

I.
Zur Kenntnis der Purpursäuren.

II.
Über o-Azofarbstoffe des α -Naphthols.



Von der
Eidgenössischen Technischen Hochschule
in Zürich

zur Erlangung der

Würde eines Doktors der technischen Wissenschaften

genehmigte

Promotionsarbeit,

vorgelegt von

Hans Brütsch, dipl. Ing.-Chemiker

aus **Büttenhardt** (Schaffhausen).

Referent: Herr Prof. Dr. H. Fierz.

Korreferent: Herr Prof. Dr. H. Staudinger.

258



ZÜRICH □ 1921.
Diss.-Druckerei Gebr. Leemann & Co.
Stockerstr. 64

Leer - Vide - Empty

MEINEN LIEBEN ELTERN
IN DANKBARKEIT GEWIDMET.

Leer - Vide - Empty

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit vom November 1918 bis Juni 1920 im technisch-chemischen Laboratorium der Eidgenössischen Technischen Hochschule ausgeführt.

Es sei mir gestattet, an dieser Stelle meinem verehrten Lehrer,

Herrn Prof. Dr. H. E. FIERZ

für seine Anregungen und das Interesse, das er meiner Arbeit jederzeit entgegenbrachte, herzlich zu danken.

Leer - Vide - Empty

I. Zur Kenntnis der Purpursäuren.

Einleitung.

Die immer noch bestehende kleine Unsicherheit in der Formulierung von Isopurpursäure, hauptsächlich aber die von Nietzki festgestellte Tatsache, daß isopurpursaures Kalium sich in Eisessiglösung mit Nitrit und Salzsäure in eine weder mit Aminen noch Phenolen kuppelnde „Diazoverbindung“ überführen läßt, veranlaßte uns, diese Reaktion näher zu studieren. Gelang es doch, diesen „Diazokörper“ mit Naphtolen zu kuppeln, so mußten, bei einer eventuellen Verseifung der Cyangruppen, ziemlich leicht lösliche, gut chromierbare Azofarbstoffe entstehen. Der niedrige Preis für Cyannatrium, das bei der Herstellung des Isopurpurats aus Pikrinsäure an die Stelle von Cyankalium hätte treten müssen, hätte die Herstellung solcher Produkte vielleicht ermöglicht.

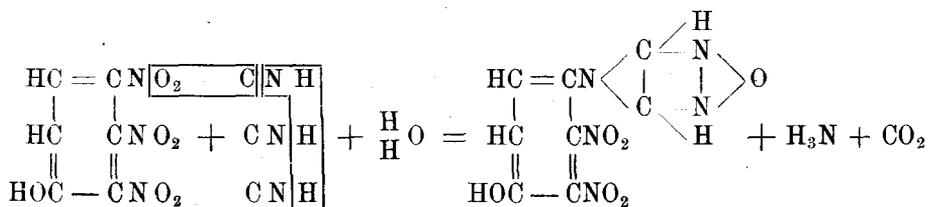
Als uns die Kupplung bei Isopurpursäure glückte, lag es nahe, auch andere Purpursäuren auf ihre Diazotierbarkeit zu prüfen. Vor allem bot ein Interesse das von Borsche dargestellte Purpurat des Dinitrosalicylsäureäthylesters, weil hier die Streitfrage, ob Amino- oder Hydroxylaminogruppe, zu Gunsten der Letztern entschieden war.

Theoretischer Teil.

1. Allgemeines über Purpursäuren.

„Purpurate“ entstehen bei der Einwirkung von Cyanmetallen auf aromatische Dinitroverbindungen mit m-ständigen Nitrogruppen.

Der erste Vertreter dieser Körperklasse, das Isopurpurat, wurde 1859 von Hlasiwetz¹⁾ und fast gleichzeitig durch A. v. Baeyer²⁾ entdeckt. Beide Forscher erhielten das Kaliumsalz einer Säure, deren Bruttozusammensetzung mit derjenigen der Harnpurpursäure übereinstimmte. Die Konstitution dieser Säure war damals noch vollständig unaufgeklärt. Sommaruga³⁾ stellte zwar 1871 im Verlaufe seiner Untersuchung über Purpursäuren (hauptsächlich Naphtylpurpursäuren) für die Bildung von Isopurpursäure aus Trinitrophenol folgende, vom heutigen Stand der Chemie zwar unmöglich erscheinende, Reaktionsgleichung auf:



Er erkannte aber bereits, daß die Purpursäuren Nitroverbindungen sind, in denen eine Nitrogruppe weniger enthalten ist, als in den Nitrokörpern, aus welchen sie entstehen. 1872 verglich Kopp⁴⁾ die Salze der Purpursäure und der Isopurpursäure hinsichtlich ihrer färberischen Eigenschaften und fand, daß unzweifelhaft die Konstitution der isopurpursäuren Salze von der der purpursäuren total verschieden ist. Lobry de Bruyn⁵⁾

¹⁾ A. 110, 289.

²⁾ J. (1859) 458.

³⁾ A. 157, 327.

⁴⁾ B. 5, 644 (1872).

⁵⁾ Rec. trav. chim. 2, 205.

behandelte m-Dinitrobenzol mit Cyankali. Pfaundler und Oppenheim⁶⁾ befaßten sich mit der Darstellung des Metapurpurats aus Dinitrophenol, bestimmten aber nur die Bruttoszusammensetzung.

Erst Nietzki und seinen Mitarbeitern H. Hagenbach und Wilh. Petri⁷⁾ gelang es, Licht in dieses Dunkel zu bringen. Sie bezeichneten die Isopurpursäure als Nitril der Dinitroamidoxyisophtalsäure oder als Dicyanpikraminsäure.

In einer Reihe von Arbeiten klärte Borsche den ganzen Reaktionsverlauf bei der Purpuratbildung auf. Borsche sprach zum ersten Mal die Purpurate als Derivate des β -Phenylhydroxylamins an.⁸⁾ Er fand, daß in denselben nicht nur durch Nitrogruppen di-o-substituierte Wasserstoffatome des Benzolkerns durch Cyan ersetzt sind, sondern daß bei der Einwirkung von Cyanmetallen auf Polynitrophenole alle diejenigen Wasserstoffatome gegen Cyangruppen ausgetauscht werden, die sich in o-Stellung zu einer Nitrogruppe befinden, wenn diese Nitrogruppe selbst einem Hydroxyl benachbart ist.⁹⁾

Die Purpurate zerfallen nach ihm in zwei scharf getrennte Klassen, je nachdem sie sich von 2,4- oder 2,6-Dinitrophenolen ableiten.¹⁰⁾ In 2,4-Dinitrophenolen tritt bei der Reduktion mit Cyankali nur eine Cyangruppe in den Kern ein, bei den 2,6-Dinitrophenolen dagegen deren zwei.

Er lehrte die bis dahin unbekanntenen freien Säuren isolieren.¹¹⁾

Bei der Purpuratbildung aus Dinitro-p-oxybenzoesäureäthylester gelang es ihm, in einem Additionsprodukt mit Blausäure eine Zwischenstufe der Reaktion zu fassen, sodaß wir uns folgenden Reaktionsverlauf im Sinne der Thiele'schen Theorie ungesättigter Verbindungen zu denken hätten¹²⁾:

⁶⁾ Ztschr. f. Chemie (1865) 469.

⁷⁾ B. 33, 1788.

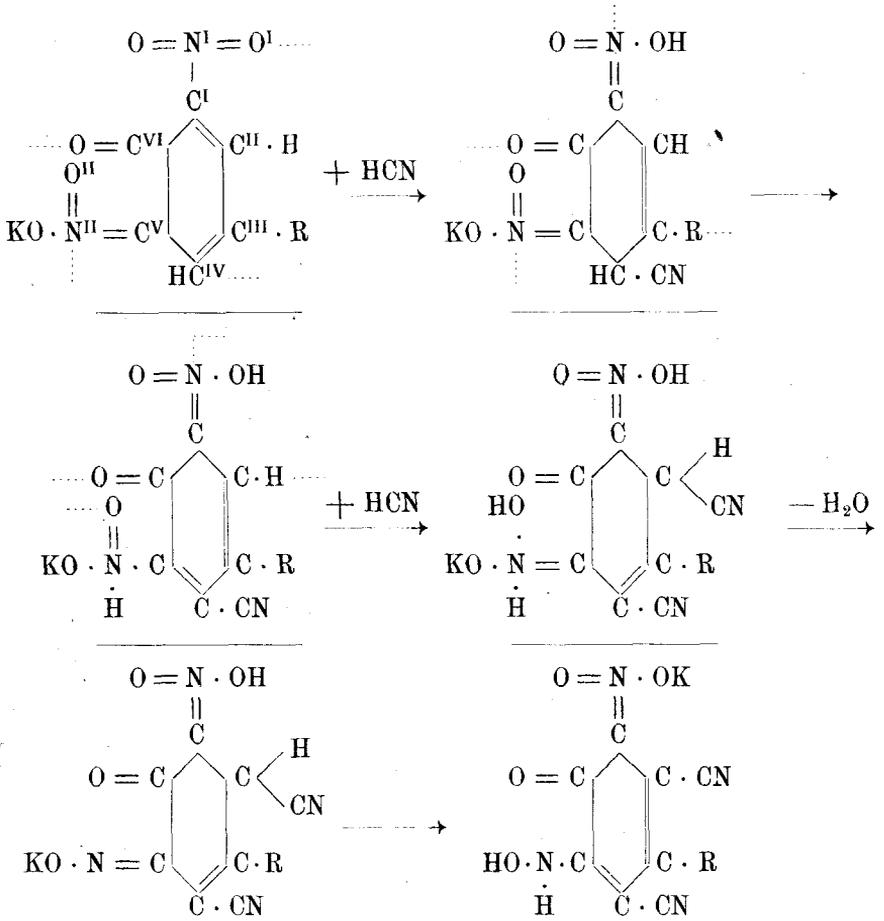
⁸⁾ B. 33, 2718, 2995.

⁹⁾ B. 35, 569; 36, 4357.

¹⁰⁾ B. 37, 1843.

