  $\frac{1}{4}$  Mol p-Phenylendiamin wurden pulverisiert und gut gemischt, 3 Stunden auf 100° und eine Stunde auf 130—140° erhitzt. Das erhaltene Produkt löste sich zwar in verdünntem Ammoniak, konnte aber mit Säure nicht ausgefällt werden. Bei Wiederholung des Versuches bei 160—180° wurde eine dunkelgraue, in Soda unlösliche, in Salzsäure lösliche Substanz erhalten.

Aufbauend auf den Versuchen von Herffs (siehe Seite 10) und Aschans (siehe Seite 12) wurde ein Verfahren ausgearbeitet, das von

### 4. Nitranilinen

ausgeht und in quantitativer Ausbeute Nitrophenyloxaminsäuren liefert, die durch Reduktion mit Eisen wiederum quantitativ in die entsprechenden Aminophenyloxaminsäuren überführt werden können,

z. B.:

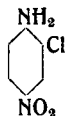


Neutrale Reduktion.

<sup>1</sup> Das oxalsäure p-Phenylendiamin scheint vom verdünnten Ammoniak nicht zersetzt zu werden.

<sup>2</sup> Über den Verlauf der Reaktion in Nitrobenzol siehe im Abschnitt über Diaryloxamide, Seite 64.

Die Kondensation kann in einem eisernen Kessel, der mit Rührwerk versehen ist, vorgenommen werden. Zur besseren Durchmischung und um die Reaktionsprodukte in pulverförmigem Zustand zu erhalten, werden Stahlkugeln in den Apparat hinein gegeben. Das Reaktionsgefäß ist von außen mit einem Ölbad geheizt. Je nach der herzustellenden Oxaminsäure kann die Kondensation 12—48 Stunden dauern. Man muß die  $2\frac{1}{2}$ —5 fache theoretische Menge wasserfreie Oxalsäure anwenden, deren Überschuß aber regeneriert werden kann. Das sich bei der Reaktion bildende Wasser wird abgesaugt. Bei richtigem Arbeiten bleibt die Reaktionsmasse die ganze Zeit pulverförmig. Die erhaltenen Nitrophenyloxaminsäuren, die noch mit Oxalsäure verunreinigt sind, stellen hellgelbe oder hellgraue Pulver dar. Das Ende der Reaktion erkennt man an der Schwerlöslichkeit der entstandenen Oxaminsäure in warmem Wasser. Das sich zuerst bildende oxal-saure Salz des Nitranilins ist leicht löslich in Wasser. — Obwohl die Versuche von Aschan (Seite 12) und Nölting (Seite 14) sowie diejenigen zur Darstellung von Oxanilsäure (Seite 9) gezeigt haben, daß man durch Schmelzen von Aminen bzw. Nitraminen mit Oxalsäure Oxaminsäuren erhalten kann, so wurden doch meistens noch Oxamide gebildet, außerdem verlief der Vorgang in der Schmelze nie quantitativ. Es war daher nicht zu erwarten, daß diese Reaktion bei Nitranilinen so glatt verlaufen werde und noch erstaunlicher, daß ein Versuch mit 2-Chlor-4-nitranilin

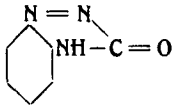


mit einem ebenso guten Resultat verlief. Nachdem die Nitrophenyloxaminsäuren durch Auswaschen mit kaltem Wasser von der unveränderten Oxalsäure befreit sind, zeigen sie schon fast die Schmelzpunkte der reinen Produkte. Sie können dann ohne weiteres reduziert werden.

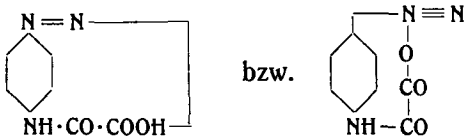
Die Reduktion dauert etwa eine Stunde. Es wurde gefunden, daß man zur Trennung vom gelösten Eisen die reduzierten Oxaminsäuren zweckmäßig erst in das schwer lösliche Ca-Salz durch Zusatz der äquivalenten Menge Kreide überführt, und dann erst

das Eisen mit Soda gänzlich ausfällt. Selbst dann kommt es vor, daß sich das Eisensalz der Oxaminsäure nicht gänzlich in das Natronsalz umwandelt, wodurch Verluste entstehen. Durch Ansäuern der Filtrate vom Eisenschlamm fallen die reinen Aminophenylloxaminsäuren aus. Überschuß von Säure ist zu vermeiden, sonst geht die Oxaminsäure in Form des Chlorhydrates wieder in Lösung und läßt sich dann nur schwer wieder ausfällen, eine Folge der amphoteren Eigenschaften der Aminophenylloxaminsäuren. Die ausgefällten Säuren lassen sich leicht filtrieren.

Die p-Aminophenylloxaminsäure ist grob kristallin, die Metasäure fällt voluminös aus. Alle sind fast reinweiß, die Titrierung der getrockneten Produkte mit Nitrit ergibt nahezu 100%ige Reinheit. Die o-Aminophenylloxaminsäure läßt sich zwar diazotieren, kann aber nicht zum Kuppeln gebracht werden. Vermutlich bildet sich das innere Anhydrid:



Das m-Produkt bildet ein schwerlösliches Chlorhydrat. Zur gründlichen Diazotierung ist es daher erforderlich das indirekte Verfahren anzuwenden, indem man die Oxaminsäure zuerst in 10%iger Soda neutral löst, die berechnete Menge Nitrit zusetzt und dann mit der notwendigen Menge Salzsäure kongosauer macht. Das p-Derivat läßt sich glatt direkt diazotieren, auch wenn es in o-Stellung zur Oxamingruppe ein Cl-Atom enthält. — Wie bei der Sulfanilsäure bilden die Diazoprodukte der Aminophenylloxaminsäuren innere Salze,



so daß man beim Diazotieren nur  $1\frac{1}{2}$  Mol HCl auf 1 Mol Oxaminsäure benötigt.

Wie Sulfanilsäure läßt sich die p-Aminophenylloxaminsäure durch Reduktion in ihr Hydrazin überführen. Letzteres kann

dann mit Acetessigester in das Pyrazolon umgewandelt werden.

Zur spektroskopischen Identifizierung von Oxaminsäuren seien die Absorptionsbanden der R-Salzkombinationen angeführt:

m-Aminophenylloxaminsäure	→ R-Salz:	$\lambda(\text{H}_2\text{O}) = 521, 488,5$	$\lambda(\text{H}_2\text{SO}_4) = 534,5, 500,5$
p-Aminophenylloxaminsäure	→ R-Salz:	$\lambda(\text{H}_2\text{O}) = 539, 501$	$\lambda(\text{H}_2\text{SO}_4) = 551, 517,5$
o-Chlor-p-aminophenylloxaminsäure	→ R-Salz:	$\lambda(\text{H}_2\text{O}) = 522, 490$	$\lambda(\text{H}_2\text{SO}_4) = 560,5, 531, 492,5$

## II. Textilfarbstoffe aus Oxaminsäuren.

Die Verwendung von Oxaminsäuren zur Herstellung von Monoazofarbstoffen ist nirgends in der Literatur erwähnt. Es wurde daher eine Serie solcher Farbstoffe hergestellt und auf Echtheit geprüft. Da die p-Aminophenylloxaminsäure zu Polyazofarbstoffen angewandt und demnach auch technisch hergestellt wird, wurden hauptsächlich Derivate der m-Aminosäure untersucht und nur vergleichsweise einige Farbstoffe aus der p-Amino- und der o-Chlor-p-aminosäure.

C=O-Gruppen treten in vielen Farbstoffkomplexen als Chromophor auf. An sich ist die Carbonylgruppe aber von Kauffmann<sup>1</sup> als unselbständiges Chromophor bezeichnet worden, das nur in Verbindung mit anderen chromophoren Gruppen farberzeugend wirkt. Sind zwei C=O-Gruppen benachbart, so tritt gewöhnlich Farbigkeit ein. Die Oxaminsäuren sind aber farblos, was theoretisch seine Erklärung darin findet, daß die Lagerung zu wenig dicht ist<sup>2</sup>. Aus anderen Gründen ist sogar eine aufhellende Wirkung durch die C=O-Gruppen für den Fall der Oxaminsäuren zu erwarten. Die Oxalylgruppe ist an eine NH<sub>2</sub>-Gruppe angegliedert, die an sich ein Auxochrom ist. Wäre Phenylendiamin ein sichtbar

<sup>1</sup> Ber. 40, 2341.

<sup>2</sup> Vgl. Henrich, Theorien der organischen Chemie, 1921, S. 371.

gefärbter Körper, dann müßte nach Kauffmann durch Ersatz der Wasserstoffatome der  $\text{NH}_2$ -Gruppe durch Acyl eine Schwächung der Farbe eintreten. So z. B. ist das Verhältnis der auxochromen Wirkung von  $\text{NH}_2$  :  $\text{NHCOCH}_3$  wie 3,821 : 1,949. Nach H. Staudinger und N. Kon<sup>1</sup> tritt eine vertiefende Wirkung zwischen einem Auxochrom und der Carbonylgruppe nur dann ein, wenn sie unter Vermittlung eines Benzolkerns aneinander gebunden sind. Aus obigen Gründen war eine starke Farbwirkung bei Azokombinationen mit Aminophenylloxaminsäuren nicht zu erwarten, um so mehr als die o-substituierte Säure sich nicht kuppeln läßt und gerade diese Substitution, z. B. bei den Nitranilinen, die wertvollsten Produkte liefert.

In Tabelle I sind die Resultate von 30 Kupplungen zusammengestellt. Es zeigt sich, daß eine Reihe von Kombinationen gute Lichtechtheit aufweisen. Am echtsten ist diejenige mit 1,3-Naphtholsulfosäure (Nr. 9). Die anderen Naphtholmonosulfosäuren sind auch ziemlich lichtecht, doch sind die damit zu erreichenden Farbtöne (orange bis ziegelrot) nicht sehr wertvoll. J-Säure und  $\gamma$ -Säure geben unschöne Farbtöne, hingegen wurden mit Acetyl-H-Säure und Chromotropsäure bei guter Lichtechtheit schöne, leuchtende Rotnuancen erzielt (Nr. 18 und 22). Beim Vergleich der m- und p-Kombinationen ergibt sich zwar bei letzteren eine kleine Farbvertiefung (namentlich wenn noch Cl vorhanden ist), aber eine wesentliche Verbesserung der Lichtechtheit tritt nicht ein. Eine Kupplung mit einem Pyrazolonderivat (Nr. 30) ergab ein schönes Gelb, welches aber ungenügend lichtecht ist. Bei der Ausfärbung zeigte es sich, daß die Oxamingruppe allein keine genügende Löslichkeit hervorruft. Die Monoazofarbstoffe mit  $\alpha$ - und  $\beta$ -Naphthol (namentlich letztere) sind sehr schwer löslich. Der  $\beta$ -Naphtholfarbstoff zieht momentan und vollständig aus Suspension mit Türkischrotöl auf Acetatseide. Die Farbstoffe aus m-Aminophenylloxaminsäure mit  $\varepsilon$ -Säure, H-Säure,  $\gamma$ -Säure (alkalisch), S-Säure, Chromotropsäure und diejenigen aus o-Chlor-p-aminophenylloxaminsäure mit  $\beta$ -Naphthol, R-Salz, Phenyl-H-Säure,  $\gamma$ -Säure und zweimal Salicylsäure egalisieren schlecht. Es zeigte sich außerdem,

<sup>1</sup> Ann. 384, 45 (1911).

Tabelle I.  
Monoazofarbstoffe.

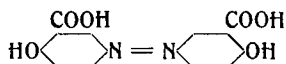
Nr.	1. Komponente	2. Komponente	Farbe	Bemerkungen
1	m-Aminophenyl-oxaminsäure	Salicylsäure	crème	schwer löslich
2	do.	$\alpha$ -Naphthol	hellbraun	etwas verändert am Licht
3	do.	$\beta$ -Naphthol	—	unlöslich
4	do.	2, 6-Naphtholsulfosäure (Schäffersäure)	orange	wenig ablassend
5	do.	2, 3, 6-Naphtholdisulfosäure (R-Säure)	orange-rot	wenig ablassend
6	do.	2, 6, 8-Naphtholdisulfosäure (G-Säure)	gelblich-orange	am Licht kaum verändert
7	do.	1, 3, 8-Naphtholdisulfosäure (e-Säure)	schwach rötlich orange	schließt etwas ab, schlecht bügel-echt
8	do.	1, 4-Naphtholsulfosäure (Neville-Winther-Säure)	rötlich orange	wenig dunkelnd am Licht, schlecht bügelecht
9	do.	1, 3-Naphtholsulfosäure	helles, leuchtendes Orange	gut lichtecht
10	do.	2, 6, 8-Aminonaphtholsulfosäure ( $\gamma$ -Säure), alkalische Kupplung	rotstichig braun	kaum dunkelnd am Licht
11	do.	2, 6, 8-Aminonaphtholsulfosäure ( $\gamma$ -Säure), saure Kupplung	orange-braun	kaum verändert am Licht
12	do.	Acetyl- $\gamma$ -Säure	ziegelrot	stumpft ab am Licht, aber nur wenig
13	do.	2, 5, 7-Aminonaphtholsulfosäure (J-Säure), alkalisch	orange	wird hellbraun am Licht
14	do.	2, 5, 7-Aminonaphtholsulfosäure (J-Säure), sauer	bräunlich orange	wird braun bei Belichtung; nicht echter als 13



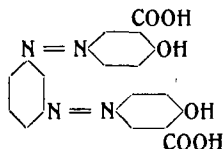
15	do.	Benzoyl-J-Säure	fleischfarbig	bläuft ab am Licht; Benzoyl-J-Säure unrein
16	do.	Phenyl-J-Säure	braunstichig orange	wird ganz braun am Licht
17	do.	1, 8, 3, 6-Aminonaphtholdisulfosäure (H-Säure), alkalisch	bläulich rot	wird fast violett am Licht
18	do.	Acetyl-H-Säure	leuchtend bläulich, hellrot	ziemlich echt am Licht
19	do.	1, 5, 7-Aminonaphtholsulfosäure (M-Säure)	bordeaux	dunkelt nach am Licht
20	do.	1, 8, 2, 4-Aminonaphtholdisulfosäure (SS-Säure)	weinrot	dunkelt am Licht
21	do.	1, 8, 4-Aminonaphtholsulfosäure (S-Säure)	hell bordeaux	wird am Licht blaustichig und schießt ab
22	do.	1, 8, 3, 6-Dioxynaphtholdisulfosäure (Chromotropsäure)	hellrot	ziemlich gut lichteicht; zieht unegal
23	do.	1-Amino-2-äthoxy-6-sulfosäure (Äthoxy-Clève-Säure)	rotbraun	gänzlich bügelunecht, wird braun am Licht
24	o-Chlor-p-amino-phenyloxamin-säure	$\beta$ -Naphthol	orange	unlöslich; zieht auf Acetatsäure; zieht mit Türkschrotöl auf Wolle; sehr lichteunecht (Wolle); schlecht bügelecht
25	do.	H-Säure	violett	dunkelt stark am Licht
26	do.	Phenyl-H-Säure	röttlich violett	schlecht bügelecht, wird stark blaustichig am Licht
27	do.	R-Salz	scharlach	stumpft stark ab am Licht
28	do.	$\gamma$ -Säure	rotbraun, violettstichig	zieht sehr unegal, wird dunkelbraun am Licht
29	do.	Salicylsäure	—	schwer löslich
30	do.	1-p-Chlor-m-sulfophenyl-3-methylpyrazolon	gelb	schießt ab am Licht.

daß eine Reihe von Farbstoffen nicht bügelecht sind, z. B. diejenigen aus *m*-Aminophenylloxaminsäure mit Nevile-Winther-Säure,  $\epsilon$ -Säure, Äthoxy-Clève-Säure (letztere in besonders hohem Maße) und diejenige aus *o*-Chlor-*p*-aminophenylloxaminsäure mit  $\beta$ -Naphthol und Phenyl-H-Säure. Besondere Gesetzmäßigkeiten konnten weder für Egalisierungsvermögen noch für Bügelechtheit abgeleitet werden. Der Farbstoff mit Äthoxy-Clève-Säure ist stark säureempfindlich. Als schönster Farbstoff dieser Monoazoreihe bei guten Eigenschaften muß derjenige aus *m*-Aminophenylloxaminsäure mit Acetyl-H-Säure angesprochen werden.

Die leichte Verseifbarkeit von Oxaminsäuren bedeutet ihren wesentlichen technischen Vorteil. Zunächst kann man Monoazofarbstoffe nach Verseifung in Diazofarbstoffe überführen, wozu man bisher vorwiegend Acetylphenylendiamine verwendete. Es war vor allem interessant, zu untersuchen, welche Eigenschaften ein Farbstoff aus 1 Mol Diamin und 2 Molen Salicylsäure haben würde und ob er gegebenenfalls als Kreuzbeerenersatz dienen könnte. Eriochromflavin A (Azosalicylsäure):



hat sehr gute färberische Eigenschaften, es war daher naheliegend, anzunehmen, daß der Farbstoff der Konstitution:



(Tabelle II, Nr. 1) Vorzüge aufweisen würde. Es stellte sich heraus, daß er in der Nuance dem Kreuzbeerenfarbstoff nahe steht und in der Ausgiebigkeit das Eriochromflavin A bei weitem übertrifft<sup>1</sup>. Die Lichtechtheit ist aber nicht ganz einwandfrei; die schwach grünlichgelbe Nuance wird mehr nach grün verschoben. Dies ist verwunderlich, da chromierte Salicylsäure-

<sup>1</sup> Eine 1%ige Ausfärbung des neuen Farbstoffes ist stärker als eine 5%ige von Eriochromflavin A.