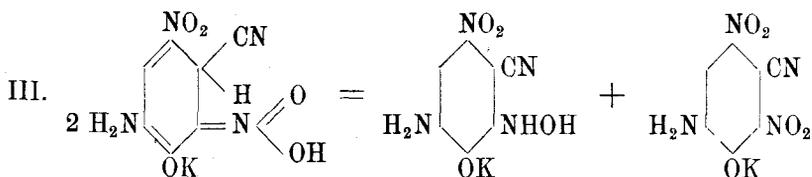
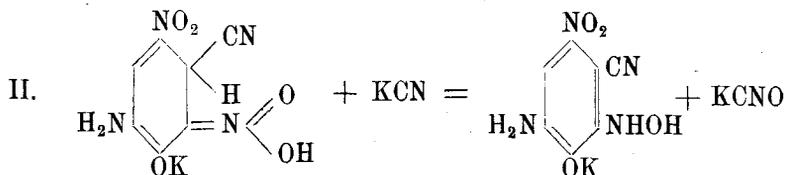
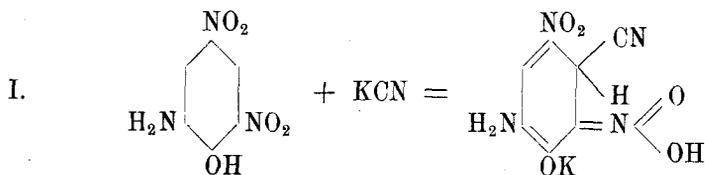
¹¹⁾ B. 37, 1843.

¹²⁾ B. 37, 4391.

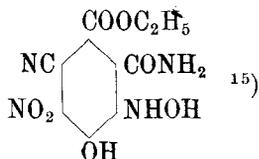
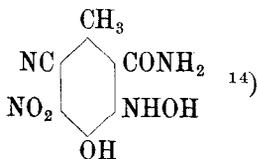


Etwas anders stellen sich Borsche und Heyde¹³⁾ den Vorgang bei der Bildung des Pikraminpurpurats vor. Sie nehmen hier ein Anlagerungsprodukt von Cyankali an Pikraminsäure an, das entweder unter Selbstreduktion oder infolge der reduzierenden Wirkung von Cyankali in das Kaliumpikraminpurpurat oder 2-Amido-6-hydroxylamino-4-nitro-5-cyanphenolkalium übergeht. Daneben entsteht 2-Amido-4,6-dinitro-5-cyan-phenolkalium.

¹³⁾ B. 38, 3939.



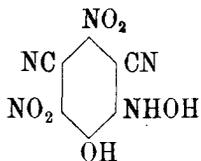
Sowie in den Purpuraten aus 2,6-Dinitrophenol eine Cyan-
gruppe nicht durch einen stark negativen o-Substituenten, z. B.
die Nitrogruppe, geschützt ist, wird sie schon bei der Purpurat-
bildung partiell zur Carbamidgruppe verseift, so z. B. in den
Purpursäuren:



aus Dinitro-p-Kresol.

aus Dinitro-p-oxybenzoesäureaethylester.

Sie bleibt dagegen intakt bei der Isopurpursäure:



¹⁴⁾ B. 37, 4389.

¹⁵⁾ B. 37, 4389.

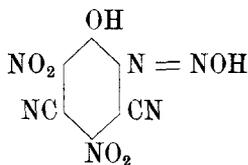
Es gelang Borsche aber in allen drei Fällen, die Reaktion so zu leiten, daß einerseits bei der Isopurpursäure die der Hydroxyl-amingruppe benachbarte Cyangruppe zum Teil verseift wurde und bei den Purpuraten aus Dinitro-p-kresol und Dinitro-p-oxybenzoesäureäthylester unberührt blieb.

2. Die Diazotierung der Purpursäuren.

A. Isopurpursäure.

Als Nietzki und Hagenbach¹⁶⁾ aus dem 1,3-Dicyan-2,4-dinitro-6-amido-5-phenolkalium durch Zerlegung mit Salzsäure in Eisessiglösung die freie Säure gewinnen wollten, erhielten sie in geringer Ausbeute als gelbe Nadeln eine Substanz, die sie zunächst für die gesuchte Säure hielten. Die genauere Untersuchung ergab jedoch, daß es sich um einen Körper mit einem Stickstoffatom mehr, nämlich das 5-Oxy-6-diazo-2,4-dinitro-isophtalsäurenitril, handelte. Ein Teil des isopurpursäuren Kaliums hatte sich unter Bildung von salpetriger Säure zersetzt, und diese hatte den übriggebliebenen Teil des Kaliumisopurpurats diazotiert. Sobald bei der Reaktion noch die nötige Menge Nitrit zugesetzt wurde, erhöhte sich die Ausbeute.

Die Diazotierung wurde in Eisessiglösung mit Natriumnitrit und Salzsäure bei einer Temperatur von 40°—50° vorgenommen. Das erhaltene Rohprodukt stellte eine braune Kristallmasse dar, welche durch wiederholtes Lösen in verdünnter Pottaschelösung und Ausfällen mit verdünnter Salzsäure gereinigt wurde und schließlich eine in gelben Nadeln kristallisierende, sehr explosive Substanz ergab. Nietzki bezeichnete sie als das saure Kaliumsalz folgender Säure:



5-Oxy-6-diazo-2,4-dinitro-isophtalsäurenitril.

¹⁶⁾ B. 33, 1789.

Er stellte auch das neutrale Kalium- und Natriumsalz her. Durch Umsetzung mit konzentrierter Salpetersäure isolierte er die freie Säure. Sie ließ sich aber wegen ihrer großen Wasserlöslichkeit nicht von anhaftender Salpetersäure befreien, und konnte daher nicht analysiert werden.

Nach Nietzki geht der so gewonnenen „Diazoverbindung eine wichtige Eigenschaft dieser Körperklasse ab: Das Kuppeln mit Aminen und Phenolen.“ Er glaubt sie daher den Isodiazokörpern oder Nitrosaminen einreihen zu müssen.

Für uns handelte es sich nun darum, folgende Fragen zu lösen:

1. Kann die Diazotierung bei Innehaltung niedriger Temperaturen und Variation der Lösungsmittel nicht so geleitet werden, daß die intermediär wahrscheinlich auftretende Diazoniumverbindung mit Hülfe einer rasch kuppelnden Azokomponente gefaßt werden kann?
2. Liegt in dem Nietzki'schen Rohprodukt, das nie auf seine Kupplungsfähigkeit geprüft worden war, wirklich schon das saure Kaliumsalz dieses Diazo-dinitro-dicyan-phenols vor?
3. Falls sich dieses saure Kaliumsalz mit keinen Mitteln in eine „normale“ Diazoverbindung umlagern und somit kuppeln läßt, kann der freien Säure dann die von Nietzki zuerteilte Konstitution zukommen?
4. Treten bei der Diazotierung neben diesem Kaliumsalz nicht noch andere Produkte auf?
5. Welche Nitrit- und Säuremengen zeitigen die günstigsten Resultate?

a) Diazotierung in wässriger Lösung.

Wenn die Nietzki'sche Konstitutionsformel richtig war, so lag in der Isopurpursäure ein substituiertes o-Amidophenol vor und es konnten bei der Diazotierung die für diese Verbindungen charakteristischen Schwierigkeiten eintreten. Um einer event. Oxydation von vornherein zu begegnen, setzten wir nach dem Vorgange von Sandmeyer¹⁷⁾ in den ersten Versuchen dem Diazotiergut 1 % CuSO₄ zu.

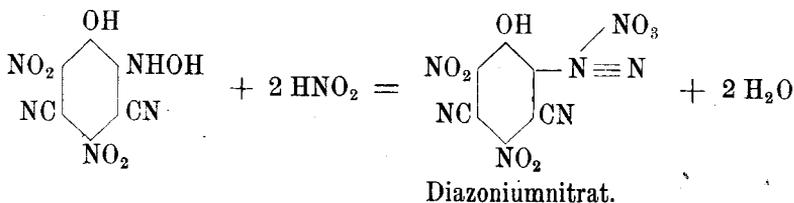
¹⁷⁾ D. R. P. 171 024; 172 446; 164 655.

Wir diazotierten bei Temperaturen von 0° bis 15°. Die Nitritmengen variierten wir von 1 bis 3 Mol. pro Mol. Isopurpurat, konnten aber nie eine quantitative Umsetzung in die Diazoverbindung erzielen. Ein Teil des Purpurats blieb unverändert, ein anderer oxydierte sich zu einer schwarzbraunen Masse.

Gleich von Anfang an zeigte es sich, daß die von diesen Nebenprodukten befreiten wässrigen Diazolösungen mit verschiedenen, rasch reagierenden, Azokomponenten, wie Resorcin, α - und β -Naphthol, Kupplungsprodukte ergaben.

Wurde das Kaliumisopurpurat in konzentriert wässriger Lösung mehrere Stunden lang mit Nitrit und Säureüberschuß behandelt, so erhielten wir in Ausbeuten von 40 bis 50 % ein gelbbraunes, scheinbar einheitliches Produkt, das wir zunächst für das Diazoniumchlorid oder -nitrat hielten. Es kuppelte mit Phenol in alkalischer Lösung momentan und war ziemlich explosiv. Wir versuchten es zu analysieren, indem wir zuerst im Lunge'schen Nitrometer den Diazostickstoff durch Abspaltung mit Säure und nachher den Reststickstoff nach der Methode von Kjedal bestimmten. Die Resultate schwankten.

Die gebildeten Farbstoffe waren keine einheitlichen Produkte. Sie ließen also auf einen komplizierten Verlauf des Diazotierungsvorgangs, bei dem schon sekundäre Reaktionen eintreten mußten, schließen. Die Farbstoffausbeuten waren am besten bei Anwendung eines Nitritüberschusses von mindestens 1 Mol. Man kann daraus folgern, daß die Isopurpursäure wahrscheinlich doch kein *o*-Amidophenolderivat, sondern nach dem Vorschlage von Borsche (siehe Anmerkung 8) ein Derivat des β -Phenylhydroxylamins sei. Dann verlief die Diazotierung nach Bamberger¹⁸⁾ zur Hauptsache folgendermaßen:



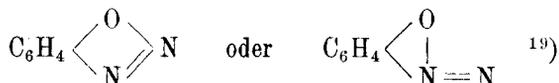
¹⁸⁾ B. 27, 1553; 28, 246, 248; 31, 574; 52, 1837.

b) Diazotierung in Eisessiglösung.

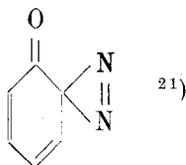
1. Mit Natriumnitrit.

Wir prüften zunächst die von Nietzki und Petri (siehe Anmerkung 7) empfohlene Diazotierungsmethode nach. Bei unseren Versuchen zeigte es sich, daß sowohl die warme Lösung, als auch der ausgeschiedene braune Niederschlag glatt kuppelten. Erst bei der vorgeschriebenen Reinigung durch Lösen in Pottaschelösung und Ausfällen mit verdünnter Salzsäure ging die Kupplungsfähigkeit verloren.

Eine genauere Untersuchung des Rohprodukts ergab, daß wir es mit einem Gemisch von verschiedenen Körpern zu tun hatten. Und zwar sind die kuppelnden Bestandteile höchst wahrscheinlich alle Derivate des o-Diazophenols. Sie besitzen also folgenden Ring:



Oder sind nach Wolff,²⁰⁾ „Chinondiazide“, besser wohl „o-Diazochinone“ von folgender Konstitution:

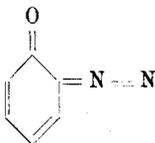


Es ist nämlich nicht einzusehen, warum bei einem Diazokörper, dem doch ein stark negativ substituiertes o-Amidophenol zu Grunde liegt, gerade diese Diazophenoleigenschaften fehlen

¹⁹⁾ Hantzsch, Die Diazoverbindungen, Seite 56, verwirft zwar beide Formeln.

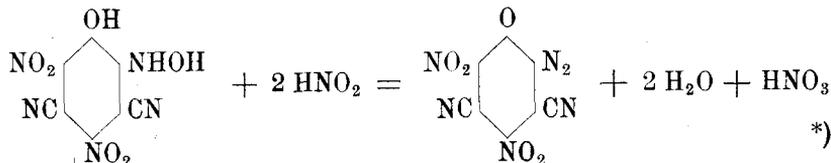
²⁰⁾ A. 312, 126.

²¹⁾ Da neuerdings Staudinger (Vortrag, gehalten in der Zürcher chemischen Gesellschaft) die offenkettige Anordnung der N-Atome in aliphatischen Diazoverbindungen wieder wahrscheinlich gemacht hat, dürfte vielleicht auch dieses „o-Diazochinon“ offen zu formulieren sein:



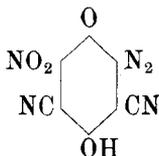
sollten, wo sie doch durch den Eintritt von negativen Gruppen bedingt werden.²²⁾

Wenn jede Nebenreaktion ausbleibt, so gestaltete sich die Umsetzung der Isopurpursäure mit salpetriger Säure so:



3,5 Dicyan-4,6-dinitro-2,1-o-diazochinon.

Nun ist aber weiter in Betracht zu ziehen, daß Nietzki den Diazokörper entdeckte, als er die freie Isopurpursäure darstellen wollte. Er sagt selbst,²³⁾ daß die zwischen den beiden Cyangruppen stehende Nitrogruppe sehr labil sei. Die zur Diazotierung notwendige salpetrige Säure wurde offenbar durch diese abgespaltene Nitrogruppe geliefert. Wir führten die Nietzki'schen Versuche in etwas abgeänderter Form durch und stellten fest, daß in Eisessig mit ganz geringen Mengen Mineralsäure eine merkbare Abspaltung erfolgt. Es konnte sich also in der Diazolösung finden:



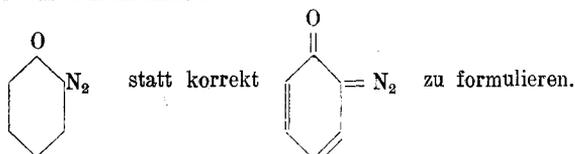
3,5 Dicyan-6-nitro-4-oxy-2,1-o-diazochinon.

Da schon bei der Purpuratbildung aus Dinitro-p-kresol- und Dinitro-p-oxybenzoesäureäthylester²⁴⁾ diejenige Cyangruppe, die keiner Nitrogruppe benachbart ist, partiell verseift wird, und im

²²⁾ Kühling, Stickstoffhaltige Orthokondensationsprodukte, S. 224.

Wedekind, Heterocyclische Verbindungen, S. 166 und 167.

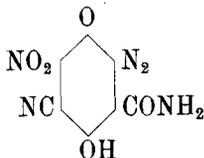
*) Wir werden uns erlauben, in Zukunft die chinoide Bindung wegzulassen und das o-Diazochinon



²³⁾ B. 33, 1797.

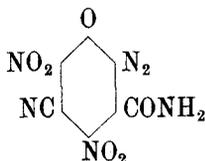
²⁴⁾ B. 37, 4388.

3,5-Dicyan-6-nitro-4-oxy-2,1-diazochinon die Cyangruppe in 3-Stellung keine stark negative Gruppe mehr als Nachbar hat, sind wir wohl berechtigt, anzunehmen, daß in unserm Gemisch auch



6-Nitro-5-cyan-3-carbamido-4-oxy-2,1-diazophenol. (o-diazochinon) enthalten ist.

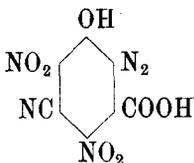
Wird die Reduktion von Pikrinsäure mit Cyankali bei etwas höherer Temperatur (50°—60°) durchgeführt, dann wird auch bei Anwesenheit der o-Nitrogruppe schon die Cyangruppe in 3-Stellung zur Carbamidgruppe verseift.²⁵⁾ Es wäre also nicht ausgeschlossen, daß wir auch, da ja die Diazotierungstemperatur bis 50° ging,



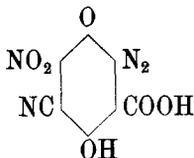
4,6-Dinitro-5-cyan-3-carbamido-2,1-diazophenol. (o-diazochinon)

zu gewärtigen hätten.

Schließlich war die Möglichkeit einer partiellen Verseifung beider Cyangruppen, einer totalen Verseifung der Cyangruppe in 3 und eventuelle partielle Verseifung der Cyangruppe in 5, beides mit oder ohne Abspaltung der Nitrogruppe in 4, nicht völlig von der Hand zu weisen, sodaß noch folgende Körper erwartet werden konnten:

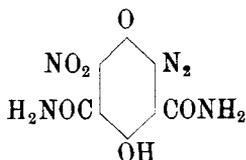


4,6-Dinitro-5-cyan-3-carboxy-2,1-diazophenol. (o-diazochinon)

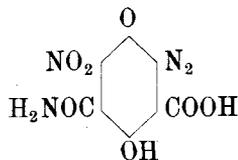


6-Nitro-5-cyan-4-oxy-3-carboxy-2,1-diazophenol. (o-diazochinon)

²⁵⁾ B. 37, 4397.

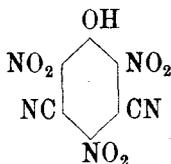


6-Nitro-4-oxy-3,5-dicarbamido-
2,1-diazophenol. (o-diazochinon)



6-Nitro-5-carbamido-4-oxy-
3-carboxy-2,1-diazophenol.
(o-diazochinon)

Borsche benutzt zur Darstellung von Dinitrooxybenzonitril-
kalium²⁶⁾ aus Kaliummetapurpurat salpetrige Säure, die er aus
Natriumnitrit mit verdünnter Essigsäure in Freiheit setzt. Die
Reaktion führt er bei 3° durch. Da also hier schon bei so niedriger
Temperatur die salpetrige Säure die Hydroxylaminygruppe zur
Nitrogruppe oxydierte, dürfte auch in unserm Fall eine beträcht-
liche Menge des entsprechenden Nitroprodukts, d. h.



3,5-Dicyan-2,4,6-trinitrophenol

entstehen.

Es wurde probiert, die Diazotierung so zu leiten, daß die
einzelnen Verbindungen für sich gefaßt werden konnten. Die
Temperatur wurde meist unter 25° gehalten. Maximal ließen
wir sie auf 35° ansteigen. Durch rasches Filtrieren, sobald die
Maximaltemperatur überschritten war, fraktionierte Kristallisation
oder nachträgliches Verdünnen mit Wasser zu verschiedenen Kon-
zentrationen konnten wir folgende Körper isolieren:

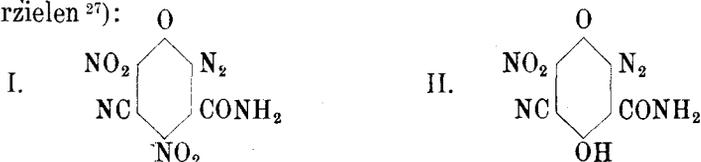
1. Orangegefärbt, kristallisiert, verpuffend, nicht kuppelnd.
2. Gelb, in Nadeln oder Prismen kristallisierend, in Wasser
unlöslich, verpuffend, mit α -Naphthol alkalisch und essigsauer
kuppelnd.

²⁶⁾ B. 33, 2723.

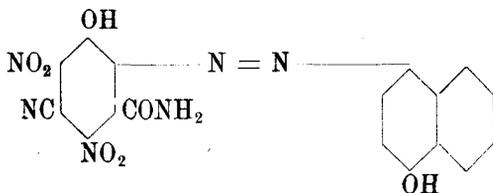
3. Bordeauxrot, verpuffend, kuppelnd, durch Lösen in Pottasche und Ausfällen mit konzentrierter Salzsäure in grünen, glänzenden, sehr explosiven Nadeln oder Blättchen, die nicht mehr kuppeln, zu erhalten.
4. Hellgelb, in Nadeln kristallisiert, bei 155° verpuffend, leicht kuppelnd.

Zweifellos ist damit aber die Gesamtzahl der Bestandteile des Gemisches noch nicht erreicht.

Die kuppelnden Körper waren alle nicht leicht analysenrein zu erhalten, da sich immer Substanzen mit ähnlichen Eigenschaften beisammen fanden, meist nur geringe Mengen vorlagen (sobald die Diazotierung in größerem Maßstabe versucht wurde, war die Reaktionstemperatur schwer einzuhalten) und Umkristallisationen nicht ohne Aussicht auf partielle Zersetzung oder Umlagerung vorgenommen werden konnten. Es gelang uns aber trotzdem, befriedigende Analysenresultate für folgende Körper zu erzielen ²⁷⁾:



Fassen wir den Körper I ins Auge. Er entsteht auch bei der nach Nietzki ausgeführten Diazotierung und zwar ist er in den ersten Kristallfraktionen enthalten. Er kann, wenn die Reaktion rechtzeitig unterbrochen wird, ganz rein isoliert werden. Er kuppelt mit α -Naphthol alkalisch und essigsauer karminrot; mit β -Naphthol alkalisch rotbraun; essigsauer mit m-Phenyldiamin braun und mit p-Kresidin blau. Für den Farbstoff aus α -Naphthol fanden wir die der Formel:

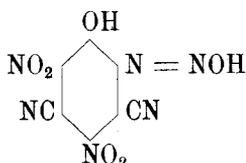


²⁷⁾ Nitro-dicyan-oxy-diazophenol konnten wir leider nicht mit absoluter Sicherheit identifizieren.