Tabelle II. Diazofarbstoffe.

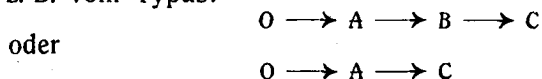
Nr.	Base	Komponenten	Farbe	Bemerkungen
1	m-Phenylendiamin	2×Salicylsäure (nachchromiert)	schwach grünlich gelb	wird stärker grünlich (Khaki) am Licht
2	2-Chlor-1,4-phenyldiamin	2×Salicylsäure (nachchromiert)	hellbraun	schießt nur wenig ab am Licht
3	do.	2×p-Chlor-m-sulfophenyl-3-methylpyrazolon	orange-braun	blaßt etwas ab am Licht
4	do.	1: Phenyl-H-Säure 2: Chlorbenzoyl-K-Säure	blau	blaßt ab und wird rostlich am Licht.

Tabelle III. Polyazofarbstoffe.

Nr.	Oxaminsäure	Komponenten	Farbe	Bemerkungen
1	p-Aminophenyl-oxaminsäure	: Clèvesäure : Schöffersäure (unverseift)	schwaches, helles, rötliches Violett	schießt fast total ab am Licht
2	do.	: Clèvesäure : Schöffersäure (verseift, unentwickelt)	desgleichen, weniger rötlich, ausgiebiger	schießt stark ab, aber echter als 1
3	do.	: Clèvesäure : Schöffersäure (verseift, entwickelt)	helles, schwach rötliches Reinblau	schießt stark ab, kaum echter als 2
4	o-Chlor-p-aminophenylloxaminsäure	: Clèvesäure : Schöffersäure (verseift, unentwickelt)	hell, violett	schießt stark ab am Licht
5	do.	: Clèvesäure : Schöffersäure (verseift, entwickelt)	reines, schwach rötliches Blau	schießt stark ab am Licht, aber echter als 1
6	do.	: Clèvesäure : Clèvesäure : Schöffersäure (verseift, unentwickelt)	dunkles, schwach rötliches Violett	kaum verändert am Licht, verliert rötlichen Stich ein wenig
7	do.	: Clèvesäure : Clèvesäure : Schöffersäure (verseift, entwickelt)	starkes Reinblau	stumpft am Licht nur ganz wenig ab.

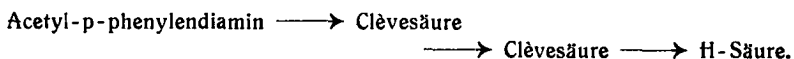
farbstoffe sonst sehr lichtecht sind. Ein weiterer Nachteil ist die zum Drucken ungenügende Löslichkeit, der man aber durch Sulfuration hätte abhelfen können. — Die gleiche Kombination aus o-Chlor-p-aminophenylloxaminsäure ist schon zu tief in der Nuance (braun), um als Kreuzbeerenersatz dienlich zu sein. Der Farbstoff ist aber leicht löslich und besser lichtecht als derjenige aus der m-Aminosäure. — Bei den Versuchen, einen echten, blauen Lackfarbstoff herzustellen, wurde der Farbstoff aus o-Chlor-p-aminophenylloxaminsäure mit Phenyl-H-Säure verseift und dann mit Chlorbenzoyl-K-Säure gekuppelt. Als Wollfarbstoff angewendet zeigt er eine etwas stumpfe, dunkelblaue Nuance, ist aber nicht sehr lichtecht. — Eine Kombination mit 2 Molen p-Chlor-m-sulfophenyl-3-methylpyrazolon zeigt keine wertvollen Eigenschaften.

Ein besseres Resultat wurde bei den Polyazofarbstoffen erhalten. In der Einleitung (Seite 15ff.) wurden Patente angeführt, die sich mit der Verwendung von Oxaminsäuren zur Herstellung von Entwicklungsfarbstoffen befassen. Es wurde nun versucht, andere Kombinationen durchzuführen, die analog bekannten Farbstoffen aus acetylierten Diaminen aufgebaut sind, z. B. vom Typus:



Hierin bedeutet O: Oxaminsäure, A: eine Naphthylaminsulfosäure, B: ebenfalls eine Naphthylaminsulfosäure oder  $\alpha$ -Naphthylamin und C: eine Naphtholsulfosäure oder Aminonaphtholsulfosäure. Die wichtigsten Farbstoffe dieser Art erhält man, wenn an Stelle von A und B Clèvesäure und an Stelle von C Schäffer-Säure oder J-Säure verwendet wird. In der Patentliteratur findet sich folgendes über die betreffenden Farbstoffe, die allerdings aus Acetylphenylendiamin hergestellt werden.

Bayer<sup>1</sup> schützt die Kombination:



<sup>1</sup> D. R. P. 116348.

Er gibt an, daß erst dann ein wertvoller Farbstoff entsteht, wenn das Produkt (bei dem die Oxalylgruppe abgespalten wird) mit  $\beta$ -Naphthol entwickelt wird. Die Nuancen sind: blauschwarz bis schwarz, bei Ersatz der H-Säure durch eine Naphtholsulfosäure: reinblau. Die entwickelten Färbungen sollen außergewöhnlich licht- und waschecht sein. Auf die Patente, die als Endkomponente J-Säure bzw. Resorcin vorschlagen, wurde schon Seite 17 verwiesen<sup>1</sup>. Von den vielen im Handel befindlichen Farbstoffen dieser Art haben die Diaminogene von Casella besondere Bedeutung erlangt, die als erste Komponente ein acetyliertes und sulfiertes Diamin der Naphthalinreihe enthalten<sup>2</sup>.

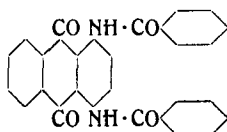
Auf Tabelle III (Seite 27) sind die diesbezüglichen Versuchsergebnisse ersichtlich.

Es stellte sich heraus, daß erst Triazofarbstoffe lichtecht sind. Die unverseiften Farbstoffe sind weniger lichtecht als die verseiften. Durch Entwicklung mit  $\beta$ -Naphthol wird die Lichtechtheit verbessert und die Nuance noch beträchtlich nach blau verschoben. Die Einführung von Halogen in die erste Komponente hatte eine Farbvertiefung zur Folge, eine wesentliche Verbesserung der Lichtechtheit konnte nicht festgestellt werden. Die Verseifung der Dis- und der Triazofarbstoffe geht mit 15%iger Lauge glatt und rasch von statten. Die in der Patentliteratur angegebene Laugenkonzentration von 5% ist zu schwach; die Verseifung dauert dann zu lange, was nachteilige Einflüsse auf das Produkt zur Folge hat. — Bei Herstellung der Farbstoffe ist auf vollständiges Diazotieren und Kuppeln der einzelnen Zwischenprodukte zu achten, ferner ist es erforderlich, den Mono- und Disazofarbstoff sowie deren Diazoverbindungen jeweils zu isolieren, um sie von Verunreinigungen zu befreien. Die Ausbeuten sind nicht sehr gut (nur 30—40% der Theorie an verseiftem Farbstoff), aber die Produkte sind sehr ausgiebig und rein. Gegenüber den Acetylprodukten zeigen diejenigen aus Oxaminsäuren nur Vorzüge, ihre Verwendungsmöglichkeit zur Herstellung von Entwicklungsfarbstoffen bedeutet einen wesentlichen technischen Fortschritt.

<sup>1</sup> D. R. P. 121421, 287072.

<sup>2</sup> Siehe Fierz, Künstliche organische Farbstoffe, Seite 144.

Ein weiterer technischer Vorteil ist die Verwendung des Kugelfahrens für die Herstellung von 1,4-Diaminoanthrachinon und einigen daraus zugänglichen Algolfarbstoffen. Die Darstellung von 1,4-Diaminoanthrachinon erfolgt über die  $\alpha$ -Oxaminsäure des Anthrachinons (siehe Seite 73) durch Nitrierung derselben und nachfolgende Reduktion und Verseifung mit Natriumsulfid. Diese Reaktionen verlaufen quantitativ, und durch Lösen des Endproduktes in konz. Schwefelsäure und Ausfällen durch Verdünnung erhält man ein sehr reines Diaminoanthrachinon. Durch Kondensation mit Säurechloriden werden eine Anzahl von Agolfarbstoffen erzeugt. So z. B. das Algolrot 5G<sup>1</sup>:



In neuerer Zeit wurden zwei Patente von der J. G. Farbenindustrie genommen, in denen die Kondensation mit *m*-Methoxybenzoesäure (D.R.P. 436536)<sup>2</sup> und  $\beta$ -Naphthoesäure (D.R.P. 432579)<sup>3</sup> geschützt wird. Beide Farbstoffe werden als schönes, blaustichiges Rot bezeichnet. Die Überprüfung hat ergeben, daß bei 2%iger Ausfärbung nur Rosatöne erhalten werden. Der Farbstoff aus *m*-Methoxybenzoylchlorid (*m*-Anisoylchlorid) ist der stärkste und schönste; derjenige aus  $\beta$ -Naphthoylchlorid steht an zweiter Stelle, ist aber viel gelbstichiger. Das Produkt aus  $\alpha$ -Naphthoylchlorid ist weniger stark als das  $\beta$ -Derivat. Die Kondensation mit *p*-Anisoylchlorid ergab einen dem Algolrot 5G ähnlichen Farbstoff. Die Nuancenunterschiede sind alle sehr klein und die Beschreibung der Töne in den Patenten gelinde übertrieben. Es bestätigt sich, daß die Naphthoylderivate aus heißer Küpe gefärbt werden können, sie müssen es sogar, da eine Kaltverküpfung gar nicht möglich ist. Im Patent wird die heiße Verküpfung als besonderer Vorzug erwähnt, da man dadurch in die Lage komme, diese Farbstoffe gleichzeitig mit blauen Indanthrenen zu ver-

<sup>1</sup> Fierz, Künstliche organische Farbstoffe, S. 574.

<sup>2</sup> Friedländer XV, 683.

<sup>3</sup> Friedländer XV, 684.

küpen. Man scheint auch hier aus der Not eine Tugend gemacht zu haben. Die Farbstoffe finden aber in den modernen Dekorationsstoffen ausgiebig Verwendung wegen ihren hervorragenden Echtheitseigenschaften.

Es wurde auch ein Versuch unternommen 1, 4, 5, 8-Tetraaminoanthrachinon unter Anwendung des Kugelverfahrens bei einer der Zwischenstufen herzustellen. Zu diesem Zwecke wurde Anthrachinon mit Salpeter in Schwefelsäure dinitriert, wobei ein Gemisch von 1,5- und 1,8-Dinitroanthrachinon erhalten wird. Durch Reduktion mit  $\text{Na}_2\text{S}$  wurden die entsprechenden Diaminoprodukte hergestellt. Die Ausbeute betrug 36,8%. Diese wurden in ihre Oxaminsäuren umgewandelt (Ausbeute 75%), noch einmal dinitriert und die so erhaltenen Dinitrodioxaminsäuren reduziert und verseift (Ausbeute 95,2%). Das auf diese Weise hergestellte Tetraaminoanthrachinon (Gesamtausbeute 26,4%) war aber noch nicht rein; durch Kochen mit o-Dichlorbenzol konnten die Verunreinigungen entfernt werden. Es färbt dann Acetatseide aus wäßriger Suspension bläulichviolett an.

Tabelle IV.  
Algoifarbstoffe.

Nr.	Aminokörper	kondensiert mit	Farbe	Farb- ton	Weiß- gehalt	Schwarz- gehalt
			Bezeichnung nach Ostwald			
1	1, 4-Diaminoanthrachinon	Benzoylchlorid (Algoifrot 5 G)	schwach bläulich Rosa	35	23	46,6
2	1, 4- do	m-Methoxy- benzoylchlorid	stärker bläulich Rosa	34	14,1	46,1
3	1, 4- do	p-Methoxy- benzoylchlorid	ähnlich, aber schmutziger, schwächer als 2	30	20,1	72,7
4	1, 4- do	$\alpha$ -Naphthoyl- chlorid	gelbstichig Rosa	28	17,8	46,1
5	1, 4- do	$\beta$ -Naphthoyl- chlorid	desgleichen, aber stärker und reiner	26	17,8	37,7

Die Messungen wurden an 2%igen Ausfärbungen auf Baumwolle ausgeführt. Nr. 2 und 5 haben die reinsten Nuancen.

### III. Pigmentfarben aus Oxaminsäuren.

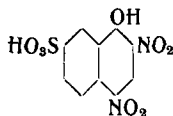
Es gibt zweierlei Möglichkeiten, um aus Oxaminsäuren Pigmentfarben zu bereiten. Die erste besteht in der Herstellung sog. Lackfarbstoffe, die an sich wasserlöslich sind, aber mit Metallsalzen wie  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{BaCl}_2$  und anderen in unlösliche Farblacke, das sind die entsprechenden Metallsalze des Farbstoffes, überführt werden. Die zweite Möglichkeit wäre die Gewinnung von an sich unlöslichen Farbstoffen, die als Pigmentfarbstoffe bezeichnet werden. Letztere Art von Pigmentfarben ist in neuerer Zeit die beliebtere geworden, weil sie in der Pigmentfarbenindustrie leichter verarbeitet werden können. Für violette und blaue Farbtöne hat man aber bisher keine oder nur wenige Pigmentfarbstoffe erzeugen können, außerdem eignen sich für einige Zwecke der Pigmentfarbenindustrie Lackfarbstoffe besser, so daß beide Verfahren nebeneinander bestehen.

Gleichzeitig mit dem Versuch neue Pigmentfarben herzustellen, wurden einige Untersuchungen vorgenommen, die für die Herstellung von Pigmentfarben im allgemeinen in Betracht kommen, z. B. über die Farbtöne, die mit den einzelnen Azofarbstoffkomponenten erzielt werden können und die Lichtechtheitseinflüsse der letzteren.

Aus der Literatur ergibt sich folgender heutiger Stand der zur Pigmentfarbenbereitung erzeugten Teerfarbstoffe und deren Eigenschaften.

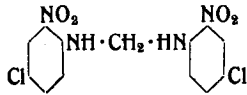
#### 1. Farbton und Konstitution.

Trotzdem sich in allen Farbstoffklassen Mitglieder finden, die in der Pigmentfarbenindustrie verwendet werden können, scheinen die einzelnen Farbtöne, wenn man nur die wichtigen Farbstoffe berücksichtigt, jeweils an eine oder nur wenige Klassen gebunden. Wir finden bei Betrachtung der an sich unlöslichen Pigmentfarbstoffe diejenigen Gruppen heraus, die uns am meisten interessieren. Den gelben Farbstoffen war schon früher die Nitrogruppe charakteristisch. Das Naphthogelb S

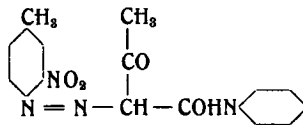




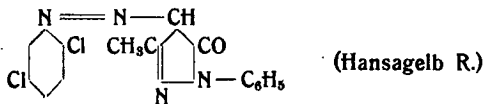
hat sich bis heute noch behaupten können. Die Nitrogruppe dient hier als Chromophor, ebenso beim Litholechtgelb GG:



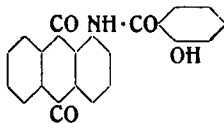
Die unübertroffenen Hansagelbe enthalten auch meistens eine Nitrogruppe, doch sind es außerdem Azofarbstoffe, in denen die Nitrogruppe in ortho-Stellung zur Azogruppe steht. Sie enthalten also zwei Chromophore. Hansagelb G z. B. entsteht durch Diazotieren von m-Nitro-p-toluidin und Kuppeln mit Acetessiganilid. Es kommt ihm daher die Formel



zu. Die hellsten, grünstichigsten Hansagelbe enthalten Chloratome. Die Anwesenheit von Halogen bewirkt besondere Reinheit des Farbtons, man findet es daher in Pigmentfarben sehr häufig. Im Hansagelb R fällt die Nitrogruppe ganz fort, dafür ist die ortho- und meta-Stellung doppelt durch Halogen substituiert. — Die tiefere Nuance wird außerdem durch die Kupplungskomponente, Phenylmethylpyrazolon, hervorgerufen:



Andere gelbe Pigmentfarbstoffe ohne Nitrogruppe finden wir noch in der Anthrachinongruppe, z. B. das Helioechtgelb 3 GL (Salicylaminoanthrachinon):

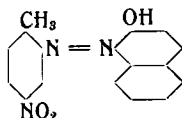


Seit der Entdeckung der Hansagelbe durch die Höchster Farbwerke (D.R.P. A. F 28589) wurden von den anderen Firmen Ver-

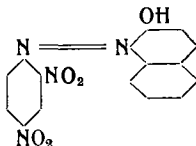
suche unternommen ähnliche Farbstoffe auf den Markt zu bringen oder andere Verfahren zur Herstellung der Hansagelbe ausfindig zu machen. So gelang es Bayer (D.R.P. 252177, 293429) ein Darstellungsverfahren für Farbstoffe aus Amidn der Acetessigsäure zu schützen, und zwar in der Weise, daß er eine diazotierte Base zuerst mit Acetessigester oder Acetessigsäurechlorid kuppelt und das Produkt mit Ammoniak, Alkyl- oder Arylaminen behandelt. Auf diese Weise können auch Hansagelbe erhalten werden. Ferner patentierte Bayer auch Farbstoffe aus Kondensationsprodukten von Acetessigsäure und Alkyläthern von p-Aminophenolen (D.R.P. 268318). Die BASF kombinierte mit Benzoylacetonderivaten (D. R. P. A. B 74277) oder verwendete Aminanthrachinon als Base (D. R. P. 295025, 297185). Griesheim Elektron stellte Disazofarbstoffe her, z. B. aus o-Dichlorbenzidin (D.R.P. 251479), die aber an Lichtechtheit den Monoazofarbstoffen nachstehen.