Siehe Experimentellen Teil, S. 30.

entsprechende Zusammensetzung.²⁸⁾ In Natronlauge ist der Diazokörper unter Zersetzung löslich. Auch in Soda löst er sich unter schwacher Gasentwicklung. Das mit verdünnter Salzsäure aus dieser Lösung abgeschiedene Produkt „kuppelt weder mit Aminen noch Phenolen.“ Natriumacetatlösung nimmt das Dinitrocyancarbamido-diazophenol ohne Gasabgabe auf, aber auch hier erhält man, selbst beim Behandeln mit konz. Salzsäure, eine kuppelnde Verbindung nicht mehr zurück.

Nietzki schreibt seiner dem sauren Kaliumsalz entsprechenden Säure die Formel

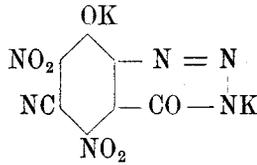


zu, läßt aber die Frage offen, welches Wasserstoffatom durch Kalium ersetzt ist, und ob wir es mit einem Isodiazotat oder Nitrosamin zu tun haben.

Nach den Ergebnissen unserer Untersuchungen scheinen diese beiden Möglichkeiten ausgeschlossen; denn da dieses sog. „Isodiazotat oder Nitrosamin“ aus einer kuppelnden Verbindung hervorgegangen ist, so müßte es sich doch beim Behandeln mit Mineralsäure wieder in eine solche, d. h. in ein Diazoniumsalz oder Syndiazotat, umlagern lassen. Das ist aber tatsächlich nicht der Fall. Es muß sich also um eine andere Umgruppierung der Atome handeln, und da scheint uns folgende Annahme die naheliegendste zu sein:

Sobald wir das Dinitrocyancarbamidodiazophenol in schwachem Alkali lösen, wird von dem intermediär auftretenden Diazohydrat mit der Aminogruppe der benachbarten Säureamidgruppe unter Wasseraustritt ein neuer Ring geschlossen, der sich durch Mineralsäure in der Kälte nicht mehr aufspalten läßt. Die so entstehende Verbindung entspräche der Formel:

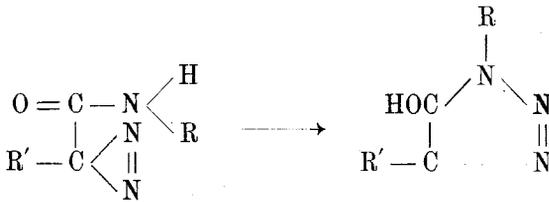
²⁸⁾ Die Analysen stimmen genau auf die theoretischen Werte.
Siehe Experimentellen Teil, S. 34.



Di-K-salz des $\left\{ \begin{array}{l} \text{Cyandinitrooxybenzazimids oder} \\ \text{Cyandinitrooxyphentriazons.} \end{array} \right.$

Durch verdünnte Mineralsäure wird daraus das saure Kaliumsalz und durch konz. Salpetersäure die freie Säure gewonnen. Für diese Ansicht kann man folgende Gründe geltend machen:

1. Körper mit analoger Konstitution, hauptsächlich solche, die eine alkylierte Iminogruppe enthalten, sind bekannt.²⁹⁾
2. Durch alkalische Agenzien lassen sich die Diazokarbonsäureamide in Salze der Oxytriazole umlagern³⁰⁾:



3. Unsere Formel entspricht in der Bruttozusammensetzung genau den durch die Nietzki'schen Analysen erhärteten Zahlen.³¹⁾
4. Das von Nietzki verwendete Rohprodukt zur Reindarstellung des sauren Kaliumsalzes des Oxydinitrodicyandiazobenzol besteht zum größten Teil aus Dinitrocyancarbamidodiazophenol.³²⁾ Die bereits eingetretene partielle Verseifung einer

²⁹⁾ J. pr. Ch. [2] 35, 262; 36, 141; 37, 432. Weddige und Finger, A. 351, 271. H. Meyer.

³⁰⁾ A. 373, 346. Dimroth.

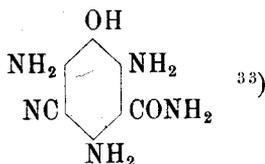
³¹⁾ Sehr schwierig auszuführen, weil die Salze sehr explosiv sind.

³²⁾ Daß in dem Dinitrocyancarbamidodiazophenol nicht etwa bloß ein Dinitrodicyandiazophenol mit einem Mol. Kristallwasser vorliegt, zeigt:

- a) Durch mehrstündiges Erhitzen im Vacuum auf 80—100° konnte keine Gewichtsabnahme konstatiert werden.
- b) Das Kupplungsprodukt mit α -Naphtol kristallisiert ohne Wasser und enthält die CONH_2 -Gruppe.

Cyanguruppe läßt also eine Formel, in der zwei intakte Cyan-
gruppen vorkommen, nicht zu.

5. Nietzki erhielt aus seinem sauren Kaliumsalz durch Reduktion
mit Zinnchlorür in Salzsäure folgendes Produkt:



Triamido-oxy-carbamido-benzonitril.

Da z. B. o-Banzazimid mit Leichtigkeit in Anthranil-
säure³⁴⁾ übergeführt werden kann, scheint uns eine Auf-
spaltung unseres angenommenen Ringes in obigem Sinne bei
der Reduktion sicher zu stehen.

6. Eine Stickstoffabspaltung, die übrigens zu einer anderen
Bruttoformel führen müßte, findet beim Lösen in Natrium-
acetatlösung, und daher wahrscheinlich auch beim Lösen in
Pottasche nicht statt. Trotzdem ist beim Ansäuern mit Mineral-
säure keine Spur eines kuppelnden Körpers mehr zu isolieren.
Die Annahme eines Ringschlusses mit der Carbamidgruppe
erklärt diese Tatsache vollständig.

Bei analogen Körpern mit alkylierter Imidgruppe ist es mög-
lich, den Ring durch Erhitzen mit Mineralsäure aufzuspalten, und
die freiwerdende Diazoverbindung im Moment vor ihrer Zersetzung
noch mit Naphtolen und Naphtylaminen zu kuppeln.³⁵⁾ Wir ver-
suchten diese etwas gewaltsame Operation auch durchzuführen.
Leider mißlang sie uns.

Die Verbindung II (Seite 19) findet sich in den letzten
Kristallfraktionen der Eisessiglösung und bestätigt Nietzki's An-
sicht über den labilen Charakter der Nitrogruppe in 4-Stellung.

³³⁾ B. 33, 1793.

³⁴⁾ H. Meyer, Analyse und Konstitutionsermittlung organischer Verbin-
dungen, S. 795.

³⁵⁾ H. Meyer, A. 351, 271.

Alle diese isolierten Verbindungen sind sehr lichtempfindlich. Sie zersetzen sich sehr rasch an der Oberfläche vollständig. Im Dunkeln aufbewahrt, behalten sie dagegen ihre Eigenschaften längere Zeit unverändert bei.

2. Mit Amylnitrit.

Die Diazotierung verläuft gleich wie die mit Natriumnitrit durchgeführte, nur etwas langsamer. Auch hier resultiert ein gelb- bis orangegefärbtes kristallines Rohprodukt, das mit Aminen und Phenolen kuppelt. Es sind aber wieder verschiedene Nebenreaktionen eingetreten, sodaß keine einheitlichen Analysenresultate erzielt werden konnten.

3. Ohne Zusatz von salpetriger Säure.

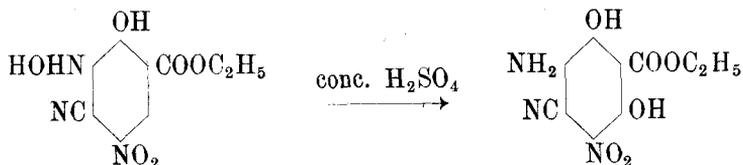
Um den reinen Einfluß der Mineralssäure auf das Kaliumisopurpurat zu studieren, stellten wir ähnliche Versuche wie Nietzki und Hagenbach an, nur verwendeten wir mehr Lösungsmittel und hielten die Temperatur niedriger.

Wird zur Suspension von Kaliumisopurpurat in Eisessig konz. Salzsäure gesetzt, so tritt eine Temperatursteigerung ein, die oft bis 30° und 35° gehen kann. Sofort kann man in dem Gemische mit Jodkaliumstärkepapier salpetrige Säure nachweisen und infolgedessen auch bald eine kuppelnde Diazoverbindung. Überläßt man die Mischung 1—2 Tage sich selbst, so scheidet sich zu etwa 25 bis 30 % des angewandten Purpurats ein in roten kurzen Prismen mit abgestumpfter Pyramide kristallisierender Körper ab. Er kuppelt mit α -Naphtol fast in der gleichen Nuance wie das Dinitrocyancarbamidodiazophenol. Er schien einheitlich zu sein, ergab aber auf keine mögliche Formel stimmende Analysenresultate.

Durch fraktionierte Kristallisation aus der Eisessiglösung und rasche Umkristallisation aus Eisessig gelang es uns dann doch, das Dinitrocyancarbamidodiazophenol analysenrein zu isolieren. Auch sein Kupplungsprodukt mit α -Naphtol war mit dem früher erhaltenen Farbstoff (Seite 19) identisch.

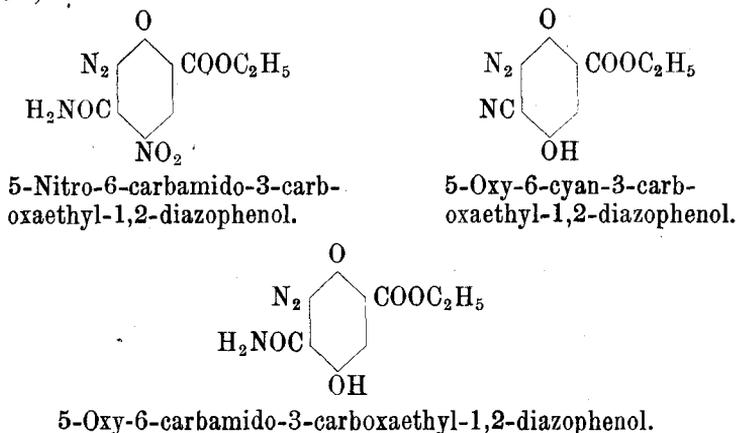
B. Purpursäure aus Dinitrosalicylsäureäthylester.