Interessant sind noch einige Kondensationsprodukte, z. B. das schöne aber zu teure 3,3'-Dinitro-4,4'-diaminobenzophenon (D.R.P. 291516, BASF) und die Kombination von Dinitrophenylhydrazinen mit Acetessiganilid (D.R.P. 269665, MLB).

Auch die orangefarbenen Pigmentfarbstoffe sind zum großen Teil Nitroazofarbstoffe. So sind Pigmentorange R (MLB) und Ectorange (By) p-Nitro-o-toluidin kombiniert mit  $\beta$ -Naphthol:

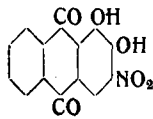


Dinitrofarbstoffe sind Hansaorange R, Litholechtorange RN (BASF) aus 2,4-Dinitranilin und  $\beta$ -Naphthol:



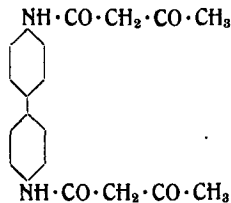
Auch durch Nitrierung von Anthrachinonderivaten können orange-

farbene Pigmentfarbstoffe erhalten werden, z. B. Alizarinorange A (BASF, MLB):

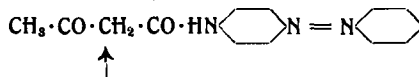


Die übrigen orangefarbenen Pigmentfarben leiten sich von sauren Monoazofarbstoffen ab. Es sind hauptsächlich  $\beta$ -Naphtholfarbstoffe, die mit Anilin- oder Toluidinsulfosäuren kombiniert sind.

Die neuere Patentliteratur bringt hier keine wesentlichen Fortschritte. Die chemische Fabrik Griesheim Elektron erstreckte ihre Untersuchungen auf dem Gebiete der Acetessigarylide auch auf das Pigmentfarbengebiet aus und erhielt dabei eine Reihe von orangefarbenen Produkten. Im D.R.P. 386054 sind solche aus Diacetessigsäurebenzidid und -tolidid beschrieben. In den Zusatzpatenten 390666



und 391984 werden die Ansprüche allgemein auf Diacylessigsäurearylide, die sich von aromatischen Diaminen, im D.R.P. 395917 im besonderen von Arylendiaminen ableiten, ausgedehnt. Da diese Komponenten Affinität zur pflanzlichen Faser haben und dort zu Eisfarben gekuppelt werden können, fallen ihre Vorteile ins Textilgebiet, um so mehr als sie für Pigmentfarben zu teuer sind. Auch die Kondensation von Acetessigester mit Thiazolen wurde von Griesheim Elektron bearbeitet (D.R.P. 393722), ebenso diejenige mit Aminoazo- oder Azoxyverbindungen (D.R.P. 393267), wodurch man im ersteren Fall zu Körpern der Konstitution



gelangt, bei denen das diazotierte Amin an der mit dem Pfeil bezeichneten Stelle angreift. Auch Disazofarbstoffe wurden her-

gestellt, indem tetrazotiertes o-Dichlorbenzidin oder Tetrachlorbenzidin mit 1-Aryl-3-methyl-5-pyrazolon oder mit Acetessigaryliden gekuppelt wird (D.R.P. 236856, 251479, 268790). Eingeführt haben sich keine dieser Farbstoffe, wohl schon aus dem Grunde, daß die Lichtechtheit von Benzidinfarbstoffen nicht hervorragend ist und man für die Zwecke der Pigmentfarbherstellung mit sauren Monoazofarbstoffen durch deren Verlackung billiger zum gleichen Resultat gelangt.

Die mannigfaltigste Auswahl bieten die roten Pigmentfarben, da man zu ihrer Herstellung eine große Anzahl von Kombinationsmöglichkeiten besitzt. Zur besseren Übersicht soll das Gebiet folgendermaßen eingeteilt werden:

A. Monoazofarbstoffe:

a) Benzolderivat als zweite Komponente.

b) Naphthalinderivat als zweite Komponente.

I. Naphthol.

1. Diazotiertes Benzolderivat als erste Komponente.

2. Diazotiertes Naphthalinderivat als erste Komponente.

II. Naphtholsulfosäuren.

III. Naphtholkarbonsäure.

1. Diazotiertes Benzolderivat als erste Komponente.

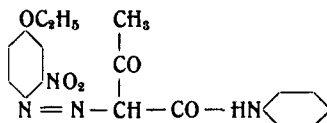
2. Diazotiertes Naphthalinderivat als erste Komponente.

IV. Andere Naphthalinderivate.

B. Disazofarbstoffe.

C. Anthrachinonfarbstoffe.

A. Unter den roten Monoazofarbstoffen des Handels ist keiner bekannt, der ein Benzolderivat als zweite Komponente enthält; in neuester Zeit wurde jedoch von der I. G. Farbenindustrie ein Pigmentfarbstoff patentiert, der hierher eingereiht werden kann. Er besteht aus diazotiertem 3-Nitro-4-phenetidid und Acetessig-anilid (D.R.P. 461499):

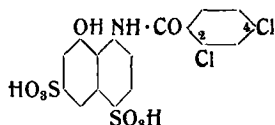


I. Die Naphtholfarbstoffe hingegen umfassen eine Reihe von Handelsmarken, die sich schon lange bewährt haben, zu denen sich aber auch neuere Pigmentfarben gesellt haben. Als bekannter Vertreter derjenigen Abteilung dieser Gruppe, die ein diazotiertes Benzolderivat enthält, sei zuerst das p-Nitranilinrot Pigmentrot B, G (MLB), Autolrot BL, BGL (BASF) erwähnt. Diese Farbstoffe wurden durch Veränderung der ersten Komponente in wertvollere, namentlich ölechtere, überführt. m-Nitro-p-toluidin (D.R.P.A. F 20265) liefert mit  $\beta$ -Naphthol die häufig verwendeten Marken Litholechtscharlach RN (BASF), Helioechtrot RL (By), Hansarot B (MLB). Im D.R.P. 229266 schützt die Agfa den isomeren Farbstoff aus m-Nitro-o-toluidin. Durch Einführung einer zweiten negativen Gruppe erhält man das tiefer gefärbte, aber weniger echte Lackrot P (D.R.P. 128456), das aus p-Nitranilino-sulfosäure und  $\beta$ -Naphthol besteht. Das Permanentrot 2G (Agfa) aus 2,4-Dinitranilin ist fast orange, hingegen sehr gut lichtecht (D.R.P. 217266). Allein durch die Sulfosäure negativ substituiert ist das Heliorot RMT, das aus m-Toluidinsulfosäure entsteht und in Form des Ba-Lackes in den Handel kommt (D.R.P. 366168). Die Einführung von Halogen geschah beim Lackrot C (MLB) oder Heliorot HLC, in welchem o-Chlor-m-toluidin-p-sulfosäure verwendet wird (D.R.P. 145908). Lackrot D (MLB, D.R.P. 189023) entsteht aus Anthranilsäure und Pigmentpurpur A (MLB) aus Anisidin. — Die BASF kombiniert im D.R.P. 226772 2-Chlor-4-nitro-5-toluidin, im D.R.P. 217370 3-Chlor-2-toluidin-5-sulfosäure mit  $\beta$ -Naphthol zu blautichig roten Farbstoffen, die Agfa geht im D.R.P. 222064 von 3-Chlor- bzw. 3-Brom-5-nitro-2-toluidin aus.

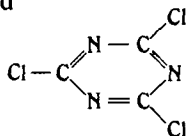
Die zweite Abteilung der Gruppe I, die sich von diazotierten Naphthalinderivaten ableitet, enthält vor allem das wichtige Litholrot R (D.R.P. 112833), das aus diazotierter 2-Naphthylamin-1-sulfosäure mit  $\beta$ -Naphthol entsteht. Die Patentliteratur bringt eine Anzahl Verlackungsmethoden für diesen Farbstoff (D.R.P. 234263, 245525, 259520, 258392).

II. Die Gruppe der Naphtholsulfosäuren ist nicht so umfangreich, da namentlich die Polysulfosäuren des Naphthols sich oft

nicht vollständig in unlösliche Farblacke umwandeln lassen. Trotzdem gehören einige wichtige Handelsmarken hierher, z. B. das Pigmentscharlach 3 B (MLB) aus Anthranilsäure und R-Salz (D.R.P. 141257), dessen Farblacke sich durch sehr hohe Lichtechtheit auszeichnen. Noch mehr Sulfosäuren enthält das Heliopurpurin 7 BL aus 2-Naphthylamin-1,6-disulfosäure und R-Salz. Das D.R.P. 241971 (By) schützt Farbstoffe aus p-Aminobenzophenon und 2-Naphthol-6-sulfosäure (orange) oder R-Salz (blaurot). Wülfing-Dahl bringen im D.R.P. 270670 einen Farbstoff aus  $\alpha$ -Naphthylamin und 1,4-Naphtholsulfosäure. Den isomeren Farbstoff aus der 1,5-Naphtholsulfosäure schützt Bayer in der D.R.P.A. F 28279. — Lichtechte bläulichrote Farbstoffe soll man aus 3,4,5-Trichloranilin und R-Salz nach D.R.P. 260601 (Agfa) erhalten. Die ebenfalls bläulichroten Anthosine der BASF finden sich in den D.R.P. 272862—64. Es sind Produkte aus Dichlorbenzoyl-K-Säure,



die mit diazotiertem m-Chloranilin, m-Toluidin, m-Xylidin oder Aminophenoläther für Blaurot und  $\alpha$ -Naphthylamin für Violett gekuppelt werden. Bis jetzt nur von theoretischem Interesse ist noch der von der Ciba im D.R.P. 436179 geschützte Farbstoff, der durch Kondensation von 1 Mol H-Säure, 2 Mol Anilin und 1 Mol Cyanurchlorid



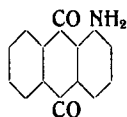
und Kuppeln der entstehenden Komponente mit diazotiertem o-Toluidin entsteht.

III. Die Gruppe der Naphtholcarbonsäurederivate ist etwas umfangreicher, so daß sie wieder in solche, die sich von diazotierten Benzol- und solche, die sich von Naphthalinderivaten ableiten, abgeteilt werden soll. Zu ersteren gehört Brillantlack-

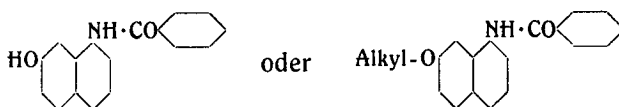
rot R (MLB) aus Anilin und 2,3-Oxynaphthoesäure. Permanentrot 4 B (Agfa, D.R.P. 151205) und Litholrubin BN (BASF) leiten sich von der p-Toluidin-o-sulfosäure ab, Litholrot 2 G (BASF) von der o-Chlor-m-toluidin-p-sulfosäure und das bekannte Hansarubin G von der 2,4-Dinitranilin-6-sulfosäure (D.R.P.A. F 27584). Man erhält also hauptsächlich Töne, die sich für Rosa eignen. In der Patentliteratur findet man den Schutz des Farbstoffes aus p-Nitro-o-toluidin und 2,3-Oxynaphthoesäure durch Griesheim Elektron (D.R.P.A. C19711). MLB stellt einen schwerlöslichen Farbstoff aus 5-Nitro-2-amino-1-benzylsulfosäure her (D.R.P. 235154), ebenso einen aus 4,5-Dichlor-2-aminobenzylsulfosäure (D.R.P.A. F 28246) und aus p-Nitro-o-benzylsulfosäure (D.R.P.A. F. 29989), ferner einen aus 2-Chlor-5-toluidin-4-sulfosäure, von denen nicht bekannt ist, ob sie im Handel sind. Griesheim Elektron bringt eine große Anzahl von Patenten, die Farbstoffe aus 2,3-Oxynaphthoesäurearyliden betreffen. Das D. R. P. 256999 betrifft Diazoverbindungen der Benzolreihe, die negativ substituiert sind, D.R.P. 258654 solche Farbstoffe, deren Base nicht negativ substituiert ist, wofür sich aber die Substituenten im Arylrest der zweiten Komponente befinden. Im D.R.P. 385955 wird die Kombination von 5-Nitro-2-toluidin mit 2,3-Oxynaphthoesäure-p-alkyloxyaryliden erwähnt, im D.R.P. 390627 die Kupplung beliebiger Diazoverbindungen mit o-Alkyloxyaryliden der 2,3-Oxynaphthoesäure. Im D.R.P. 396519 wird 2,3-Oxynaphthoesäurearylid in 6-Stellung am Naphthalinkern mit Halogen substituiert. Auch MLB bringt ein Patent dieser Reihe, in dem m-Amino-p-methoxybenzoesäureamid diazotiert und dann mit 2,3-Oxynaphthoesäure-5-Chlor-2-toluidid gekuppelt wird (D.R.P. 407536). Die neueren Patente der I. G. über diese Naphthol-AS-Farbstoffe bringen zunächst die Einführung von Halogen in die erste oder zweite Komponente (D.R.P.A. C 36560, F 51227, F 51484). Die D.R.P. 430581 und 450919 betreffen Kombinationen aus 2-Amino-4-arylamino-1-aryloxybenzolen. Im D.R.P. 530579 wird die Verwendung von Aminodiphenylbasen, im D.R.P. 450996 diejenige von Estern der 4-Nitro-2-diazobenzoesäure zur Kombination mit Naphthol-AS vorgeschlagen. — Von der Untergruppe der Oxynaphthoesäurekombinationen, die mit diazotierten

Naphthalinderivaten gekuppelt sind, ist das Lackbordeaux B MLB (D.R.P. 250080) oder Lackpurpur 3 B (BASF) zu nennen, das die Base des Litholrots R: 2,1-Naphthylaminsulfosäure verwendet. In der D.R.P.A. C 19004 versuchte Griesheim Elektron den Schutz für 2-Diazonaphthalin-4,8-disulfosäure kombiniert mit 2,3-Oxynaphthoesäure zu erlangen.

IV. Andere Naphthalinderivate als zweite Komponente. In der neueren Patentliteratur befinden sich noch zwei Patente der BASF, die als erste Komponente 1-Aminoanthrachinon und als zweite 1-Benzoylamino-7-oxynaphthalin bzw. die n-Alkylderivate dieser Verbindung anführen, also



diazotiert und gekuppelt mit

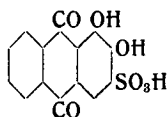


(D.R.P. 296991 und 297414).

B. Obwohl es nicht bekannt ist, daß Disazofarbstoffe zur Pigmentfarbenbereitung im Handel sind, hat es nicht an Versuchen gefehlt, solche herzustellen. Griesheim Elektron patentierte im D.R.P. 224880 den Farbstoff aus tetrazotiertem Dichlordianisidin und  $\beta$ -Naphthol und im D.R.P. 229029 den entsprechenden aus Dichlordinitrobenzidin.

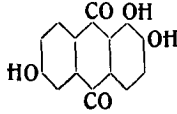
C. Rote Anthrachinonfarbstoffe sind zur Pigmentfarbenbereitung schon lange im Gebrauch, z. B. der Krapplack. Da Alizarin unlöslich ist, wird zur Verlackung Alizarin-3-sulfosäure verwendet (Alizarinrot S extra neu, By).

Durch Monosulfurierung

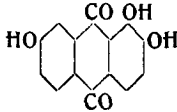




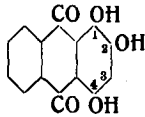
behält Alizarin seinen Beizencharakter, erst durch Einführung einer zweiten Sulfogruppe erhält es sauren Typus. Auch die Alizarinmarken GI (BASF)



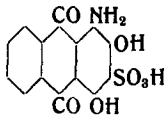
und SX (BASF)



stehen in Verwendung. Die neuere Patentliteratur bringt auf diesem Gebiet einige Ansprüche von Bayer, welche Abkömmlinge des Purpurins



betreffen. Im D. R. P. 281422 wird mitgeteilt, daß die Purpurin-3-sulfosäure besonders gute Lichtechtheit bei klarer Nuance aufweist. Das gleiche gilt, wenn die Sulfogruppe im anderen Benzolkern steht (D. R. P. 286487), wodurch die Nuance mehr nach blaurot verschoben wird. Einen purpurroten Ton liefert die Purpurin-amidsulfosäure (D. R. P. 285310):



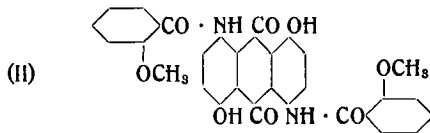
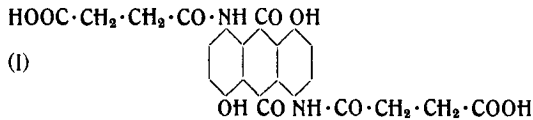
und schließlich wird noch die Sulfosäure des Chinizarins (1,4-Dioxyanthrachinon) geschützt (D. R. P. 285614). Helioechtrosäure RL scheint einen dieser Farbstoffe zur Grundlage zu haben. Es ist bestimmt ein Anthrachinonderivat, denn es bildet einen Borsäureester. Im Spektroskop wurden folgende Absorptionsstreifen gemessen:

$\lambda$  ( $H_2SO_4$ ): 576,5; 535.

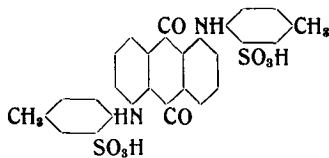
$\lambda$  ( $H_2SO_4 + B_2O_3$ ): 579; 560; 527; 486; 455.

Erwähnt sei noch das Cibalackrot B, das durch Einwirkung von Phenylessigsäurechlorid auf Indigo gewonnen wird, keinen Küpencharakter hat, aber als Pigmentfarbstoff sehr echt ist.

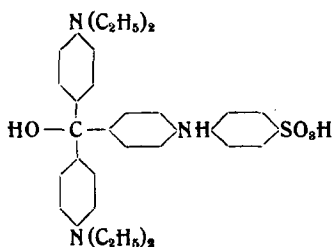
Violette Farbstoffe für die Pigmentfarbenindustrie stehen nicht viele zur Verfügung, und diese erfüllen nur teilweise die Ansprüche, die man an sie stellt. Azofarbstoffe spielen keine große Rolle. Außer dem Anthosinviolett BB (BASF) aus  $\alpha$ -Naphthylamin und Dichlorbenzoyl-K-Säure ist nur das Helioviolett RL (By) als saurer Azofarbstoff im Handel. Ausgiebiger sind Anthrachinonderivate vertreten. Während für Rot Oxyanthrachinone in Verwendung sind, liefern vorwiegend Aminoxyanthrachinone bzw. deren Derivate violette Farbstoffe. Das Algolbrillantviolett ist das Disuccinylderivat von 1,5-Dioxy-4,8-diaminoanthrachinon (I), Indanthrenbrillantviolett das o-Anisoylprodukt (II):



Das Alizarincyclamin (BASF), auch Anthrachinonviolett genannt, ist ein Derivat des 1,5-Diaminoanthrachinons:

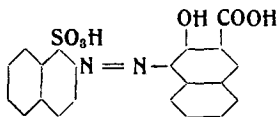


während Helioechtviolett ein sulfiertes Polyoxyanthrachinon sein soll. Sie alle lassen an Ausgiebigkeit zu wünschen übrig, daher sind sulfierte Triphenylmethanfarbstoffe auch in Verwendung. Als Beispiel sei Alkaliviolett 6 B00 angeführt:

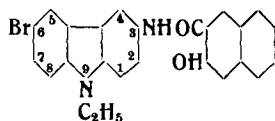


In neuerer Zeit haben dann noch die Fanalviolettmarken (violette basische Farbstoffe mit Phosphorwolframatn verlackt) Bedeutung gewonnen, die eine höhere Lichtechtheit bei gleicher Leucht- und Deckkraft aufweisen, z. B. Fanalviolett R aus Methylviolett.

Die Patentliteratur bringt einige neue Azofarbstoffe. So ist der aus der Litholrotbase, jedoch mit  $\beta$ -Oxynaphtoesäure, hergestellte Farbstoff



violett (D.R.P. 256899, MLB). Eine weitere violette  $\beta$ -Oxynaphtoesäurekombination ist die aus diazotiertem 3-Nitro-1,4-anisidin (D.R.P. 399060, Griesheim Elektron). Eine Zeitlang wurde Verwendung für Carbazolderivate gesucht; man kombinierte aromatische Amine mit Carbazyliiden der  $\beta$ -Oxynaphtoesäure, z. B. demjenigen aus 3-Amino-6-brom-N-äthylcarbazol

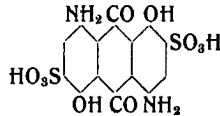


und Benzidin (D.R.P. 423394, MLB). Ein weiterer Disazofarbstoff ist der im D.R.P. 226241 (Griesheim Elektron) genannte aus Dichlordianisidin und R-Salz, sowie derjenige der gleichen Base und 1,3-Naphtolsulfosäure des D.R.P. 229002 (Griesheim Elektron). Violette Anthrachinonfarbstoffe sind im D. R. P. 286308 (By) angeführt und zwar aus 1-Amino-4-oxyanthrachinon-3-

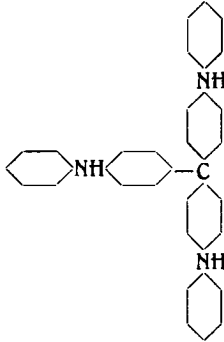
(oder -2-)sulfosäure, sowie im D.R.P. 287013 (Agfa) aus 1-Arylsulfamino-4-aminoanthrachinon-3-carbonsäure:



Auch der Stand der blauen Farbstoffe ist noch unbefriedigend. Azofarbstoffe kommen keine in Frage. Polyazofarbstoffe haben keine Leuchtkraft als Pigmentfarben und sind zu teuer, auch die vielen Sulfogruppen wirken störend auf die Farblackbildung. Man ist daher vorwiegend auf Anthrachinon- und basische Farbstoffe angewiesen. Von ersteren sind zu nennen das Helioechtblau BL (By) oder Alizarinsaphirol:

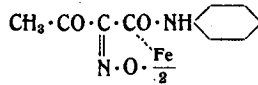


ebenso die Alizarindirektblauarken aus alkylierten Diaminodioxyanthrachinonen (Marke EB) oder bromierten Aminoanthrachinon-sulfosäuren 1,5 bzw. 1,8 (Marke B). Von basischen Farbstoffen sind vor allem die Alkaliblaumarken zu nennen, die sich vom Spritblau ableiten,

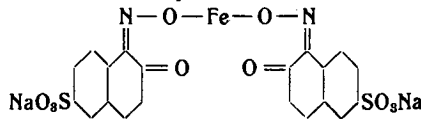


und durch dessen Sulfuration erhalten werden. Hierher gehören die Lichtblauarken (MLB, By) und das Reflexblau (freie Säuren). Im D.R.P. 301555 wird die Vereinigung von sauren Anthrachinonfarbstoffen mit basischen vorgeschlagen, wodurch die Heliomarine

erhalten werden, die technisch in Verwendung sind. Auch die blauen Fanalfarben seien erwähnt, die analog den violetten aus Viktoriablau und Phosphorwolfram- bzw. molybdänsäure hergestellt werden. Die neuere Patentliteratur bringt außerdem noch ein Verfahren, nach dem Oxyanthrachinonsulfosäuren in Chromlacke übergeführt werden (D.R.P. 283 717 BASF) und als interessante Neuerung einen Pigmentfarbstoff aus dem inneren Eisenkomplexsalz von Isonitrosoacetessigsäurearyliden, z. B.

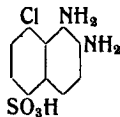


Die älteren grünen Farbstoffe sind Verbindungen ähnlicher Art. Das Grün PLX oder Naphtholgrün B hat die Formel



(D.R.P. 356973, BASF).

Die BASF patentierte außerdem die Eisenverbindung der 2,3-Oxynaphthoesäure. Die wichtigen Hansagrüne sind keine Eisenverbindungen sondern Azine, die durch Oxydation von Naphthylendiaminen mit Ferrisalzen entstehen. Das ältere Patent 224442 (MLB) nennt die nicht in 8-Stellung substituierten Sulfosäuren des 1,2-Naphthylendiamins, das D.R.P. 423319 (MLB) das in 8-Stellung chlorierte Produkt:



das durch Oxydation in das entsprechende Azin überführt wird. Das D.R.P. 353221 (BASF) bringt noch einen neuen grünen Pigmentfarbstoff durch Erhitzen von Naphthochinon auf 120° und Reduktion des entstehenden Kondensationsproduktes.

Für braune Farbstoffe sei das D.R.P. 228258 (Agfa) erwähnt, nach dem die Diazoverbindung von p-Aminodiphenylamin mit Resorcin gekuppelt wird.

Schwarze Farben werden meistens aus Rußsorten erzeugt. Von organischen Farbstoffen steht noch Anilinschwarz in Verwendung. Ferner patentiert Griesheim Elektron eine größere Anzahl von Naphthol-AS-Kombinationen, die den samtartigen Ton von Blauholzextrakt erreichen sollen (D.R.P. 386754, 390740, 391091, 392077, 433211).

Damit wären die wichtigen Farbstoffe der Pigmentfarbenindustrie kurz zusammengefaßt. Allgemein wäre nochmals hervorzuheben, daß bei Azofarbstoffen für leuchtende Töne ein Substituent in o-Stellung zur Azogruppe von günstigem Einfluß ist. Für reine Nuancen ist Halogensubstitution von großem Wert. Eine große Anzahl wichtiger Farbstoffe enthält Halogen, z. B. die Hansagelbe, Anthosine, das neue Hansagrün. Auch aus dem D.R.P. 236034 (Chlorieren von Brillantgrün) geht hervor, daß man diese Wirkung der Halogensubstitution anzuwenden sucht.

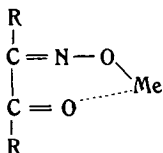
Durch die Erfindung der Fanalfarben hat man es in der Hand, jeden Farbton auch aus basischen Farbstoffen durch Fällung derselben mit komplexen Phosphor-, Wolfram-, Silicium- und Molybdänverbindungen herzustellen. Dieses Verfahren ist im D.R.P. 289878 erweitert. Im D.R.P. 347129 wird es auch auf saure Farbstoffe, die Aminogruppen enthalten, ausgedehnt, z. B. Alkaliblau, und im D.R.P. 449539 noch der Zusatz gemacht, daß die Fällung der Farbstoffe mit den komplexen Salzen bei Gegenwart von Säuren besonders wertvolle Farblacke liefert.

An dieser Stelle sei auf die neueren Theorien der Farblackbildung hingewiesen. Die wissenschaftlichen Untersuchungen galten der Aufklärung der Ursache, der Bildung von Beizenfarbstoffen. Man beschäftigte sich zuerst mit dem Alizarin und kam zu der Ansicht, daß Oxyanthrachinone, bei denen 2 Hydroxylgruppen in o-Stellung zueinander stehen, Beizencharakter haben. R. Möhlau und F. Steimmig<sup>1</sup> wiesen aber nach, daß auch Mono-oxyanthrachinonen die gleiche Eigenschaft zukommt, wenn die Hydroxylgruppe in o-Stellung zum Chromophor CO steht. Auch andere Atomkombinationen, z. B. die benachbarte Stellung einer

---

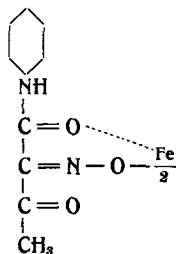
<sup>1</sup> Zeitschrift für Farben- und Textilchemie 3, 358 (1904).

Isonitroso- zur Ketongruppe, führen zur Farblackbildung. L. Tschugaeff<sup>1</sup> zeigte z. B., daß Isonitrosoketone dann Beizencharakter haben, wenn sich zyklische, salzartige Verbindungen bilden können, wie etwa

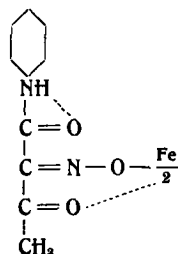
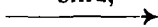


Er definierte Farblacke als Komplexverbindungen zyklischer Struktur, deren Beständigkeitsgrad wenigstens zum Teil mit dem Vorhandensein fünfgliedriger Ringe im Molekül in Beziehung steht. — A. Werner<sup>2</sup> untersuchte hierauf eine Anzahl organischer, innerer Metallkomplexsalze, d. h. solcher Verbindungen, bei denen ein Metall gleichzeitig durch Haupt- und Nebervalenzen im gleichen Molekül gebunden ist. Er stellte eine Beizentheorie auf, die besagt, daß Beizenfarbstoffe dadurch gebildet werden, daß im gleichen Molekül eine salzbildende Gruppe und eine zur Erzeugung einer koordinativen Bindung mit dem Metallatom befähigte Gruppe in solcher Stellung enthalten sind, daß ein inneres Metallkomplexsalz entstehen kann.

Ein anschauliches Beispiel finden wir in dem blauen Pigmentfarbstoff der D. R. P. A. J 27062, der in der Tschugaeffschen Schreibweise folgendermaßen formuliert werden kann. Laut Patent:



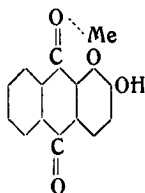
oder, da an der NH-Gruppe auch Partialvalenzen vorhanden sind,



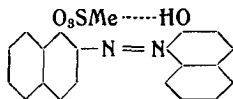
<sup>1</sup> Ber. 40, 3146 (1887).

<sup>2</sup> Ber. 41, 1062 (1908).

Ein Alizarinlack wäre demnach wie folgt zu schreiben:



und ein Farblack des Litholrot R:



R. Möhlau<sup>1</sup> zeigte, daß auch einwertige Phenole die Eigenschaften beizenziehender Farbstoffe besitzen, wodurch eine weitere Erklärung für den ausgiebigen Gebrauch von Naphtholderivaten zur Farblackbereitung gegeben scheint. Die OH-Gruppe ist ein schwächeres Auxochrom als die NH-Gruppe. Durch Verlackung, also Salzbildung, wird sie aber ungefähr ebenso stark farbvertiefend; Farblacke sind daher tiefer gefärbt als die entsprechenden Farbstoffe.

## 2. Die Lichtechtheit

organischer Pigmentfarben steht in erster Linie in direktem Zusammenhang mit den verwendeten Farbstoffen. Dann ist sie aber auch von der Art der Verlackung, vom Substrat und vom Bindemittel abhängig. Bei Drucken spielt die Stärke derselben auch eine wesentliche Rolle. Selbst die besten Pigmentfarben sind bei schwachen Drucken nicht immer zuverlässig. Allgemeine Regeln über die Lichtechtheit von Teerfarbstoffen hat man noch nicht aufstellen können. Betreffs der in der Pigmentfarbenfabrikation verwendeten Farbstoffe ist folgendes festgestellt worden.

Die unechten Ponceaumarke (Anilin  $\rightarrow$  Naphtholsulfosäuren) wurden zuerst vom Litholrot R an Lichtechtheit wesentlich übertroffen (2,1-Naphthylaminsulfosäure  $\rightarrow$   $\beta$ -Naphthol). Die An-

<sup>1</sup> Ber. 52, 1730 (1918).



wendung der o-Stellung von Sulfo- zu Aminogruppe auf den Benzolkern ergab im Lackrot P (p-Nitranilin-o-sulfosäure  $\rightarrow$   $\beta$ -Naphthol) ebenfalls einen ziemlich lichtechten Farbstoff, während der isomere aus o-Nitranilin-p-sulfosäure von geringerer Lichtechtheit ist.

Wird ein Amin, das eine Sulfo- oder Carboxylgruppe enthält, mit  $\beta$ -Naphthol kombiniert, so erhält man im allgemeinen echtere Farbstoffe als bei Verlegung dieser beiden Gruppen in die zweite Komponente.

Bei Farbstoffen des letzteren Typus (also Diazobenzole  $\rightarrow$  Naphtholsulfosäuren) kann man die Lichtechtheit dadurch steigern, daß man in die Diazokomponente Halogen oder Nitrogruppen einführt. Man erhält namentlich dann brauchbare Farbstoffe, wenn die p- und eine m-Stellung in dieser Weise besetzt sind<sup>1</sup>. Derartige Kombinationen sind namentlich mit R-Salz von Erfolg gewesen. Lichtechte R-Salzfärbstoffe sind noch Pigmentscharlach 3B (Anthransäure  $\rightarrow$  R-Salz) und Helioechtcarmin CL.

Später gelang es dann die unlöslichen Farbstoffe zu erzeugen, die gar keine salzbildende Gruppe enthalten, zunächst das Litholochtscharlach RN (m-Nitro-p-toluidin  $\rightarrow$   $\beta$ -Naphthol). Diese sind echter als diejenigen, welche Sulfogruppen enthalten.

Bewährt haben sich noch Kombinationen der 2,3-Oxynaphthoesäure, bei denen die Diazokomponente zur Erhöhung der Ölechteit eine Sulfo- oder Carboxylgruppe enthalten muß. Nach dem D.R.P. 235154 erhält man einen lichtechten Farbstoff, wenn man zwischen den Benzolkern und die Sulfogruppe die Methylengruppe einschiebt, indem man als Base 2-Amino-1-benzylsulfosäure verwendet. — Die in die Gruppe der Oxynaphthoefarbstoffe fallenden Litholrubine sind im Ölaufstrich lichtechter als im Leim.

Zur Erzielung gelber Töne mußten andere als Naphtholkomponenten gewählt werden. Schon die Pyrazolonkombinationen, z. B. Heliochromgelb (o-Toluidin  $\rightarrow$  Methylphenylpyrazolon), erwiesen sich als gut lichtecht, namentlich wenn noch eine Sulfogruppe in o-Stellung zur Azogruppe steht. Diese Farbstoffe wurden von

---

<sup>1</sup> L. Blangey, Entwicklung der Lackfarbstoffe, Zeitschrift für anorganische Chemie 1927, S. 1127.

den Hansgelben übertroffen, so daß die Acetessigarylide höher zu bewerten sind als die Pyrazolone.

Sehr echte Farbstoffe liefern die Kondensationsprodukte aus substituierten Aminen und Formaldehyd, von denen Litholechtgelb GG (o-Nitro-p-chloranilin + Formaldehyd) genannt sei.

Siriusgelb G (Naphthanthrachinon) ist ein Beispiel eines Farbstoffes, der als Leimfarbe sehr lichtecht, in Öl jedoch weniger echt ist.

Von den Alizarinabkömmlingen ist zu bemerken, daß bei zunehmender Anzahl von OH-Gruppen die Lichtechtheit abnimmt.