Bei dieser Purpursäure gelang es Borsche,³⁶⁾ das β -Phenylhydroxylaminderivat in ein p-Amidophenolderivat umzulagern:



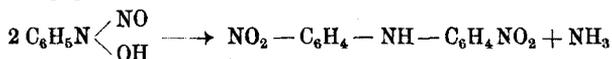
Ließ sich der Nitrocyanoxyaminooxybenzoesäureäthylester mit salpetriger Säure in ähnlicher Weise in entsprechende Diazoverbindungen überführen wie die Isopurpursäure, so gewann die Hydroxylaminformel auch für die Isopurpursäure an Wahrscheinlichkeit.

Die Diazotierung verlief normal und führte ebenfalls zu einem kuppelnden Produkt, das aus Analogie mit den „Diazoprodukten“ der Isopurpursäure ein Gemisch folgender Körper darstellen dürfte³⁷⁾:



³⁶⁾ B. 38, 3538.

³⁷⁾ Hier war noch die Möglichkeit einer Umlagerung des primär sich bildenden Nitrosophenylhydroxylaminderivats in einen Abkömmling des p,p'-Dinitrodiphenylamins gegeben:



(B. 31, 574 Bamberger.)

C. Metapurpursäure.

Das Kaliummetapurpurat entsteht aus 2,4-Dinitrophenol. Erst Borsche³⁸⁾ stellte folgende atomistische Zusammenstellung einwandfrei fest:

$C_7H_4N_3O_4K + 2H_2O$. „Danach würde die dem Salze zu Grunde liegende Säure als Nitril einer Nitrosnitrooxybenzoesäure (NO). (NO₂). C₆H₂. CN. (OH) zu betrachten sein.“

Allerdings tritt er später³⁹⁾ aus Analogiegründen doch für eine β -Hydroxylaminformel ein, trotzdem es ihm nie gelang, mit salpetriger Säure ein „Nitrosoderivat“, wie es Nietzki bei der Isopurpursäure glückte, zu erhalten. Salpeter- und salpetrige Säure oxydierten direkt zum Dinitroderivat (siehe Anmerkung 26, Seite 18). Damit war wenigstens die Möglichkeit einer Reduktion der einen Nitrogruppe zur Amidogruppe bei der Purpuratbildung vollständig ausgeschlossen worden.

Wir behandelten das Kaliummetapurpurat in gleicher Weise mit salpetriger Säure wie die Purpurate des Trinitrophenols und des Dinitrosalicylsäureäthylesters. Es gelang uns jedoch nicht, auch nur eine Spur einer kuppelnden Verbindung nachzuweisen.

Trotzdem ja bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf Phenylhydroxylamin die verschiedensten Derivate, wie z. B. Nitroso-phenylhydroxylamin, Phenylazohydroxyanilid, Nitrosobenzol etc.⁴⁰⁾ entstehen, so tritt doch immer auch Diazoniumsalz auf. (Erst bei Anwendung eines sehr großen Überschusses an Mineralsäure verschwindet dieses ganz.)⁴¹⁾

Wäre also das Metapurpurat analog den beiden vorerwähnten Purpuraten wirklich ein Hydroxylaminderivat, so müßten sich auch hier bei der Behandlung mit salpetriger Säure kuppelnde Produkte nachweisen lassen. Wir neigen daher doch zu der von Borsche zuerst vertretenen Ansicht, daß im Kaliummetapurpurat bei der Purpuratbildung die eine Nitrogruppe nur bis zur Nitrosogruppe reduziert worden ist.

³⁸⁾ B. 33, 2718 ff.; 35, 569.

³⁹⁾ B. 37, 1845.

⁴⁰⁾ B. 29, 103; 30, 2283; 32, 1677, 3554; 33, 3510. A. 316, 272 Bamberger.

⁴¹⁾ B. 52, 1839 Bamberger.

Experimenteller Teil.

I. Darstellung der Ausgangsprodukte.

A. Die Pikrinsäure.

Da in der ganzen Literatur keine befriedigenden Angaben für die Herstellung von Pikrinsäure im kleinen zu finden waren, arbeiteten wir dafür zunächst eine Vorschrift aus.⁴²⁾

B. Der Dinitrosalicylsäureaethylester

wurde nach der Vorschrift von Hübner⁴³⁾ dargestellt, wobei gefunden wurde, daß ein nachträgliches Erwärmen des Nitrierungsgemisches auf 40°—50° zur vollständigen Überführung des Monoins Dinitroprodukt unerläßlich ist. Die Veresterung wurde mit 3%iger alkoholischer Salzsäure durchgeführt.

C. Das Kaliumisopurpurat.

Es wurde nach der von Nietzki⁴⁴⁾ angegebenen Methode hergestellt. Die dort angeführte Menge des Cyankalis konnte allerdings auf drei Viertel reduziert werden, ohne die Ausbeute wesentlich zu verschlechtern. Es wurde aus Wasser umkristallisiert.

D. Das 2-Hydroxylamino-3-cyan-4-nitro-6-carboxaethyl-phenolkalium

wurde nach der Vorschrift von Borsche⁴⁵⁾ so rein gewonnen, daß es direkt zur Diazotierung verwertet werden konnte.

⁴²⁾ In Fierz, Grundlegende Operationen der Farbenchemie, S. 96, zuerst veröffentlicht.

⁴³⁾ A. 195, 43.

⁴⁴⁾ B. 33, 1788.

⁴⁵⁾ B. 37, 1851.

E. Das Kaliummetapurpurat.

Die Darstellung des Cyannitronitrosophenolkaliums erfolgte nach der von Borsche⁴⁶⁾ ausgearbeiteten Methode. Zur Reinigung wurde es aus 1%iger Cyankalilösung umkristallisiert.

II. Diazotierung der Purpursäuren.

A. Isopurpursäure.

a) In wässriger Lösung.

Es wurden Lösungen von verschiedenster Konzentration und wechselnde Nitrit- und Säuremengen versucht, die Diazotierung konnte aber nie quantitativ durchgeführt werden. Folgende Vorschrift zeitigte für die Herstellung einer wässrigen Diazolösung die besten Resultate:

15 gr Kaliumisopurpurat werden in einer Lösung von 5 gr Natriumnitrit in 250 ccm Wasser suspendiert und auf 0° gekühlt. Unter kräftigem Rühren werden ca. innert einer halben Stunde 40 ccm 15%ige oder 15 ccm konz. Salzsäure zugetropft. Das Purpurat geht zum Teil in Lösung, und die Farbe der Suspension schlägt von rotbraun allmählich in braun um. Die salpetrige Säure wird nicht alle zur Diazotierung verbraucht, da auch bei guter Kühlung (Innentemperatur immer zwischen 0° und 5°) beständig nitrose Gase entweichen. Um diesen Verlust zu ersetzen, werden im Verlauf einer weitem halben Stunde 5 gr Nitrit in 25 ccm Wasser und 10 ccm konz. Salzsäure zugetropft. Sobald die Farbe der Lösung in ein dunkles Gelbbraun übergegangen ist, was nach 1- bis 2stündigem Weiterrühren meistens eintritt, und Tüpfelproben auf Filtrierpapier keinen Rückstand mehr von der Farbe des angewendeten Purpurats ergeben, wird filtriert, und die überschüssige salpetrige Säure durch Luft verdrängt. Die so gewonnene Diazolösung muß sofort zur Kupplung ver-

⁴⁶⁾ B. 33, 2718.

wendet werden. Bei einem 12stündigen Stehen im Eisschrank büßt sie ihre Kupplungsfähigkeit vollständig ein.⁴⁷⁾

Soll der Diazokörper zum größten Teil in fester Form gewonnen werden, so muß konzentrierter gearbeitet werden:

15 gr Kaliumisopurpurat werden mit 5 gr Natriumnitrit in 50 ccm Wasser suspendiert. Dazu werden unter guter Eiskühlung und kräftigem Turbinieren 10 ccm konz. Salzsäure⁴⁸⁾ getropft. Nach Verlauf einer Stunde werden weitere 5 gr Nitrit in 25 ccm Wasser und 10 ccm konz. Salzsäure zugesetzt und 3—4 Stunden gerührt. Der Diazokörper hat sich dann meistens als gelbbrauner Niederschlag⁴⁹⁾ abgeschieden. Die Lösung hat bereits einen Teil ihrer Kupplungsfähigkeit verloren.

b) In Eisessiglösung.

1. Mit Natriumnitrit.

Bei der Nachprüfung der Nietzki'schen Methode fanden wir, daß die reinsten Produkte erhalten werden, wenn möglichst rasch und nur in ganz kleinem Maßstabe gearbeitet wird. Wir diazotierten meistens 3—5 gr und verfahren z. B. wie folgt:

3 gr Kaliumisopurpurat und 1,5 gr Natriumnitrit wurden in 15—20 ccm auf 10° gekühlten Eisessigs suspendiert unter starkem Rühren. Dabei stieg die Temperatur trotz guter äußerer Kühlung meistens um ca. 5°. Darauf wurden 2 ccm konz. Salzsäure zutropft, wobei die Reaktion heftig einsetzte, sodaß die Temperatur rasch bis 25° stieg und das Purpurat mit tiefbrauner Farbe in Lösung ging. Gleichzeitig schied sich das gebildete Kalium- und Natriumchlorid ab. Nach 15—20 Minuten Weiterrühren war die Temperatur jeweils wieder auf 10° bis 12° gesunken. Es wurde rasch abgenutscht. Auf dem Filter blieben die in Eisessig unlöslichen Chloride mit ganz wenig kuppelnder Substanz. Das Filtrat wurde sofort im Vacuum bei gewöhnlicher Temperatur konzentriert. Im Verlaufe von einer halben bis einer Stunde

⁴⁷⁾ Wenn ein starker Überschuß an konz. Salzsäure nach erfolgter Diazotierung zugesetzt wird, ist die Lösung etwas haltbarer. Manchmal scheiden sich dann daraus feine gelbe Nadelchen ab. (Siehe S. 30.)

⁴⁸⁾ Die Salzsäure kann durch 30%ige Schwefelsäure ersetzt werden.

⁴⁹⁾ Es kommt vor, daß die Masse schwarzbraun ausfällt. Das Kupplungsvermögen eines solchen Produktes ist gering. Die Ausbeuten wechseln.

schieden sich daraus 0,4 bis 0,6 gr fast analysenreines Dinitrocyancarbamidodiazophenol ab, das nach dem Entfernen des Filtrats mit Wasser bis zum Verschwinden der sauren Reaktion gewaschen wurde.