Auf die Überführbarkeit der an sich unechten Triphenylmethanfarbstoffe in echtere Farblacke durch Fällung mit Grünerde oder durch Komplexsalzbildung mit Phosphorwolframsäure oder dergleichen sei noch hingewiesen. Bei der Bildung von Farblacken saurer Farbstoffe zeigt es sich, daß die Ba- und Ca-Lacke echter sind als das unverlackte Produkt. Die Anhäufung von Substrat jedoch vermindert die Echtheit, ebenso wirken die Bindemittel, besonders Öl, ungünstig ein.

### 3. Die Wasserechtheit oder -unlöslichkeit

ist die Grundeigenschaft aller Pigmentfarben. Sie kann also als selbstverständlich vorausgesetzt werden. Bei unvollkommener Verlackung löslicher Farbstoffe kann es vorkommen, daß eine Pigmentfarbe „blutet“ oder „tont“. Dies betrifft natürlich nur solche Farbstoffe, die an sich wasserlöslich sind und aus diesem Grunde in Farblacke überführt werden müssen, also solche, die Sulfo- oder Carboxylgruppen enthalten. Die Löslichkeit derjenigen Farbstoffe, die in der zweiten Komponente eine Sulfogruppe haben, ist größer als bei den in der Diazokomponente sulfierten. Das Gegenteil ist mit der Carboxylgruppe der Fall, wobei bemerkt sei, daß direkte Substitution am Ring gemeint ist. Enthält ein Farbstoff in der zweiten Komponente mehr als eine Sulfogruppe, so gelingt die Verlackung meistens nur unvollständig. Das R-Salz ist unter diesen Komponenten die günstigste, schon das G-Salz läßt sich mit Chlorcalcium, auch unter Zusatz von Türkischrotöl, nicht in völlig unlösliche Farbstoffe überführen.

Auch Verlackungen außerhalb der Azofarbstoffgruppe gelingen nicht immer vollständig. So sind einige Grün- und Weißerdfällungen nicht befriedigend, ebenso Fällungen von einigen Fanal-farben, die Sulfogruppen enthalten und daher noch mit Chlorbarium oder -calcium verlackt werden müssen.

#### 4. Die Öl- und Spritechtheit

ist bei den meisten Pigmentfarben gleich, sie können daher zusammen behandelt werden.

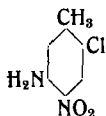
Man kann hier schon eher eine allgemeine Regel aufstellen. Sie lautet dahin, daß Farbstoffe, welche salzbildende Gruppen, Halogen oder  $\text{NO}_2$  enthalten, echter sind als andere. Farbstoffe wie Pararot (p-Nitranilin  $\rightarrow$   $\beta$ -Naphthol) oder Naphthylaminbordeaux ( $\alpha$ -Naphthylamin  $\rightarrow$   $\beta$ -Naphthol) sowie die entsprechenden Autolrote BGL, BL, RLP sind sprit- und ölenecht. Echt sind dagegen die Lacke von sauren Farbstoffen wie Litholrot, Litholrubin, ferner von Eosinen namentlich die Al-Lacke, und von basischen Farbstoffen, letztere auch in Form von Fanal-farben. Auch die Alizarinlacke, Eglantin BBP (Dichlorthioindigo), Hansagrün, Pigmentgrüne, Indigo und Indanthrenfarbstoffe sind echt.

Bezüglich der Azofarbstoffe ist zu sagen, daß im Naphthalin-kern (also der zweiten Komponente) mit  $\text{SO}_3\text{H}$ ,  $\text{COOH}$  und  $-\text{CONH-Aryl}$  versehene Farbstoffe echt sind. Die zuletzt genannten Naphthol-AS-Kombinationen sind echter, wenn die Arylgruppe in o-Stellung zur Imidgruppe mit Cl substituiert ist, als wenn dies in der m-Stellung der Fall ist (D.R.P. 258654). Analog ist beim Benzidin o-Halogensubstitution zur NH-Gruppe vorteilhaft. Farbstoffe aus 2,2'-Dichlorbenzidin sowie derjenige aus 2,5,2',5'-Tetrachlorbenzidin sind echt, die aus 3,3'-Dichlorbenzidin hingegen nicht (D.R.P. 268790).

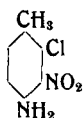
Dem m-Nitro-p-toluidinrot fehlt jede salzbildende Gruppe, trotzdem ist es ziemlich öl- und spritech, genügend für praktische Zwecke. Hier scheint die Nitrogruppe in o-Stellung zur Aminogruppe ausschlaggebend zu sein. Das gleiche gilt von den-jenigen Hansagelben, welche kein Cl enthalten.

Über die Wirkung der Stellung der Nitrogruppe in der ersten Komponente von Azofarbstoffen gibt das D.R.P. 229266 Aufschluß. Der darin geschützte Farbstoff aus 1-Amino-2-methyl-4-nitrobenzol ist echt, der isomere aus 1-Amino-2-methyl-5-nitrobenzol hingegen nicht.

Merkwürdig liegen die im D. R. P. 226772 geschilderten Verhältnisse. Der geschützte Farbstoff aus 2-Chlor-4-nitro-5-toluidin:

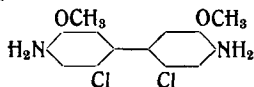


ist echt, der isomere aus 2-Chlor-3-nitro-4-toluidin:

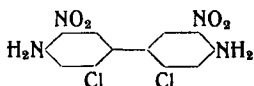


ist öllöslich.

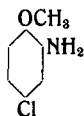
Schließlich scheinen Benzidindisazofarbstoffe ölechter zu sein als die entsprechenden Anilinderivate. So sind Kombinationen aus Dichlordianisidin:



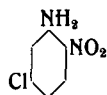
und Dichlordinitrobenzidin:



echt, die aus den entsprechenden monözyklischen Basen:



und



hingegen nicht (D.R.P. 224880, 229029).

### 5. Die Kalkechtheit (bzw. die Alkalibeständigkeit)

ist vor allem den basischen Farbstoffen der Triphenylmethanreihe eigen. Kalkfarben sind daher meistens aus diesen

Farbstoffen durch Fällung auf Grünerde hergestellt. Von Pigmentfarben aus Azofarbstoffen sind auch eine größere Anzahl kalkecht, doch lassen sich keine Gesetzmäßigkeiten ableiten. Zuverlässig kalkecht sind nur die Pigmentfarbstoffe der Azogruppe, z. B. p-Nitranilin- bzw. Autolrote, Litholechtscharlach RN (m-Nitro-p-toluidinrot), Pigmentpurpur (Anisidin  $\rightarrow$   $\beta$ -Naphthol), Pigmentbordeaux ( $\beta$ -Naphthylamin  $\rightarrow$   $\beta$ -Naphthol), die Hansagelbe usw.

Von denjenigen, welche salzbildende Gruppen enthalten, den Lackfarbstoffen, sind beispielsweise kalkecht: Litholrot R (2,1-Naphthylaminsulfosäure  $\rightarrow$   $\beta$ -Naphthol), Litholrubin B – Permanentrot 4B (p-Toluidin-o-sulfosäure  $\rightarrow$   $\beta$ -Oxynaphthoesäure), Lackrot D (Anthranilsäure  $\rightarrow$   $\beta$ -Naphthol). Kalkunecht sind dagegen: Hansarubin G – Litholrubin G (2,4-Dinitranilin-6-sulfosäure  $\rightarrow$   $\beta$ -Oxynaphthoesäure), Pigmentscharlach 3B (Anthranilsäure  $\rightarrow$  R-Säure), Heliobordeaux BL (Azofarbstoff aus 1-Naphthol-4 oder 6-sulfosäure), Litholrot DK (m-Toluidinsulfosäure  $\rightarrow$   $\beta$ -Naphthol). Mit Ausnahme der letzten Beispiele enthalten die kalkunechten Farbstoffe mehrere salzbildende Gruppen. Bei Naphtholgelb S sind auf Tonerdehydrat gefällte Lacke kalkecht. — Von den anderen Farbstoffgruppen sind die grünen Eisensalze der Nitrosoverbindungen von  $\beta$ -Oxynaphthoesäure (D.R.P. 350322) sowie das Naphtholgrün B (D.R.P. 356973) als kalkecht hervorzuheben, ebenso die Hansagrüne (Azine).

## 6. Die Hitzebeständigkeit

ist sowohl von physikalischen wie auch chemischen Eigenschaften der Farbstoffe abhängig. Farbstoffe, die leicht sublimieren, sind natürlich nicht geeignet für Anwendungsgebiete, bei denen höhere Temperaturen vorkommen, z. B. beim Blechdruck. Aber auch beim Illustrationsdruck von Büchern ist ein sublimierender Farbstoff unbrauchbar, da er sonst die dem Bilde gegenüberliegende Seite beschmutzt. — Andererseits kommen bei höherer Temperatur auch chemische Wirkungen zwischen Bindemittel und Pigment zur Geltung. Farbstoffe, die an sich Temperaturen von 120° C aushalten ohne umzuschlagen, können in Firnis oder Lack nur 80° C vertragen (z. B. Litholechtscharlach RN). Die beste

Hitzebeständigkeit besitzen eine Reihe von Anthrachinonderivaten, Alizarinorange A, Alizarinrot für Lack, Indanthren gelb, Englantin BBP (Dichlorthioindigo), ferner Litholrot DK (m-Toluidinsulfosäure  $\rightarrow$   $\beta$ -Naphthol), Pigmentscharlach 3 B (Anthranilsäure  $\rightarrow$  R-Säure). Gleich vorzüglich ist der Ca-Lack von Litholrubin BN (p-Toluidin-o-sulfosäure  $\rightarrow$   $\beta$ -Oxynaphtoesäure) während der Ba-Lack in der nächsten Reihe einzuordnen ist, die auch noch gut genannt werden kann. Hierzu gehören Naphtholgelb S, Echtlchtgelb 3 G (p-Chloranilin  $\rightarrow$  1-p-Sulfophenyl-3-methyl-5-pyrazolon), Litholechtorange R (2,4-Dinitranilin  $\rightarrow$   $\beta$ -Naphthol), Orange II, die Anthosine (Toluidine  $\rightarrow$  Dichlorbenzoyl-K-Säure), m-Nitro-p-toluidinrot, Litholrote außer DK, Hansagrün (Azin), Alkaliblau und Säuregrün. Schlecht sind die Triphenylmethanfarbstoffe und vor allem p-Nitranilinrote. Ferner sublimiert Litholechtgelb GG (Formaldehyd  $\rightarrow$  p-Chlor-o-nitranilin). Die Hansagelbe sind gut hitzebeständig, noch besser das Produkt aus diazotiertem  $\alpha$ -Aminoanthrachinon und Acetessiganiliden.

## 7. Deckkraft und Transparenz.

In den meisten Fällen wird von einer Pigmentfarbe verlangt, daß sie gut deckt; für den Dreifarbendruck hingegen ist es wesentlich, daß die Druckfarbe durchscheinend (transparent oder lasierend) sei. Die organischen Pigmentfarben haben ohnehin nicht die Deckkraft der Mineralfarben, trotzdem müssen für den Dreifarbendruck noch besondere Farben hergestellt werden, um den Anforderungen zu genügen. — Für deckende Pigmentfarben sind die unlöslichen Pigmentfarbstoffe besonders geeignet, z. B. die Autolrote, Litholechtorange RN, Litholgelbe, Litholechtscharlach und die entsprechenden Marken der anderen I. G. Fabriken. Von Azofarblacken sind die Litholrote R, GG und 3BN vorzüglich, sie werden aber noch übertroffen von Litholrot DK (Heliorot MLT = m-Toluidinsulfosäure  $\rightarrow$   $\beta$ -Naphthol, Ba-Lack). Auch die Litholrubine sind von guter Deckkraft. Das gleiche gilt von den Lacken der Eosine und des Phloxins.

Um transparente Farben zu erzeugen wurden früher bei gelben Farbstoffen Pyrazolonfarbstoffe sulfiert und dann verlackt. Sulfo-

gruppen erniedrigen die Deckkraft. Von dieser Eigenschaft machte man auch bei den Ponceaus Gebrauch. Ein möglichst lasierendes Substrat (Tonerdehydrat) ist natürlich Grundbedingung. Zinnlacke spielen auch eine wesentliche Rolle. Sie werden z. B. bei den Farbstoffen: Echtlichtgelb, Tartrazin und Naphtholgelb S hergestellt, um transparente Farben zu erhalten. Die hervorragende Transparenz der Alizarinlacke wurde schon bei Beginn des Dreifarbendruckes ausgenützt als Chromgelb, Pariserblau und Krapplack allein Normalfarben waren. Die neuen Fanalfarben sind zum größten Teil transparent und haben sich im Dreifarbendruck Eingang verschafft. Orange II ist noch für Blechdruck zu erwähnen, wo es für Goldtöne als transparenter Lack angewandt wird. Die Anwesenheit von Halogen in einem Farbstoff begünstigt dessen Transparenz. Eine große Anzahl von Farbstoffen für die Pigmentfarbenfabrikation enthalten Chlor. Der Grund ist vorwiegend die Klarheit der Nuancen, die dadurch verursacht wird, vielleicht ist aber auch die damit verbundene Transparenz beobachtet worden. Die Höchster Farbwerke erzeugen Hansagelb G und 5 G transparent und deckend. Hansagelbe sind in wenig verdünntem Zustande schon stark transparent. Es war daher interessant festzustellen, ob durch Konstitutionsveränderung eine noch größere Transparenz hervorgerufen würde. Es stellte sich heraus, daß zwischen den deckenden und transparenten Hansagelben kein konstitutioneller Unterschied besteht, sondern nur ein verschiedener Verteilungsgrad vorhanden ist. Die deckenden Sorten sind feiner, die transparenten gröber verteilt. —

Bei den eigenen Versuchen wurde folgendes festgestellt:

Echte Lackfarbstoffe können aus Oxaminsäure nur wenige erzeugt werden. Am besten war die Kombination von m-Aminophenylloxaminsäure mit Chromotropsäure; gut sind noch diejenigen mit M-Säure und Chicagosäure; mittel:  $\beta$ -Naphthol, Schäffersäure, R-Salz, G-Salz,  $\epsilon$ -Säure,  $\gamma$ -Säure, Acetyl- $\gamma$ -Säure, 1,3-Naphtholsulfosäure, S-Säure und Phenyl-H-Säure; schlecht: Nevile-Winthersäure, J-Säure (sauer und alkalisch gekuppelt), Acetyl-H-Säure. Beim Ersatz der obigen Diazokomponente durch o-Chlor-p-aminophenylloxaminsäure wurde keine Verbesserung erzielt. Es wurde ein Versuch gemacht, einen blauen, sauren

Lackfarbstoff herzustellen (siehe Tabelle V, Nr. 54 und 55), indem die o-Chlor-p-aminophenylloxaminsäure mit Phenyl-H-Säure gekuppelt, der entstehende Monoazofarbstoff verseift und dann mit Chlorbenzoyl-K-Säure nochmals gekuppelt wurde. Dieser Disazofarbstoff ließ sich mit Chlorcalcium und Türkischrotöl nur unvollständig verlacken. Er hat, wie alle blauen Farblacke, keine große Deckkraft. Die Lichtechtheit ist gut. — Bei der Verlackung der sauren Farbstoffe zeigte es sich, daß namentlich die Ca-Lacke schönere Farbtöne lieferten, als die Na-Salze der Farbstoffe; die Lichtechtheit wurde aber verschlechtert, was im Gegensatz zu den Erfahrungen beim Litholrot R steht. Eine deutlich erkennbare Verschlechterung wurde vor allem dann beobachtet, wenn Türkischrotöl in größerem Überschuß angewandt wurde (Nr. 12, Tabelle V). Bei vorsichtigem Gebrauch von Türkischrotöl konnte durch die Verlackung auch eine Verbesserung der Lichtechtheit erzielt werden (Nr. 29). Der letztere Farblack zeichnet sich auch durch besondere Erhöhung des Verteilungsgrades gegenüber dem Farbstoff aus. — Hervorgehoben sei das vorzügliche Fallen des Farbstoffes aus 1,3-Naphtholsulfosäure (Nr. 11 und 12) und dessen leuchtender Ton. Die beste Deckkraft weisen diejenigen Kombinationen auf, die  $\beta$ -Naphthol, G-Säure, 1,3-Naphtholsulfosäure, M-Säure, Chicagosäure und Chromotrop-säure enthalten.

Auf dem Gebiet der Pigmentfarbstoffe wurde zunächst versucht, hansagelartige Produkte herzustellen. Die Kombinationen mit Acetessiganilid (Nr. 13, 42, 52) standen aber in bezug auf Deckkraft, Leuchtkraft und Lichtechtheit weit hinter den Hansagelben. Am nächsten kam noch der Farbstoff aus m-Aminophenylloxaminsäure. Kupplungen mit  $\beta$ -Oxynaphtoesäure und Naphthol-AS ergaben keine brauchbaren Nuancen, und die Lichtechtheit ließ sehr zu wünschen übrig. — Interessante Pigmentfarbstoffe wurden mit Pyrazolonen erhalten (Nr. 40, 43, 56). Monoazofarbstoffe dieser Art sind orange gefärbt und von guter bis sehr guter Lichtechtheit. — Man kann zu guten roten Pigmentfarbstoffen gelangen, wenn man Oxaminsäuren mit Pyrazolonen kuppelt, die Oxalylgruppe durch Verseifung entfernt und die frei werdende Aminogruppe ebenfalls mit Pyrazolon kombiniert. Zum



Tabelle V. Pigmentfarben (4 Wochen belichtet).