0,0717 gr Subst. gaben 19,5 ccm Stickstoff (18° u. 720 mm)
 0,1291 " " " 0,1657 gr CO₂ u. 0,0172 gr H₂O.

Für C ₈ H ₂ O ₆ N ₆	Berechnet	Gefunden
M = 278	C 34,46 %	35,04 %
	H 0,75 %	1,52 %
	N 30,21 %	29,58 %

Bei weiterer Konzentration der Eisessiglösung konnten noch 0,6 bis 0,8 gr kuppelnde Substanzen gewonnen werden. Den Analysenzahlen nach zu schließen, enthielten die ersten Fraktionen immer noch viel Dinitrocyancarbamidodiazophenol. Die letzte Fraktion dagegen war fast reines Nitrocyancarbamidoxydiazophenol.

0,1172 gr Subst. gaben 29,7 ccm Stickstoff (16° u. 729,3 mm)
 0,0688 " " " 0,0941 gr CO₂ u. 0,0101 gr H₂O.

Für C ₈ H ₃ O ₅ N ₅	Berechnet	Gefunden
M = 249	C 38,5 %	37,32 %
	H 1,2 %	1,63 %
	N 28,1 %	28,24 %

Das Dinitrocyancarbamidodiazophenol kristallisiert in mikroskopisch feinen, gelben, schmalen Blättchen, die zu spießförmigen Büscheln vereinigt sind. Beim Erhitzen auf dem Platinblech verpufft es ohne die geringste Rauchentwicklung. Seine Verpuffungstemperatur liegt bei 150°—155°. In Wasser ist es kalt fast unlöslich, heiß wenig löslich; ebenso in 95%igem Alkohol. Absoluter Alkohol, Aceton und Eisessig lösen es in der Wärme leicht. In Benzol, Äther und Chloroform ist es vollständig unlöslich. Mit leicht kuppelnden Azokomponenten, wie z. B. Resorcin, α - und β -Naphtol, kombiniert es in alkalischer Lösung rasch. Auch essigsäure Lösungen von m-Phenylendiamin, p-Kresidin und α -Naphtol kuppeln beim Erwärmen. Von Natronlauge wird es unter Zersetzung aufgenommen. Schwache Alkalien, wie Ammoniak, Soda- oder Natriumacetatlösung, verursachen eine

intramolekulare Umlagerung, sodaß beim Ansäuern nicht mehr das kuppelnde Diazophenol, sondern wahrscheinlich das saure Alkalisalz des Dinitrooxycyanphentriazons ausgeschieden wird, das mit dem Kaliumsalz⁵⁰⁾ von Nietzki identisch sein dürfte.⁵¹⁾

Auch bei der genau nach der Nietzki'schen Vorschrift durchgeführten Diazotierung entstand als Hauptprodukt dieses Dinitrocyancarbamidodiazophenol.

Das Nitrocyancarbamidooxydiazophenol unterscheidet sich in seinen Eigenschaften von Dinitrocyancarbamidodiazophenol nur wenig.

Wird die Diazolösung im richtigen Moment mit 100—150 ccm Wasser verdünnt, so scheiden sich zu 50—60 % vom angewandten Isopurpurat kuppelnde Diazokörper ab. Trotz systematischen Ausprobierens gelang es uns nicht, die Bedingungen für diese Ausfällung genau zu präzisieren. So erhielten wir oft auf diese Weise aus 3 gr Isopurpurat nur 0,3 bis 0,4 gr Dinitrocyancarbamidodiazophenol, daneben aber noch wenig einer braunroten, kuppelnden Substanz, die sich in Pottaschelösung leicht löste, mit Salzsäure daraus nicht in hellgelben, sondern in braunroten, nicht kuppelnden Kristallen mit grünem Metallganz abschied. Diese Kristalle waren sehr explosiv.⁵²⁾ Auch in dem nach Nietzki's Vorschrift dargestellten Rohprodukt fand sich diese Substanz in kleinen Mengen.

Manchmal setzte die verdünnte Eisessiglösung bei längerem Stehen im Eisschrank feine, hellgelbe, leicht kuppelnde Nadeln ab. Sie dürften mit den bei der Diazotierung in wässriger Lösung erhaltenen Kristallen identisch sein. (Siehe Anmerkung 47, Seite 28.) Die Substanzmenge reichte leider nur zu einer einzigen Analyse. Danach halten wir sie für das Nitrodicyanoxydiazophenol.

2. Mit Amylnitrit.

0,5 gr Kaliumisopurpurat wurden in 2 ccm Eisessig suspen-

⁵⁰⁾ Siehe Seite 12.

⁵¹⁾ Die Kristallform stimmte überein. Die Explosionstemperatur fanden wir 10° bis 20° höher. Analysen wurden der großen Explosivität wegen nicht ausgeführt.

⁵²⁾ Es stand nur eine so geringe Menge zur Verfügung, daß wir damit keine Untersuchung durchführen konnten.

diert, 3 Tropfen konz. Schwefelsäure und unter Eiskühlung ein Überschuß an Amylnitrit zugegeben. Die Lösung färbte sich tiefbraun und schied beim Stehen im Eisschrank über Nacht gelbe, kuppelnde Kristalle ab, die sich als ein Gemisch der verschiedenen bei der Diazotierung mit Natriumnitrit erhaltenen Körper herausstellten (Kupplungs-Nuance mit α -Naphtol gleich).

3. Ohne Zusatz von salpetriger Säure.

24 gr Kaliumisopurpurat wurden mit 150 ccm Eisessig gut gemischt und langsam 32 ccm konz. Salzsäure eingetragen. Unter Erwärmung auf 30°—35° ging alles in Lösung. Durch Eiskühlung wurde die Temperatur auf 20°—25° gehalten. Sobald die Reaktion beendet war, wurde abgenutscht. Auf dem Filter blieb eine schmutzig rotbraune, mit unreiner Nuance kuppelnde Substanz (0,5 gr). Nach 3stündigem Stehen im Eisschrank hatten sich 0,7 gr schöne rote, glänzende Kristalle abgeschieden, die mit Wasser gewaschen wurden. Sie kuppelten glatt mit Naphtolen und verpufften bei 160°—165°. Eine Analyse ergab Werte, die ziemlich nahe an den theoretischen Werten für Dinitrocyancarbamidodiazophenol lagen. Sie wurden deshalb in Eisessig in der Wärme rasch wieder gelöst und mit Wasser bis zur beginnenden Trübung verdünnt. Beim Erkalten schied sich das Dinitrocyancarbamidodiazophenol zum größten Teil aus. Nach zweimaligem Wiederholen dieser Operation war das Produkt rein.

0,1096 gr Subst. gaben 0,1401 gr CO₂ u. 0,0152 gr H₂O

0,0562 " " " 15,98 ccm Stickstoff (22° u. 720 mm).

Für C ₈ H ₂ O ₆ N ₆	Berechnet	Gefunden
M = 278	C 34,46 %	34,87 %
	H 0,75 %	1,54 %
	N 30,21 %	30,33 %

Beim Stehen über Nacht im Eisschrank schieden sich weitere 5 gr desselben Körpers als zinnoberrotes Pulver ab.

B. 4-Cyan-3-hydroxylamino-5-nitro-2-oxy-benzoesäureaethylester.

2,4 gr Hydroxylamino-cyan-nitro-carboxäthyl-phenolkalium wurden mit 1,5 gr Natriumnitrit in 15 ccm Eisessig suspendiert und 3 ccm konz. Salzsäure unter gutem Rühren zugetropft. Die

Temperatur wurde durch Außenkühlung auf 10°—15° gehalten. Die Lösung war anfangs fast schwarz, hellte sich aber bald zu hellbraun auf. Nach einer Viertelstunde wurde filtriert. Das Filtrat wurde halbiert. Die eine Hälfte wurde im Vacuum konzentriert, die andere mit Wasser⁵⁴⁾ bis zur beginnenden Trübung verdünnt. In beiden Fällen schieden sich nach 12—24 stündigem Stehen je 0,25 gr eines gelb-orangen Kristallpulvers ab. Dieses kuppelte mit α -Naphtol in ammoniakalisch-alkoholischer Lösung karminrot. Durch Zusatz von Essigsäure schlug die Farbe in rotbraun um.⁵⁵⁾ Zur Reinigung wurde der Niederschlag aus Eisessig umkristallisiert.

C. Metapurpursäure.

Mit 15 ccm Eisessig wurden 2 gr Kaliummetapurpurat und 1,5 gr Natriumnitrit gut verrührt und unter Eiskochsalzkühlung 2 ccm konz. Salzsäure zugetropft. Von Minute zu Minute wurde mit ammoniakalisch-alkoholischer α -Naphtollösung durch Tüpfelproben auf Filtrierpapier auf das Kupplungsvermögen der Eisessiglösung geprüft. Es trat nie die geringste Farbstoffbildung ein.

III. Kupplung der aus Isopurpursäure gewonnenen Diazokörper.

A. In wässriger Lösung.

Eine nach der auf Seite 27 beschriebenen Vorschrift dargestellte wässrige Diazolösung wurde in die gut gerührte Lösung von 4 gr β -Naphtol und 15 gr Soda in 4 ccm konz. Natronlauge und der nötigen Menge Wasser in dünnem Strahle einlaufen gelassen. Die Lösung färbte sich dunkelrot. Es wurde eine halbe

⁵⁴⁾ Vollständiges Ausfällen mit Wasser gab ein verharztes Produkt, das allerdings noch kuppelte.

⁵⁵⁾ Diese Alkaliempfindlichkeit zeigt, daß hier der Diazorest in p-Stellung zum Naphtolhydroxyl eingetreten ist.

Stunde weiter gerührt.⁵⁶⁾ Der gebildete Farbstoff wurde entweder ausgesalzen oder ausgesäuert. Das ausgesalzene Produkt wurde in heißem Wasser aufgenommen und mit Säure gefällt. Zur Entfernung des mitgerissenen Naphtols wurde mit Benzol ausgezogen.

Ausbeute: 4—5 gr Rohfarbstoff.

Zur Reinigung wurde der Farbstoff wiederholt in heißem Wasser gelöst und mit verdünnter Salzsäure gefällt. Ein analysenreines Produkt konnte aber auch durch eine weitere Umkristallisation aus Alkohol nicht gewonnen werden. Am nächsten kommen die gefundenen Analysenwerte einem Dinitrocyancarbamidoxybenzol-azo- β -naphtol.

Der Farbstoff stellt trocken ein dunkelviolettes Pulver dar. In nassem Zustand auf Ton gestrichen zeigt er schwachgrünen Metallschimmer. Er ist in Wasser in der Kälte fast unlöslich, in der Hitze mit roter Farbe löslich; ebenso in Alkohol. In Alkalien löst er sich leicht. Konz. Schwefelsäure nimmt ihn mit blavioletter Farbe auf. Durch Wasser fällt er aus dieser Lösung in braunroten Flocken wieder aus.

Auf Wolle zieht er aus schwach essigsauerm Bade vollständig mit braun- bis bordeauxroter Nuance. Nachchromiert, schlägt die Farbe in ein stumpfes Grün um. Vorchromierte Wolle färbt er violettschwarz.⁵⁷⁾

Auf analoge Weise wurde der α -Naphtolfarbstoff dargestellt, dessen Eigenschaften wir weiter unten beschreiben werden.

B. In alkoholischer Lösung.

0,45 gr α -Naphtol wurden in 7 ccm 95%igem Alkohol gelöst, 0,5 ccm Eisessig zugesetzt und allmählich 0,8 gr Dinitrocyancarbamidodiazophenol eingetragen. Die Temperatur wurde zuerst

⁵⁶⁾ Wird die saure, wässrige Diazolösung neutralisiert, und dann sofort wieder angesäuert, so ist das Kombinationsvermögen verschwunden. Eine längere Kupplungszeit hat gar keinen Sinn, da die nicht in Reaktion getretene Diazoverbindung in alkalischer Lösung sofort den „Triazonring“ bildet und so für die weitere Kupplung verloren geht.

⁵⁷⁾ Diese Lackbildung zeigt die Richtigkeit einer Formulierung des Farbstoffs als Di-o-oxy-azofarbstoff.

auf 30° gehalten und im Laufe einer halben Stunde auf 40°—50° gesteigert. Die Lösung färbte sich intensiv karminrot. Zum Schluß wurde rasch aufgeköcht und dann filtriert. Aus dem Filtrat schieden sich in feinen Nadelchen mit grünem Metallschimmer 0,7 gr Dinitrocyancarbamidooxybenzol-azo- α -naphtol ab. Es wurde einmal aus Alkohol umkristallisiert und analysiert:

0,0755 gr Subst. gaben 13,7 ccm Stickstoff (18°; 727 mm)
 0,1094 „ „ „ 0,2049 gr CO₂ u. 0,0264 gr H₂O.

Für C ₁₈ H ₁₀ O ₇ N ₆ M = 422	Berechnet	Gefunden
	C 51,17 %	51,10 %
	H 2,39 %	2,68 %
	N 19,90 %	19,95 %

Das Dinitrocyancarbamidooxybenzol-azo- α -naphtol ist in Wasser in der Kälte unlöslich, in der Wärme wenig löslich. In Alkohol und Aceton löst es sich kalt ziemlich schwer, heiß leicht mit karminroter Farbe. In Benzol und Äther ist es unlöslich. Wässrige Ammoniak- oder Sodalösung und verdünnte Natronlauge nehmen es mit blauvioletter Farbe auf. Bei einem Überschuß an Natronlauge schlägt die Farbe wieder in rot um. (Bildung des Dinatriumsalzes.)⁵⁸⁾ Konz. H₂SO₄ löst violett.

Wolle wird von dem reinen Farbstoff intensiv bordeauxrot gefärbt. Beim Nachchromieren und Nachkupfern schlägt die Nuance in grün, resp. violettschwarz um. Färben auf vorchromierte Wolle verschiebt die Nuance nicht merklich.⁵⁹⁾

⁵⁸⁾ Meldola, Soc. 95, 1382 u. ff.

⁵⁹⁾ Kupplung in p-Stellung zur OH-Gruppe. Die Reduktion der wässrigen Lösung mit Hydrosulfit ergab keine Spur von 2,1-Amidonaphtol.

II. Über o-Azofarbstoffe des α -Naphthols.

Einleitung.

Bekanntlich kuppelt α -Naphthol mit den meisten Diazokomponenten in 4-Stellung. Die entstehenden Azofarbstoffe zeichnen sich durch große Alkaliempfindlichkeit aus. Sie fanden daher keine technische Verwertung. Die entsprechenden β -Naphtholfarbstoffe zeigen diese nachteilige Eigenschaft nicht und haben zudem noch den Vorteil, bei geeigneter Wahl der Diazokomponente als o-Oxyazofarbstoffe echte Farblacke zu bilden.

Die einzigen im Handel befindlichen α -Naphtholfarbstoffe, welche die Nachteile ihrer Gattung nicht an sich tragen, sind das Eriochromblauschwarz B und Eriochromschwarz T der Firma J. R. Geigy in Basel. Sie liefern beide walkechte Chromlacke. Diese Eigenschaft kann nur auf die in weiten technischen Kreisen unbekanntete Tatsache zurückgeführt werden, daß hier α -Naphthol ausnahmsweise in o-Stellung zur Hydroxylgruppe gekuppelt hat.

Der fast alleinstehende Fall veranlaßte uns, nach Gründen für diese Abnormalität zu suchen.

Theoretischer Teil.

1. Geschichtliches.

Von jeher interessierte die verschiedensten Forscher die Frage nach der Konstitution der Kupplungsprodukte von α -Naphthol. Der

erste, der sich damit beschäftigte, war Liebermann.¹⁾ Noelting und Grandmougin²⁾ konnten im Verlaufe ihrer Untersuchungen über Umlagerungen bei der Bildung der Disazoverbindungen des α -Naphthols nicht sicher feststellen, ob z. B. bei der Kupplung von Diazobenzolchlorid mit α -Naphthol neben einer gewissen Menge Disazofarbstoff auch etwas Phenyl-o-azo- α -naphthol entsteht.

O. N. Witt³⁾ findet in seinen Studien über das Anilin-azo- α -naphthol, daß im Kupplungsprodukt von Phenyl diazoniumchlorid mit α -Naphthol kein o-Azo- α -naphthol enthalten sei.

In seinen Arbeiten über die Phenylhydrazone der Naphtochinone wies Zincke⁴⁾ die Identität des Farbstoffs aus Diazobenzolchlorid und α -Naphthol mit dem Phenylhydrazon des α -Naphtochinons nach. In dem Phenylhydrazon des β -Naphtochinons fand er ein Isomeres des Farbstoffs aus Diazobenzolchlorid und β -Naphthol. Es entspann sich ein Streit um die Frage, ob die Hydrazon- oder die Azoformel der richtige Ausdruck für die Eigenschaften dieser Farbstoffe sei. Wenn je bei einer Kupplung einer Diazokomponente mit α -Naphthol ein o-Produkt isoliert werden konnte, so mußte es mit dem entsprechenden Phenylhydrazon des β -Naphtochinons identisch sein.

Bamberger⁵⁾ entdeckte bei seinen Forschungen über die Diazo- und Isodiazohydrate zwei neue isomere Farbstoffe. Sie

¹⁾ B. 16, 2858.

²⁾ B. 24, 1603.

³⁾ B. 30, 2655: „Die vereinigten Mutterlaugen vieler solcher Operationen sind von uns eingehend untersucht worden, namentlich auch mit Rücksicht darauf, ob in ihnen etwa ein gleichzeitig gebildeter, isomerer Farbstoff, namentlich aber das Anilin-o-azo- α -naphthol enthalten sei. — Es ist uns aber niemals gelungen, selbst die geringsten Mengen der o-Verbindung zu finden.“

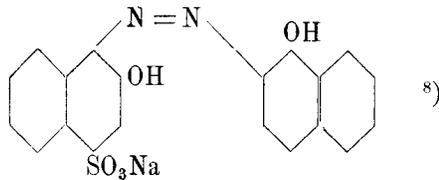
⁴⁾ B. 17, 3026.

⁵⁾ B. 28, 837. Der o-Azofarbstoff entstand in bester Ausbeute bei Einwirkung von p-Nitrosodiazobenzolhydrat auf α -Naphthol in Benzollösung neben ca. 10 % des p-Farbstoffs. Selbst beim Zusammenmischen einer wässrigen Lösung von p-Nitrodiazobenzolnitrat mit einer alkoholischen Lösung von α -Naphthol konnte noch o-Produkt nachgewiesen werden.

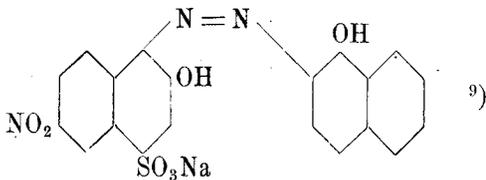
Auch die Kupplung von o-Nitrodiazobenzolmethylester $\text{NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{N} = \text{NOCH}_3$ mit α -Naphthol in vollkommen trockenem Benzol ergab ein Gemisch von o- und p-Azofarbstoff.

wurden zuerst für stereoisomer gehalten, dann aber von Hantzsch⁶⁾ und Bamberger⁷⁾ als der strukturisomere o- und p-Azofarbstoff des p-Nitranilin-azo- α -naphtols erkannt.

Als einzige technische Vertreter gehören in diese Klasse das Eriochromblauschwarz B und das Eriochromschwarz T. Sie müssen folgende Konstitution aufweisen:



Eriochromblauschwarz B.



Eriochromschwarz T. ¹⁰⁾

Die Diazotierung der 1-Amido-2-naphtol-4-sulfosäure bot anfangs große Schwierigkeiten, da die salpetrige Säure fast nur oxydierend wirkte. Sie wurden aber dann durch einen Kunstgriff von Sandmeyer: Zusatz von 1 % CuSO₄ zum Diazotiergut, glänzend gelöst (siehe Anmerkung 17, S. 13). Der als Diazooxyd ausfallende Diazokörper ist so beständig, daß er bei -5° nitriert werden kann. Die Kupplung erfolgt in stark ätzalkalischer Lösung.

Alle diese Fälle sind so vereinzelt und unbekannt, daß sie z. B. Georgievics in seinem Lehrbuch gar nicht anführt.¹¹⁾

⁶⁾ B. 28, 1124.

⁷⁾ B. 28, 1891.

⁸⁾ D. R. P. 181 326.

⁹⁾ D. R. P. 169 683.