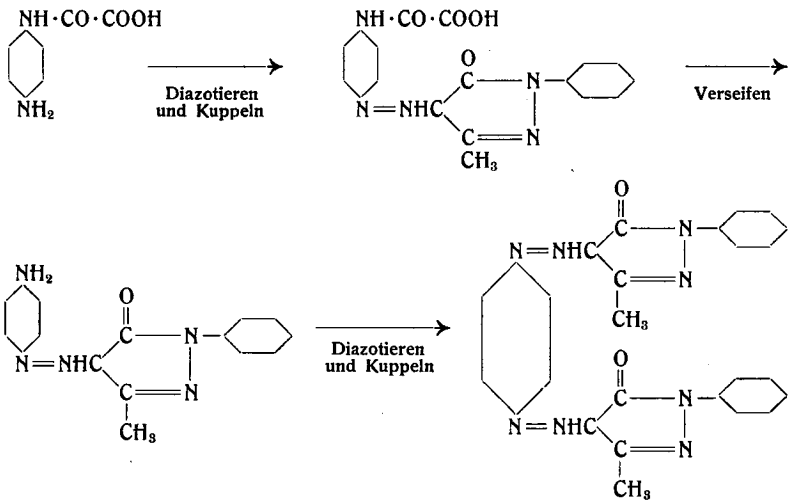
Nr.	Base	Komponenten	Lack	Farbe	Licht- echt- heit	Deckkraft	Bemerkungen
1	m-Aminophenyl- oxaminsäure	$\alpha$ -Naphthol	Ba	braun	3	schlecht	körnig
2	do.	$\beta$ -Naphthol	Ba	rot, etwas bron- zierend	2-1	gut	fein verteilt
3	do.	$\beta$ -Naphthol	Ca T. rot	desgleichen, reiner	2	gut	fein verteilt
4	do.	Schäffersäure	Ba	braun-rot	2	mittel	körnig
5	do.	R-Säure	Na	bläulich rot	2	mittel	
6	do.	R-Säure	Ca T. rot	bläulich rot	2	mittel	
7	do.	G-Säure	Ba	orange-rot	2	gut	fein verteilt
8	do.	Nevile-Winther-Säure	Na	rot	2-3	fast gut	fein verteilt
9	do.	Nevile-Winther-Säure	Ca T. rot	orange-rot	2-3	mittel	
10	do.	$\epsilon$ -Säure	Na	rot (dunkel)	2	ziemlich gut	fein verteilt
11	do.	1, 3-Naphtholsulfo- säure	Na	scharlach	2	gut	
12	do.	1, 3-Naphtholsulfo- säure	Ca T. rot	gelbrot, eosin- stichig	3	gut	sehr fein verteilt
13	do.	Acetessiganilid	Pigm.	gelb	2	mittel	sehr fein verteilt
14	do.	2>Acetessiganilid(?)	Pigm.	gelb-braun	2	mittel	
15	do.	J-Säure (alkalisch)	Na	braun	3	schlecht	körnig
16	do.	J-Säure (sauer)	Na	rötlicher	3	schlecht	körnig
17	do.	$\gamma$ -Säure (alkalisch)	Na	violett-braun	2	mittel	körnig
18	do.	$\gamma$ -Säure (sauer)	Na	etwas rötlicher	2	mittel	körnig
19	do.	Acetyl- $\gamma$ -Säure	Ca	bräunlich violett	2	mittel	unscheinbar
20	do.	Acetyl-H-Säure	Ca	bräunlich violett	2-3	schlecht	fein verteilt
21	do.	M-Säure	Ca	rot-violett	2-1	gut	fein verteilt
22	do.	M-Säure	Ca T. rot	rötlicher	2-1	gut	fein verteilt

Tabelle V (Fortsetzung). Pigmentfarben (4 Wochen belichtet).

Nr.	Base	Komponenten	Lack	Farbe	Licht- echt- heit	Deckkraft	Bemerkungen
23	m-Aminophenyl- oxaminsäure	M-Säure	Na	bläulicher	1-2	gut	fein verteilt
24	do.	SS-Säure	Ca	violett	1-2	gut	fein verteilt
25	do.	SS-Säure	Ca T. rot	purpur	2	gut	fein verteilt
26	do.	SS-Säure	Na	violett	2-3	mittel	unscheinbar
27	do.	Chromotropsäure	Ca	braun-violett	1!	mittel	—
28	do.	Chromotropsäure	Na	bordeaux-braun	3-2!	mittel	schöner Ton
29	do.	Chromotropsäure	Ca T. rot	violett-braun	1!	gut	
30	do.	S-Säure	Ca	violett	2	mittel	
31	do.	S-Säure	Ca	violett	2-1	gut	
32	do.	Phenyl-J-Säure	T. rot Na	violett-rötlich	3	schlecht	unscheinbar
33	do.	H-Säure	Na	violett	3-2	schlecht	unscheinbar
34	do.	Äthoxy-Clèvesäure	Na	violett-braun	2-3	ziemlich gut	
35	do.	1:Phenylmethyl- pyrazolon	Pigm.	orange-rot	2-3	gut	leuchtend
36	do.	2:β-Naphthol β-Oxynaphthoesäure	Na	violett-braun, bronzierend	2-3	stark	
37	do.	2×β-Oxynaphthoe- säure	Na	dunkel, rötlich blau, bronz.	2	sehr stark	
38	do.	Naphthol AS	Pigm.	purpurrot	2-3	mittel	
39	do.	2×Naphthol AS	Pigm.	bräunlicher	2-3	stark	
40	do.	Phenylmethylpyrazolon	Pigm.	bräunlich gelb	1-2	schwach	unscheinbar
41	do. (verseift)	Phenylmethylpyrazolon	Pigm.	bräunlich orange	2	mittel	
42	p-Aminophenyl- oxaminsäure	Acetessiganilid	Pigm.	gelb	2-3	schwächer als 21 stärker als 52	
43	do.	Phenylmethylpyrazolon	Pigm.	orange	2	gut	
44	do.	2×Phenylmethyl- pyrazolon	Pigm.	rot	1-2	hervorragend	sehr schön
45	o-Chlor-p-amino-	β-Naphthol	Na	rotbraun	3-2	mittel	

46	do.	$\beta$ -Naphthol	Ca T. rot	orangerot	3-2	besser	schön
47	do.	2 $\times$ $\beta$ -Naphthol	Pigm. Ca	braun violett	3	mittel	
48	do.	H-Säure	T. rot		1-2	ziemlich gut	
49	do.	R-Säure	Ca	rotbraun	3-2	mittel	
50	do.	$\gamma$ -Säure	T. rot	braun	1-2	mittel	
51	do.	Salicylsäure	T. rot	bräunlich gelb	2	mittel	
52	do.	Acetessiganilid	Na	gelb	2-3	schwächer als 42	
53	do.	Phenyl-H-Säure	Pigm.	violettgrau	2	sehr schlecht	unansehnlich
54	do.	1: Phenyl-H-Säure 2: Chlorbenzoyl- K-Säure	Ca	blau-violett	1-2	transparent	fällt schlecht
55	do.	1: Phenyl-H-Säure 2: Chlorbenzoyl- K-Säure	Ca	stahlblau	2-1	transparent	fällt schlecht
56	do.	Phenylmethylpyrazolon	Pigm.	orange	1	hervorragend	sehr schön
57	do.	2 $\times$ Phenylmethyl- pyrazolon	Pigm.	blaustichig rot	1-2	hervorragend	sehr schön
58	do.	1-p-Chlor-m-sulfo- phenyl-3-methyl- pyrazolon	Na	rotbraun	2-3	mittel	
59	do.	1-p-Chlor-m-sulfo- phenyl-3-methyl- pyrazolon	Ba	rotbraun	3	schwächer	
60	1, 4, 5, 8-Tetraamino- anthrachinon		Pigm.	stahlblau	2-1	transparent	nicht schön
61	Dianthracinoyloxamid		Pigm.	orange	1-2	mittel	fein verteilt
62	Hansageleb G	Acetessiganilid	Pigm.	reingelb	1	stark	sehr fein verteilt
63	m-Nitro-p-toluidin Litholechtschar- lach RN	$\beta$ -Naphthol	Pigm.	scharlach	1	stark	sehr fein verteilt identisch mit Hansarot B
64	m-Nitro-p-toluidin Pigmentlackrot LG 2-Cl-5-toluidin- 4-sulfosäure	$\beta$ -Naphthol	Ba	orangerot	2-1	gut	
65	Permanentrot 2G 2-4-Dinitranilin	$\beta$ -Naphthol	Pigm.	orange	1	stark	

Beispiel aus 1 Mol p-Aminophenylloxaminsäure und 2 Mol 1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazolon:



Man erhält einen unlöslichen Farbstoff von vorzüglicher Deckkraft, guter Licht-, Öl-, Sprit- und Kalkechtheit. Derartige Pigmentfarbstoffe aus Phenylendiaminen wurden bis jetzt nicht hergestellt, weil Oxaminsäuren nicht billig zu erhalten waren und die entsprechenden Acetylderivate beim Verseifen Schwierigkeiten bieten.

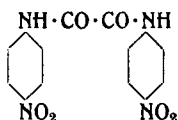
Die Einführung von Chlor (Nr. 57) bewirkt eine Verschiebung der roten Nuance nach blau, außerdem hat der Farbstoff weniger Deckkraft als der unchlorierte. Die gleiche Beobachtung wurde schon bei den Acetessiganilidkombinationen gemacht. Auch die anderen Farbstoffe aus o-Chlor-p-aminophenylloxaminsäuren decken schlechter als die entsprechenden unchlorierten Produkte. Chlorierung hat demnach außer der Erzeugung reinerer Nuancen auch eine Verminderung der Deckkraft zur Folge.

Da die m-Aminophenylloxaminsäure schönere Lackfarbstoffe erzeugte als die p-Derivate wurde auch der Versuch gemacht, das doppelte m-Pyrazolonderivat herzustellen. Der verseifte Monoazofarbstoff wurde diazotiert und ein Kupplungsversuch mit Pyrazolon vorgenommen. Er gelang aber nicht, hingegen kuppelte das Diazoprodukt noch mit β-Naphthol (Nr. 35).

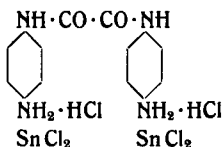
Die Nuance der Disazofarbstoffe mit zwei Pyrazolonen entspricht ungefähr derjenigen von Hansarot B (Litholechtscharlach R), ihre Lichtechtheit steht etwas hinter diesen zurück, ist aber noch als gut zu bezeichnen. Die Deck- und Leuchtkraft des Farbstoffes aus der p-Aminophenyloxaminsäure (Nr. 44) ist vorzüglich, und wegen seiner Schwerlöslichkeit ist er sehr weich und daher leicht auf Pigmentfarben zu verarbeiten.

#### IV. Über Diaryl-Oxamide.

Gerhard<sup>1</sup> erhielt durch Erhitzen von Salzen des Anilins auf Temperaturen über 100° Körper, die er als Anilide bezeichnete. Aus oxalsaurem Anilin bildet sich das Oxanilid, nebenbei entsteht noch etwas Formanilid, das durch kalten Alkohol extrahiert werden kann. — Rudolph<sup>2</sup> nitrierte Oxanilid in Eisessig mit rauchender Salpetersäure. Er erhielt in der Hauptsache p-Dinitroxanilid:



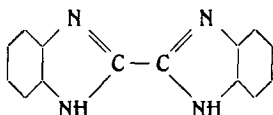
daneben eine kleine Menge eines isomeren Stoffes, den er nicht identifizierte. Das p-Derivat schmilzt bei 260°, bildet kleine, farblose Nadeln, ist löslich in kochendem Eisessig, wenig löslich in Alkohol, Benzol und Chloroform. Durch Reduktion in Eisessiglösung mit Zinn und Salzsäure entsteht nach Berichten Rudolphs ein farbloses, in derben Nadeln kristallisierendes Zinn-doppelsalz des entsprechenden Aminokörpers:



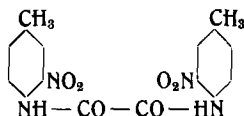
<sup>1</sup> Ann. 60, 308 (1846).

<sup>2</sup> Ann. 209, 366 (1881).

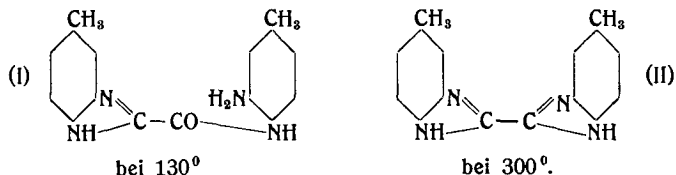
Beim Versuch dieses in die freie Base zu überführen, erhielt er aber p-Phenylendiamin, erkenntlich am Schmelzpunkt von 140°. — v. Herff<sup>1</sup> stellte das isomere o-Dinitrooxanilid dar. Er ging jedoch von o-Nitranilin aus und erhitzte mit wasserfreier Oxalsäure auf 120—140° (siehe auch Seite 10). Er beschreibt das „Oxorthonitrilid“ als gelbes Pulver, das über 300° schmilzt, in Alkohol, Benzol, Äther, Schwefelkohlenstoff, Aceton und Wasser unlöslich, in Eisessig kaum löslich ist. Es ist teilweise unzersetzt flüchtig und verdichtet sich in farblosen Täfelchen. Durch Kochen der Lösung in Eisessig mit fein gekörntem Zinn erhielt er die entsprechende Base, die bei 300° noch nicht schmolz und in langen, gelben Nadeln kristallisierte. Sie ist ziemlich leicht löslich in Eisessig, schwer löslich in Alkohol, Äther, Benzol, Chloroform und Aceton, unlöslich in Wasser, Schwefelkohlenstoff und Petroleum. v. Herff stellte fest, daß die Base nur in Form des Anhydrids auftritt:



Auch das Kondensationsprodukt von m-Nitro-p-toluidin und Oxalsäure, Nitrooxalytoluidid



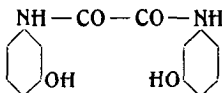
wurde reduziert und zwar von O. Hinsberg<sup>2</sup>, der auch hier feststellte, daß sich leicht Anhydroverbindungen bilden und zwar in zwei Stufen:



<sup>1</sup> Ann. 209, 367 (1881).

<sup>2</sup> Ber. 15, 2690 (1882).

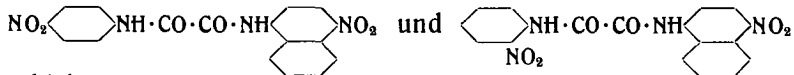
R. Meyer und W. Sundmacher<sup>1</sup> stellten m-Dioxyphenyl-oxamid her:



durch Erhitzen von gleichen Teilen Oxalester und m-Aminophenol.

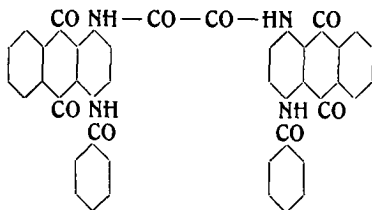
Es gibt also verschiedene Möglichkeiten Oxamide herzustellen und man kann sagen, daß Oxalsäure mit aromatischen NH<sub>2</sub>-Gruppen sich leicht kondensiert. Trotzdem behaupteten J. Bishop Tingle und C. E. Burke<sup>2</sup>, daß „simply mixtures of the constituents“ entstünden, wenn Nitraniline in alkoholischer Lösung oder in der Schmelze mit Oxalsäure behandelt werden.

Suida<sup>3</sup> stellte asymmetrische Diaryloxamide her, z. B. Oxanilid-o-carbonsäure aus Oxanilsäureester und Anthranilsäure, p-Phenylazooxanilid aus p-Aminoazobenzol und Oxanilester, p-Amino-oxanilid aus p-Phenylendiamin und Oxanilester. p-Nitrooxanilid konnte durch Zn-Staub und Eisessig nicht reduziert werden, es wurde nicht angegriffen! — Auch ein Produkt, das einen Benzol- und einen Naphthalinkern enthält, wurde von ihm hergestellt, welches er nitrierte, wobei er die Körper



erhielt.

In neuerer Zeit<sup>4</sup> wurde die Bildung von Oxamiden der Anthrachinonreihe zur Darstellung von Küpenfarbstoffen in Vorschlag gebracht. Danach wird 1-Amino-4- oder 5-benzoylaminoanthrachinon mit Oxalylchlorid behandelt. Dann entsteht ein Produkt von der Zusammensetzung:



<sup>1</sup> Ber. 32, 2117 (1899).

<sup>2</sup> Journal of the Amer. Chem. Soc. 1909, 1317.

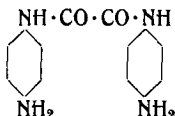
<sup>3</sup> C. 1911, 1687.

<sup>4</sup> C. 1926, I, 244 (By) und D. R. P. 432579, Friedländer XV, S. 684.

Zum gleichen Resultat gelangt man laut Patent, wenn 1,1-Di-anthrachinoyloxamid nitriert, mit Natriumsulfhydrat reduziert und dann benzoiliert wird.

Bei den Versuchen zur Herstellung von Oxaminsäuren stellte es sich heraus, daß bei Einwirkung von Oxalsäure auf Nitraniline in Nitrobenzollösung bei 180° keine Oxaminsäuren, sondern Dinitrooxanilide entstehen, wenn man 2 Mole Aminokörper und 1 Mol wasserfreie Oxalsäure anwendet. Es wurden daher die gleichen Basen, welche zu Oxaminsäuren verarbeitet worden waren, auch in Nitrobenzol zu den entsprechenden Oxamiden kondensiert. Es stellte sich heraus, daß die in der Literatur gemachten Angaben über die physikalischen Eigenschaften der Dinitrooxanilide falsch sind.

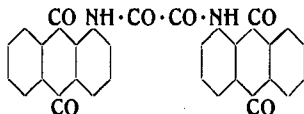
Ein Reduktionsversuch des p-Dinitrooxanilids mit Zinn und Salzsäure ergab das Chlorhydrat einer Base, das mit H-Säure gekuppelt einen reinblauen Farbstoff bildete. Da es von großem Interesse gewesen wäre, die Base p-Diaminooxanilid



zu isolieren, wurden zahlreiche Versuche hierzu vorgenommen. Dabei wurde von der Vermutung ausgegangen, daß obiger blauer Farbstoff aus dieser Base entstehe, während p-Phenylendiamin mit H-Säure einen rotvioletten Farbstoff liefern würde. Als Reduktionsverfahren wurden versucht: Fe und wenig HCl, Zinkstaub und wenig HCl, Zinkstaub und Natronlauge, Zink und Eisessig in alkoholischer Lösung, Zinn und Salzsäure, Zinnchlorür in wäßriger Lösung und H<sub>2</sub>S in alkoholischer Lösung. Auch die Konzentrationen und Temperaturen wurden systematisch verändert. Das Ergebnis aller Versuche war, daß schwache Reduktionsmittel keinen Einfluß auf das Nitroprodukt haben, daß aber, sobald bei den stärkeren eine Reduktion eintrat, auch gleich eine Verseifung stattfand. Die Elementaranalyse des Reduktionsproduktes, das mit Zinn und Salzsäure erhalten wurde und einen blauen Farbstoff mit H-Säure lieferte, ergab, daß auch in diesem Fall p-Phenylendiamin in Form des Chlorhydrates vorlag.



Schließlich wurden Kondensationsversuche in Nitrobenzollösung auch mit  $\alpha$ -Aminoanthrachinon ausgeführt, da dann das  $\alpha$ -Dianthrachinoyloxamid



entstehen sollte.

Dieser Körper ist in der Literatur noch nicht beschrieben und ist daher von besonderem Interesse. Es wurde ein rotbraunes Produkt erhalten, das bei 245° schmolz und sich als unverändertes  $\alpha$ -Aminoanthrachinon erwies. Hierauf wurde eine Kondensation von Anthrachinon- $\alpha$ -oxaminsäure und  $\alpha$ -Aminoanthrachinon in Nitrobenzollösung vorgenommen. Es entstand ein stark orangerot gefärbter Körper vom Schmelzpunkt 205° (sintert bei 180°). Derselbe läßt sich mit Hydrosulfit in alkalischer Lösung verküpen (rote Küpe) und zieht schwach orange auf Baumwolle. Er hat aber keine genügende Affinität zur Faser, um als Farbstoff verwendet zu werden. Da aber substituierte Verbindungen desselben Grundkörpers nach dem D.R.P. 432579 (siehe Seite 63) gute Küpenfarbstoffe sind, sollen weitere Versuche unternommen werden, um nach diesem Verfahren Küpenfarbstoffe herzustellen.

## Experimenteller Teil.

### 1. p-Nitrophenyloxaminsäure (Kugelfverfahren)<sup>1</sup>.

1 Mol p-Nitranilin . . . . . = 138 g,

2<sup>1</sup>/<sub>2</sub> Mole Oxalsäure wasserfrei . . . . = 225 g

werden in einer Reibschale innig vermischt. Hierauf werden sie in einem eisernen Kessel, der mit einem kräftigen Rührwerk versehen ist (siehe Fierz, Grundlegende Operationen der Farbenchemie, 3. Auflage, Seite 164/5, Abbildung 23a und b) hineingegeben. Zu beiden Seiten des Rührers werden je drei Stahlkugeln (à 200 g) in den Kessel gelegt, derselbe verschlossen und das Rührwerk in Gang gesetzt. Der Kessel ist von einem Ölbad umgeben, das nun langsam angeheizt wird, bis nach ca. 2 Stunden eine Temperatur von 110° erreicht ist, die 12 Stunden eingehalten werden muß. Das sich bildende Wasser wird durch Evakuieren entfernt. Zuerst bildet sich das oxalsaure Salz des p-Nitranilins, das dann allmählich in die Oxaminsäure übergeht. Das Ende der Reaktion erkennt man an der Schwerlöslichkeit des Reaktionsproduktes in warmem Wasser. Ist dieselbe eingetreten, so wird mit kaltem Wasser dreimal gewaschen, um die überschüssige Oxalsäure zu entfernen. Nach dem Filtrieren und Trocknen erhält man ein schwach gelbgefärbtes, technisch reines Produkt (Schmelzpunkt 205°) in quantitativer Ausbeute. Aus heißem Wasser umkristallisiert schmilzt es bei 210° C (entspricht den Angaben von Aschan).

### 2. m-Nitrophenyloxaminsäure.

Verfahren wie 1. Reaktionstemperatur 110—120° C. Das rohe Produkt ist grau gefärbt. Nach dem Umkristallisieren aus Wasser

<sup>1</sup> Das Verfahren ist von der Firma Kuhlmann, Paris, patentiert. Französische Patent-Anmeldung 251571 vom 20. Februar 1928.

(in dem es etwas leichter löslich ist als die p-Säure) ist es gelb gefärbt und schmilzt bei 159° C. Es kristallisiert mit 2 Molekülen H<sub>2</sub>O.

### 3. o-Nitrophenyloxaminsäure.

Verfahren wie 1., Reaktionstemperatur 130°. Reines Produkt orange gefärbt. Schmelzpunkt 112° C.

### 4. o-Chlor-p-nitrophenyloxaminsäure.

Verfahren wie 1., Reaktionstemperatur 120°, rohes Produkt cremefarbig, aus Wasser und Alkohol umkristallisiert schwach gelbfärbte Nadeln. Schmelzpunkt 161—162°.

Analyse:

C<sub>8</sub>H<sub>6</sub>O<sub>5</sub>N<sub>2</sub>Cl. Berechnet: N = 11,46 %, gefunden: N = 11,68 %.

### 5. p-Aminophenyloxaminsäure.

200 g Gußeisenpulver,

1 Liter Wasser

werden mit 50 ccm konz. Salzsäure versetzt, um das Eisen anzuzüßen. Hierauf wird ein Viertel des Kondensationsproduktes 1 (= 1/4 Mol p-Nitrophenyloxaminsäure) langsam der kochenden Reduktionslösung zugegeben (ca. 1/2 Stunde). Für gutes Rühren während der ganzen Reduktion ist Sorge zu tragen. Nach einstündigem Kochen ist die Reduktion beehdet, was durch Tupfproben auf Filtrierpapier an der Farblosigkeit des auslaufenden Ringes erkannt wird.

Mit 30 g Kreide wird ein Teil des gelösten Eisens gefällt, und die Oxaminsäure in das leichter lösliche Ca-Salz überführt. Dann erst wird mit Soda das Eisen völlig niedergeschlagen (ca. 45 g Soda). Es ist noch nötig die Lösung schwach lackmusalkalisch zu machen, da sonst ein Teil der Oxaminsäure beim Filtrieren im Eisenschlamm zurückbleibt. Man filtriert heiß und wäscht den Rückstand nochmals mit wenig sodahaltigem heißen Wasser aus. Die vereinigten Filtrate werden bis zur schwach kongosauren Reaktion angesäuert. Die p-Aminophenyloxaminsäure fällt dann kristallin aus. Sie ist in Alkohol schwer löslich, kann aber aus heißem Wasser umkristallisiert werden. Sie wird dann

in Form farbloser Nadelchen erhalten, die sich bei 250° schwärzen und bei 280° noch nicht schmelzen.

Analyse:

$C_8H_8O_3N_2$ . Berechnet: C = 53,32 %    H = 4,46 %  
Gefunden: C = 53,26 %    H = 4,22 %.

Ausbeute aus 1 Mol p-Nitranilin = 169 g p-Aminophenyl-oxaminsäure (entspricht 93,9 % der Theorie).

### 6. m-Aminophenylloxaminsäure.

Verfahren wie 5. Das Ca-Salz ist leichter löslich als beim p-Derivat und die Isolierung der Oxaminsäure daher leichter. Sie fällt rein weiß und sehr voluminös aus. Man kann sie auch aus Wasser umkristallisieren und erhält dann lange farblose Nadeln, die bei 235° C schmelzen.

Analyse:

$C_8H_8O_3N_2$ . Berechnet: C = 53,3 %    H = 4,4 %  
Gefunden: C = 53,07 %    H = 4,11 %.

Ausbeute aus 1 Mol m-Nitranilin = 138 g m-Aminophenyl-oxaminsäure (entspricht 76,7 % der Theorie).

### 7. o-Aminophenylloxaminsäure.

Verfahren wie 5. Lange weiße Nadeln, die bei 250° C noch nicht schmelzen.

Analyse:

$C_8H_8O_3N_2$ . Berechnet: C = 53,3 %    H = 4,4 %  
Gefunden: C = 59,24 %    H = 3,6 %.

Produkt unrein.

### 8. o-Chlor-p-aminophenylloxaminsäure.

Verfahren wie 5. Schwach gelbliche kleine Blättchen. Schmelzpunkt 245° (unter Zersetzung).

Analyse:

$C_8H_7O_3N_2Cl$ . Berechnet: Cl = 16,53 %    N = 13,05 %  
Gefunden: Cl = 16,43 %    N = 13,28 %.

Ausbeute aus 1 Mol o-Chlor-p-nitranilin = 178 g o-Chlor-p-aminophenylloxaminsäure (entspricht 83 % der Theorie).

### 9. Hydrazin der p-Aminophenylloxaminsäure.

- a)  $\frac{1}{10}$  Mol = 18 g p-Aminophenylloxaminsäure werden mit Sodalösung gerade neutralisiert und gelöst. Sodann werden  
10 ccm NaOH (30 %) und  
35 ccm NaNO<sub>2</sub> (20 %) zugesetzt und auf 0° C gekühlt. Durch Zugabe von  
30 ccm HCl (konz.) wird der Diazokörper ausgefällt.
- b)  $\frac{1}{5}$  Mol = 25 g Zinn werden in  
200 ccm HCl gelöst.

Bei einer Temperatur von 0—5° C wird unter gutem Rühren a) zu b) gegeben, wobei anfänglich alles in Lösung geht. Erst gegen Ende der Zugabe fällt das salzsaure Salz des Hydrazins aus. Aus Methylalkohol umkristallisiert schmilzt es bei 194° C (unter Zersetzung). Es ist schwach bräunlich gefärbt, unlöslich in Äther und Äthylalkohol, schwerlöslich in Eisessig, löslich in Methylalkohol, ebenso in Sodalösung.

Analyse:

C<sub>8</sub>H<sub>10</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>Cl. Berechnet: N = 18,14 %; gefunden: N = 18,70 %.

Ausbeute: 16,6 g (100 % ige Ware) = 72,2 % der Theorie (23 g).

### 10. Pyrazolon der p-Aminophenylloxaminsäure.

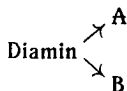
12 g (=  $\frac{1}{20}$  Mol) des salzsauren Hydrazins (9) wurden in 100 g Essigsäure (40 %) gelöst. Dann wurden 6,5 g Acetessigester, der vorher mit einigen Tropfen Pyridin enolisiert worden war, zugesetzt und das Ganze am Rückfluß gekocht. Nach einstündigem Kochen wurde abkühlen gelassen, wobei 3 g einer kristallinen schwach bräunlichen Substanz vom Schmelzpunkt 207° erhalten wurden. Das Filtrat wurde mit konz. HCl versetzt und eingedampft. Beim Abkühlen kristallisierte eine zweite rein weiße Fraktion, die bei 267° schmolz. Durch weiteres, vorsichtiges Eindampfen konnten noch 6 g einer bei 165—170° schmelzenden Fraktion erhalten werden. Durch Mischproben wurde festgestellt, daß diese letzte Fraktion zum größten Teil aus unverändertem Hydrazin bestand.

### 11. Saure Monoazofarbstoffe aus Oxaminsäuren.

Beispiel: Die Oxaminsäure wurde, um konzentriert arbeiten zu können, wie unter 9 a angegeben, indirekt diazotiert und der Überschuß an Säure mit Natriumacetat abgestumpft. Die zweite Komponente wurde in überschüssiger Soda gelöst, von Verunreinigungen abfiltriert, auf 0° C abgekühlt, und dann die Diazolösung, die keinen Nitritüberschuß enthalten darf, unter starkem Rühren zugegossen. Nach beendeter Kupplung wurde über Nacht stehen gelassen, am anderen Morgen aufgewärmt, ausgesalzen und filtriert. Der isolierte Farbstoff wurde nochmals durch Auflösen in Wasser und abermaliges Aussalzen umgefällt. Die Ausbeuten betragen 60—70% der Theorie. doch wurde nicht besonders auf Ausbeute gearbeitet.

### 12. Disazofarbstoffe aus Oxaminsäuren.

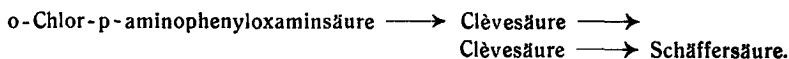
Schema:



Der Monoazofarbstoff Oxaminsäure  $\rightarrow$  A wurde wie unter 11. angegeben hergestellt. Dann wurde er mit der 20fachen Menge 15% iger Natronlauge  $\frac{1}{2}$  Stunde gekocht und verseift. Durch Neutralisation mit konz. HCl wurde der verseifte Farbstoff ausgefällt. Enthält die Komponente A saure Gruppen, so ist der Farbstoff leicht löslich und kann direkt diazotiert werden. Ist der verseifte Monoazofarbstoff schwer- oder unlöslich, so muß er indirekt diazotiert werden (siehe 16., Pigmentfarbstoff). Die Diazolösung oder Suspension wird mit Natriumacetat abgestumpft und dann bei 0—5° in eine sodaalkalische Lösung von B eingegossen.

### 13. Polyazofarbstoffe aus Oxaminsäuren.

Beispiel:



a) Diazotierung der Oxaminsäure:

6 g o-Clor-p-aminophenyloxaminsäure ( $\frac{1}{40}$  Mol) werden in 100 ccm Wasser und

5 ccm NaOH (30%) gelöst, dann  
72 ccm NaNO<sub>2</sub> (20%) zugegeben und auf 0°  
abgekühlt. Auf Zusatz von  
8 ccm HCl (30%) tritt Diazotierung ein.

Nachdem dieselbe beendet ist, wird mit Natriumacetat, am besten in Lösung, abgestumpft bis die saure Reaktion auf Kongopapier gerade verschwindet.

b) 1. Kupplung:

5,6 g Clèvesäure (1,7) werden in 10% iger Sodalösung neutral gelöst und dann

4 g Natriumacetat zugesetzt.

Nach Abkühlung der Lösung auf 0° wird die Diazolösung A einlaufen gelassen. Man läßt 4 Stunden unter Eiskühlung und dann über Nacht unter Wasserkühlung gut rühren. Hierauf werden 5 ccm NaOH (30%) zur Neutralisation (auf Lackmus) zugefügt und nochmals eine Stunde gerührt. Die rötlichgelb erscheinende Farbstofflösung wird nun aufgeköcht und ausgesalzen. Sodann wird filtriert und der Filterkuchen mit 10% iger Kochsalzlösung gewaschen.

c) Diazotierung des Monoazofarbstoffes:

Der Farbstoff B wird in

160 ccm Wasser gelöst mit

7 ccm NaOH (30%) und

8 ccm NaNO<sub>2</sub> (20%) versetzt, auf 0° abgekühlt und durch Zusatz von

10 ccm HCl (30%) diazotiert.

Man rührt unter Kühlung über Nacht. Dann wird der braune Diazokörper rasch abfiltriert, in Eiswasser angeschlemmt und mit Natriumacetat bis neutral auf Lackmus abgestumpft. Die Suspension wird in folgende Lösung einlaufen gelassen:

d) 2. Kupplung.

5,6 g Clèvesäure (1,7),

160 ccm Wasser, mit Soda behandelt bis neutral auf Lackmus und dann mit

6 g Natriumacetat versetzt.

Man läßt 4 Stunden unter Kühlung rühren, setzt 2 g Soda hinzu und rührt 12 Stunden ohne Kühlung weiter. Dann wird die violettrote Farbstofflösung mit

30 ccm HCl (30 %) behandelt, wobei die Farbe nach blauviolett umschlägt, aufgekocht und mit

60 g Kochsalz der Disazofarbstoff ausgesalzen.

Man filtriert und wäscht mit 15 % iger Kochsalzlösung. Der Farbstoff ist mit violettblauer Farbe in Wasser löslich.

e) Diazotierung des Disazofarbstoffes.

Man löst in

160 ccm Wasser, versetzt mit

9 ccm NaOH (30 %), wobei die Farbe nach rot umschlägt,

8 ccm NaNO<sub>2</sub> (20 %), kühlt auf 0° und gibt

12 ccm HCl (30 %) hinzu zur Diazotierung.

Nach 12 stündigem Rühren unter guter Kühlung wird der Diazokörper rasch abfiltriert, in Eis angeschlemmt und gekuppelt mit

f) 3. Kupplung.           5,6 g   Schäffersäure, gelöst in  
                              120 ccm Wasser und  
                              20 g    Soda.

Man läßt 2 Stunden rühren und dann über Nacht bei gewöhnlicher Temperatur stehen. Die Farbstofflösung sieht immer noch violett und unscheinbar aus. Man salzt aus und filtriert.

g) Verseifung des Trisazofarbstoffes.

Zur Verseifung wird der Farbstoff in

80 ccm Wasser und

80 ccm NaOH (30 %) gelöst

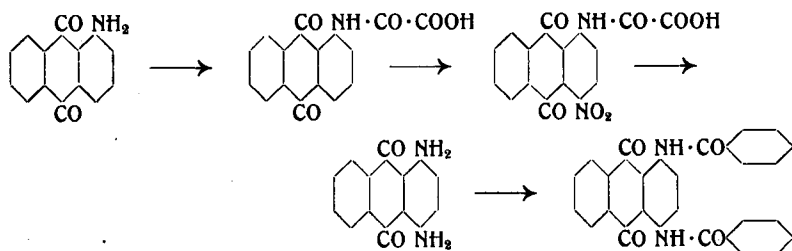
und  $\frac{1}{2}$  Stunde gekocht. Man beobachtet schon in den ersten Minuten einen Farbumschlag nach blau hin. Man läßt abkühlen, neutralisiert mit Salzsäure, stumpft mit Soda ab und filtriert. Der Rückstand wird solange mit 15 % iger Kochsalzlösung gewaschen, bis das Filtrat farblos erscheint.

Ausbeute 9 g Farbstoff (entspricht 38 % der Theorie: 23,7 g). Der Farbstoff löst sich mit etwas violettstichiger dunkelblauer Farbe. Erst bei der Entwicklung mit  $\beta$ -Naphthol auf der Faser kommt der reinblaue Ton zum Vorschein.



## 14. Darstellung von Algolrot 5 G und ähnlichen Farbstoffen aus $\alpha$ -Aminoanthrachinon.

Reaktionsschema:



### a) Darstellung der Anthrachinon-1-oxaminsäure:

235 g  $\alpha$ -Aminoanthrachinon,  
 440 g Oxalsäure (wasserfrei) = fünffacher Überschuß  
 werden im Verfahren (1) in einem eisernen Kessel, 12 Stunden auf  $150\text{--}160^\circ$  unter ständigem Rühren und Kugeln erwärmt. Die Behandlung wird weitere 24 Stunden bei  $160\text{--}170^\circ$ , und schließlich bei  $170\text{--}180^\circ$  3—4 Stunden lang durchgeführt. Während der ganzen Zeit wird das entstehende Wasser durch Evakuierung abgesaugt. Hierbei wird ein Teil der Oxalsäure mitgerissen. Der Rest des Überschusses wird durch Waschen des Reaktionsproduktes mit kaltem Wasser (ca. 3 Liter auf obige Menge) entfernt. Man erhält 298 g  $\alpha$ -Anthrachinon-oxaminsäure vom Schmelzpunkt  $223\text{--}224^\circ$  (Literatur  $226^\circ$ ). Die Ausbeute ist  $96\%$  der Theorie.

### b) Nitrierung zu 4-Nitroanthrachinon-1-oxaminsäure:

75 g Anthrachinonoxaminsäure werden in  
 750 g Schwefelsäure ( $66^\circ$  Bé) gelöst. In einem Nitrierstutzen wird die Lösung auf  $0^\circ$  abgekühlt und bei  $0\text{--}2^\circ$  28,5 g  $\text{KNO}_3$  (welches vorher bei  $120^\circ$  gut getrocknet sein muß) unter gutem Rühren zugegeben. Man hält dann die Temperatur 6 Stunden auf  $0^\circ$  und läßt über Nacht in der Kälte stehen. Dann gießt man auf ca. 3 kg Eis und filtriert ab. Zum Entsäuern wird der Rückstand zunächst mit 3 Liter Wasser angerührt und nochmals filtriert und hierauf in einem Becherglas mit  $\text{NH}_3$  abgestumpft.

c) Reduktion zu 1,4-Diaminoanthrachinon:

Die abgestumpfte Suspension des Nitrokörpers wird mit 263 g Schwefelnatrium versetzt und eine Stunde lang gut gekocht. Durch die starke Alkalinität tritt gleichzeitig Verseifung ein, und man erhält den violett gefärbten Diaminokörper. Derselbe wird abfiltriert und solange mit kaltem Wasser gewaschen, bis das Filtrat vollkommen farblos erscheint.

Die Ausbeute beträgt 60 g 1,4-Diaminoanthrachinon, entsprechend 98 % der Theorie. Schmelzpunkt 260—265° (Literatur 268°).

d) Kondensation von 1,4-Diaminoanthrachinon mit Benzoylchlorid.

64 g Diaminoanthrachinon werden in 600 g o-Dichlorbenzol gelöst. Der Rundkolben wird mit einem Steigrohr versehen und dann unter Kochen 64 g Benzoylchlorid innerhalb einer Stunde zugegeben.

Darauf wird noch  $\frac{3}{4}$  Stunde weitergekocht, bis keine HCl-Entwicklung mehr stattfindet. Man läßt abkühlen, filtriert das abgeschiedene Algolrot 5 G ab und wäscht mit absolutem Alkohol. Ausbeute 76 g = 84,4 % der Theorie.

e) Kondensation mit m-Anisoylchlorid.

3,8 g 1,4-Diaminoanthrachinon und 5,2 g m-Anisoylchlorid gaben nach dem gleichen Verfahren wie 14 d) 5,5 g Farbstoff.

Ausbeute = 68 % der Theorie.

f) Kondensation mit p-Anisoylchlorid.

6 g 1,4-Diaminoanthrachinon und 8,5 g p-Anisoylchlorid gaben 6,8 g Farbstoff.

Ausbeute = 53 % der Theorie. Violette, dunkles, kristallinisches Pulver.

g) Kondensation mit  $\alpha$ -Naphthoylchlorid.

1,8 g 1,4-Diaminoanthrachinon und

3 g  $\alpha$ -Naphthoylchlorid gaben 3,6 g Farbstoff.

Ausbeute = 88 % der Theorie. Rotbraunes, kristallinisches Pulver.

h) Kondensation mit  $\beta$ -Naphthoylchlorid.

2,4 g 1,4-Diaminoanthrachinon und

4 g  $\beta$ -Naphthoylchlorid gaben 4,5 g Farbstoff.

Ausbeute = 83 % der Theorie.

### 15. Verlackung von sauren Farbstoffen.

Das Na-Salz der sauren Farbstoffe ist meistens leicht löslich in Wasser und daher für die Zwecke der Pigmentfarbenindustrie nicht geeignet. Man führt es daher häufig in das Ba- und Ca-Salz über. Dieser Vorgang wird Verlackung genannt, und die gebildeten und löslichen Salze heißen Farblacke. Da möglichst feine Verteilung der Farblacke von großer Wichtigkeit ist, findet die Verlackung in Gegenwart von Verteilern, wie Türkischrotöl, Monopulseife und dergleichen statt. Je nach den Eigenschaften des Farbstoffes spielen Konzentration und Temperatur eine ausschlaggebende Rolle. Für die bei dieser Arbeit ausgeführten Versuche hat sich folgendes Verlackungsverfahren durchschnittlich bewährt.

1 g Farbstoff wird in

200 ccm Wasser bei 50° gelöst. Dann werden

0,4 ccm Türkischrotöl zugesetzt und hierauf

5 ccm  $\text{CaCl}_2$  in 10 %iger Lösung.

Ist der Farbstoff nicht leicht löslich, so wird zur völligen Verlackung noch 15–20 Minuten gekocht, dann wird filtriert, mit Wasser gewaschen und bei niedriger Temperatur getrocknet.

### 16. Disazofarbstoffe aus Oxaminsäuren als Pigmentfarbstoffe.

Beispiel:

$\text{N}=\text{N} \longrightarrow$  Phenylmethylpyrazolon



$\text{N}=\text{N} \longrightarrow$  Phenylmethylpyrazolon.

$\frac{1}{40}$  Mol = 4,5 g p-Aminophenylloxaminsäure werden wie im Verfahren 13a) angegeben indirekt diazotiert und die überschüssige Säure mit Natriumacetat abgestumpft.

4,5 g Phenylmethylpyrazolon werden heiß in Soda gelöst und dann mit Essigsäure fein verteilt wieder ausgefällt. In diese

Suspension wird die Diazolösung einlaufen gelassen. Es entsteht bald ein orange gefärbter unlöslicher Farbstoff. Man filtriert und wäscht mit Wasser.

Ausbeute 8,5 g (entspricht 94,4 % der Theorie).

Dieser Farbstoff wurde mit 10 %iger Natronlauge verseift. Nach 5 Stunden schied sich die braungefärbte Base aus. Sie wurde abfiltriert. Aus  $\frac{1}{100}$  Mol = 3 g Base und 1,75 g Phenylmethylpyrazolon wurde durch essigsäure Kupplung, wie oben, ein leuchtender, scharlachroter, unlöslicher Farbstoff erhalten.

Ausbeute 4,2 g = 88,4 % der Theorie.

### 17. 4,4'-Dinitrooxanilid.

138 g (1 Mol) reines p-Nitranilin (Schmelzpunkt 147°) werden in einem 1-Liter-Rundkolben mit

54 g wasserfreier Oxalsäure (=  $\frac{1}{2}$  Mol + 20 % Überschuß) in 200 g frisch destilliertem Nitrobenzol gelöst und  $1\frac{1}{2}$  Stunden unter gutem Rühren auf 150—160° erwärmt. Es findet anfangs eine starke, dann schwächer werdende Wasserdampfentwicklung statt. Zuerst scheidet sich Nitrophenyloxaminsäure aus, die dann in Lösung geht, während sich das Dinitrooxanilid bildet, das sich nur in der Kälte ausscheidet. Man läßt über Nacht abkühlen, filtriert, wäscht mit Alkohol oder Ligroin.

Ausbeute an Rohprodukt 139 g = 84,2 % der Theorie.

Durch Umkristallisieren aus Alkohol oder Eisessig erhält man das reine zitronengelbe Produkt, welches bei 196° schmilzt.

Analyse:

$C_{14}H_{10}O_8N_4$ .	Berechnet: C = 50,90 %	H = 3,30 %	N = 16,9 %
	Gefunden: C = 51,02 %	H = 3,34 %	N = 16,9 %.

### 18. 3,3'-Dinitrooxanilid.

Verfahren analog Nr.17. Produkt, aus Alkohol umkristallisiert, schmilzt bei 135° C, helle, cremefarbige Kristalle.

Analyse:

$C_{14}H_{10}O_8N_4$ .	Berechnet: C = 50,90 %	H = 3,30 %	N = 16,9 %
	Gefunden: C = 50,80 %	H = 3,41 %	N = 16,8 %.

### 19. 2, 2'-Dinitrooxanilid.

Verfahren analog Nr. 17. Aus Alkohol kristallisierten bräunlichgelbe Blättchen vom Schmelzpunkt 123—124°.

Analyse:

$C_{14}H_{10}O_6N_4$ . Berechnet: C = 50,9 %    H = 3,30 %    N = 16,9 %  
Gefunden: C = 51,2 %    H = 3,65 %    N = 16,93 %.

### 20. 2, 2'-Dichlor-4, 4'-dinitrooxanilid.

Verfahren analog Nr. 17. Kristallisiert aus Alkohol in hellgelben Nadelchen, die bei 171—172° schmelzen.

Analyse:

$C_{14}H_8O_6N_4Cl_2$ . Berechnet: N = 14,04 %;    gefunden: N = 13,76 %.

### 21. Reduktion von 4, 4'-Dinitrooxanilid.

- a)            10 g Dinitrooxanilid wurden mit  
              10 g Eisenpulver  
              100 ccm Wasser und  
              5 ccm HCl konz. einige Stunden geschüttelt.  
Es gab p-Phenylendiamin, Schmelzpunkt 141°.
- b) Desgleichen mit Zinkstaub. Gleiches Resultat.
- c)            10 g Dinitrooxanilid  
              10 g Zinkstaub  
              5 ccm NaOH  
              25 g o-Dichlorbenzol  
eine  $\frac{1}{2}$  Stunde unter Rühren auf 60° erwärmt. Dann wurde filtriert, das Zink aus dem Filtrat mit  $H_2S$  niedergeschlagen, das Filtrat davon alkalisch gemacht, worauf sich p-Phenylendiamin ausschied.
- d)            10 g Dinitrooxanilid in  
              100 ccm Alkohol (96 %) gelöst und mit  
              20 g Eisessig und  
              20 g Zinkstaub  
20 Minuten unter Rückfluß erwärmt. Das Zink wurde als Sulfid abgeschieden und die Lösung diazotiert und mit H-Säure gekuppelt. Es wird rotviolett und ist demnach p-Phenylendiamin.

- e) Desgleichen wie d) aber mit 50 ccm Alkohol und 50 ccm Eisessig. Resultat das Gleiche.
- f) Analog d) mit 30 g Eisessig, 30 g Wasser und 40 g Alkohol: rotviolett.
- g) Analog d) aber 20 g Wasser, 250 ccm Alkohol, 5 ccm Eisessig, 5 g Zinkstaub: rotviolett.
- h)                    10 g Dinitrooxanilid  
                      20 g Zinn (granuliert)  
                      150 ccm HCl konz.  
20 Minuten erwärmt, dann 5 Minuten gekocht, heiß filtriert und Filtrat abkühlen gelassen. Ausgeschiedene Kristalle kuppeln rotviolett.
- i) Analog h) aber 1 Stunde erhitzt. Ausgeschiedenes HCl-Salz mit Lauge in Base überführt: p-Phenylendiamin.
- k) Analog h) mit 250 ccm HCl: rotviolett.
- l) Analog h) bei niedriger Temperatur. Nicht über 60°: rotviolett.
- m) Wie l), Sn mit H<sub>2</sub>S gefällt und abfiltriert. Aus Filtrat Base abgeschieden: p-Phenylendiamin.
- n) Wie m), Sn allmählich zugegeben.
- o) Doppelte Menge Sn.
- p) 4 g Zinn in 15 g HCl gelöst, zu dem gebildeten Zinnchlorür 10 g Dinitrooxanilid zugegeben und in der Kälte reduziert. Keine Reduktion.
- q) 25 g Dinitrooxanilid,  
400 ccm HCl konz. suspendiert,  
30 g Zinn zugegeben, unter Rühren auf 70° erwärmt. Weitere 20 g Zinn und 200 ccm HCl allmählich zugegeben. Nach dem Abkühlen filtriert, das salzsaure Salz in Ammoniak gelöst und durch HCl-Gas wieder gefällt, aus Wasser umkristallisiert, gab einen blauen Farbstoff. Durch Elementaranalyse wurde ein Stickstoffgehalt von 15,28% ermittelt, welcher dem disalzsauren Salz von p-Phenylendiamin entspricht. (Berechnet 15,47%.)
- r) Dinitrooxanilid in Alkohol (96%) gelöst und H<sub>2</sub>S eingeleitet. Es findet keine Reduktion statt.

## 22. $\alpha, \alpha'$ -Dianthrachinoyloxamid.

30 g  $\alpha$ -Anthrachinonoxaminsäure,

23 g  $\alpha$ -Aminoanthrachinon,

150 g Nitrobenzol wurden  $1\frac{1}{2}$  Stunden auf  $170-190^\circ$  unter Rühren erhitzt. Hierauf ließ man über Nacht abkühlen. Am anderen Morgen wurde filtriert, mit absolutem Alkohol gewaschen bis alles Nitrobenzol entfernt war. Erhalten wurden 44 g Rohprodukt =  $84,1\%$  der Theorie.

Aus Eisessig umkristallisiert scheiden sich orangerote Blättchen aus. Sintert bei  $180^\circ$ . Schmelzpunkt  $205^\circ$ .

### Analyse:

$C_{20}H_{14}O_6N_2$ . Berechnet: C =  $71,99\%$     H =  $3,22\%$     N =  $6,0\%$   
Gefunden: C =  $72,62\%$     H =  $3,84\%$     N =  $5,6\%$ .

---

## **Lebenslauf.**

Ich, Cecil Albert Curtis, wurde am 9. Juni 1897 als Sohn des Dr. Francis John Curtis in Dollar (Schottland) geboren. Von 1902—1914 lebte ich in Frankfurt am Main, wo ich von 1904 bis 1907 die Vorschule, von 1908—1914 das Gymnasium der Musterschule (Realgymnasium) besuchte.

Bei Kriegsausbruch war ich in England und blieb dort bis im Frühjahr 1915. Dann kam ich nach Zürich und absolvierte im Herbst 1916 die Maturitätsprüfung an der Kantonsschule. Hierauf trat ich in die Chemische Abteilung der Eidgenössischen Technischen Hochschule ein und bestand im Frühjahr 1920 die Schlußdiplomprüfung.

Gleich darauf wurde ich in der Clayton Aniline Co., Manchester, als Betriebschemiker angestellt. Im Herbst 1922 übernahm ich die Stelle eines Betriebschemikers in der Lackfabrik Ludwig Marx in Gaaden bei Wien und wurde im Frühjahr 1923 zum Leiter ihrer Filiale in Milkendorf (Tschechoslowakei) ernannt. Diese Stelle hatte ich bis zum Herbst 1926 inne. Vorübergehend übernahm ich die technische Leitung der Herbsttalwerke G. m. b. H. in Freudenstadt (Württemberg) und kam im Herbst 1927 nach Zürich.

Vorliegende Arbeit wurde vom Herbst 1927 bis Herbst 1928 unter Anleitung von Herrn Prof. Dr. H.E. Fierz-David im technisch-chemischen Laboratorium der Eidgenössischen Technischen Hochschule ausgeführt.