¹⁰⁾ Nach einer Privatmitteilung von Herrn Dr. Sandmeyer, dem Erfinder dieser Farbstoffe, hat noch niemand daran gezweifelt, daß diese beiden Produkte Di-o-oxazofarbstoffe sind. Ullmann, Enzyklopädie der techn. Chemie, Bd. 4, 727, führt zwar die p-Formel an. Schultz und Julius, Farbstofftabellen, erwähnen die Abnormalität nicht.

2. Eigene Versuche.

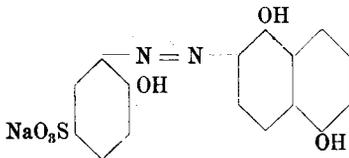
a) Allgemeines.

Für die Bildungsweise der o-Azofarbstoffe aus o- und p-Nitroisodiazobenzolhydrat (resp. -Methylester) und α -Naphtol einerseits, und der Kupplung von 1-Amido-2-naphtol-4-sulfosäure (resp. Nitro-1-amido-2-naphtol-4-sulfosäure) mit α -Naphtol zu Eriochromblauschwarz B und Eriochromschwarz T andererseits, eine gemeinsame Erklärung suchen zu wollen, scheint auf den ersten Blick absurd. Und doch mußte das Problem von diesen beiden Tatsachen ausgehend betrachtet werden. Vor allem drängten sich folgende Fragen auf:

1. Ist die ausschließliche o-Kupplung der 1-Amido-2-naphtol-4-sulfosäure in den beiden Eriochromfarbstoffen auf eine spezifische Eigenschaft dieser Säure zurückzuführen? Führt z. B. die Kupplung in weniger stark alkalischen, event. sauren Lösungen nicht zu einem Gemisch von o- und p-Azo- α -naphtol-farbstoff?

2. Ist bei negativ substituierten Anilinen der Eintritt in 2-Stellung zum α -Naphtolhydroxyd dem dirigierenden Einfluß der negativen Gruppen zuzuschreiben, oder ist er nur eine Folge der Isomerie der Diazogruppe, oder aber spielt auch hier viel-

¹¹⁾ In gewissem Sinne gehört in diese Kategorie auch das stärkste Konkurrenzprodukt dieser Eriochrom-Farbstoffe, das Diamantschwarz P. V. Ihm kommt folgende Formel zu:



Ullmann, Bd. III, S. 774.

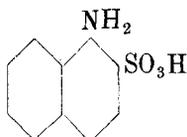
Wenn auch hier die Kupplung nicht einheitlich verläuft, wie es durch diese Formel zwar ausgedrückt wird, so müssen doch in allen Fällen chromierbare Oxyazofarbstoffe entstehen; denn eine Kupplung in m-Stellung ist ausgeschlossen, Kombination in p-Stellung zur einen Hydroxylgruppe bringt aber peri-Stellung zur andern mit sich, und diese ist hinsichtlich der färberischen Eigenschaften der o-Stellung gleich zu werten.

leicht die Alkalinität, resp. Acidität¹²⁾ und die Wahl des Lösungsmittels eine entscheidende Rolle?

3. Welche Wirkung hat die o-Substitution der Diazogruppe?

Zuerst galt es, die Kupplungsverhältnisse bei den beiden Eriochromfarbstoffen klar zu stellen.

Um den Einfluß einer o-ständigen, negativen Gruppe im α -Naphthylamin auf den Eintritt des Diazorests in α -Naphthol zu studieren, wählten wir



1-Naphthylamin-2-Sulfosäure,

welche bekanntlich sehr leicht durch Erhitzen eines Alkalisalzes der Naphthionsäure erhalten werden kann.¹³⁾

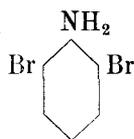
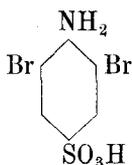
Da Reaktionsschemata aus der Naphthalingruppe nie ohne weiteres auf Benzolderivate übertragen werden dürfen, Benzolderivate aber doch, vermöge ihres einfacheren Baues, sehr oft einen tieferen Einblick in die wirklichen Verhältnisse gestatten, so beschäftigten wir uns doch auch mit der Kupplung von substituierten Anilinen mit α -Naphthol. Ohne irgendwelche Voreingenommenheit scheint die Möglichkeit einer o-Kupplung mit α -Naphthol bei rasch kuppelnden Diazokomponenten am ehesten gegeben zu sein. Als solche kommen negativ substituierte Aniline in Betracht. Wenn nun gleichzeitig große Kupplungsfähigkeit und Einfluß der o-Substitution zur Wirkung kommen sollen, so sind diese Eigenschaften in einem negativ di-o-substituierten Anilin am besten vereinigt.

Wir wählten daher für unsere Versuche in der Benzolreihe die leicht zugängliche

¹²⁾ Möglicherweise kann der Einfluß der Alkalinität, bezw. Acidität der Lösung mit demjenigen der Diazoisomerie zusammenfallen.

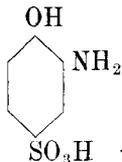
¹³⁾ D. R. P. 56 563, 72 883, 75 319, 77 118, 79 132.

A. 275, 226, 263. B. 24, 3472.



2,6 Dibromsulfanilsäure und das 2,6 Dibromanilin.¹⁴⁾

Kurze Aufmerksamkeit schenkten wir auch einem der 1-Amido-2-Naphtol-4-sulfosäure fast analog konstituierten Benzolderivat, der



2-Amido-1-phenol-4-sulfosäure,

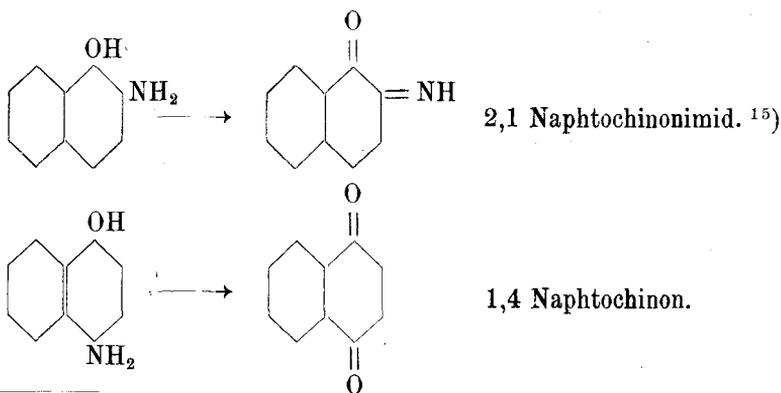
da hier wenigstens die gleichen Gruppen in ganz ähnlichen Stellungen zur Wirkung kamen.

b) Spezielles.

1. Untersuchung von Eriochromblauschwarz B und Eriochromschwarz T.

Zunächst wurden die Handelsfarbstoffe durch Reduktion auf ihre Zusammensetzung geprüft. Die für den Konstitutionsbeweis wichtigen beiden Verbindungen:

2,1-Amidonaphtol und 4,1-Amidonaphtol wurden hiebei als salzsaure Salze isoliert und in die für sie jeweils charakteristischen Derivate übergeführt.



¹⁴⁾ Das 2,6-Dibromanilin erwies sich auch für die Aufarbeitung bei der Reduktion der Farbstoffe als sehr zweckmäßig. (Siehe Experiment. Teil, S. 50.)

¹⁵⁾ Liebermann, A. 183, 249; 211. 55.

Es wurde gefunden, daß das Eriochromschwarz T keine Spur, das Eriochromblauschwarz B dagegen nachweisbare Mengen eines p-Oxyazofarbstoffes enthält.

Die Kuppelung in weniger stark alkalischer Lösung, als sie das D. R. P. 169 683 angibt, führte zu Farbstoffen, die von den Handelsfarbstoffen in der Zusammensetzung von o- und p-Azofarbstoff sich nicht unterschieden.

2. 2,6-Dibromanilin.

Um jeder möglichen teilweisen Umlagerung des bromierten Diazoniumchlorids in ein Chlorbromdiazoniumbromid¹⁶⁾ vorzubeugen, und gleichzeitig genau bekannte Mengen anwenden zu können, benutzten wir das leicht ganz rein erhaltliche Diazoniumsulfat.

Die Kupplung wurde in mineral-saurer, essigsaurer, bicarbonat-neutraler, sodaalkalischer, schwach und stark ätzalkalischer, wässriger und alkoholischer Lösung¹⁷⁾ vorgenommen. Daß wir es hier wirklich mit einer sehr energisch kuppelnden Diazokomponente zu tun haben, zeigt der Umstand, daß in allen Fällen eine gewisse Menge des Disazofarbstoffs entstand. Bei alkalischer Kupplung ist das nicht weiter verwunderlich, da ja schon Diazobenzolchlorid unter diesen Bedingungen bis 33 %¹⁸⁾ Disazofarbstoff liefert. Dagegen ist es auffallend, daß sogar in mineral-saurer alkoholischer Lösung bis 8,5 % Disazofarbstoff sich bildeten.

Folgende kleine Tabelle möge eine Übersicht über die näheren Verhältnisse geben:

Kupplung	Disazofarbstoff
mineral-saurer	8,5 %
essigsaurer	18 %
sodaalkalisch	15—20 %
schwach aetzalkalisch	25 %
stark " "	27,5 %

¹⁶⁾ Hantzsch, B. 30, 2334.

¹⁷⁾ Um die Bildung von Disazofarbstoff ganz zu vermeiden, kuppelte Witt (B. 30, 2655) Anilin mineral-sauer in alkoholischer Lösung.

¹⁸⁾ Bamberger, B. 28, 1895.

Disazo- und Mono-azofarbstoff konnten durch Ausziehen mit Äthylalkohol quantitativ getrennt werden.

Bei der Reduktion des Monoazofarbstoffs in alkoholischer Lösung mit Hydrosulfit stellte sich heraus, daß sowohl bei alkalischer als saurer Kombination in wässriger und alkoholischer Lösung geringe Mengen des o-Oxyazofarbstoffs entstanden waren.

Der Nachweis des 2,1-Amidonaphtols geschah nach dem Ausfällen des Dibromanilins entweder in der Reduktionslauge selbst, oder in dem aus dem ätherischen Auszug durch Salzsäuregas ausgefallten Gemisch von salzsaurem 1,4- und 2,1-Amidonaphtol. Benutzt wurde wieder die „Liebermann'sche Reaktion“ (siehe Anmerkung 15, S. 40), d. h. intensive Grünfärbung der ammoniakalischen Lösung beim Schütteln mit Luft. Wird hiebei die wässrige Lösung mit wenig Äther überschichtet, so geht das gebildete 2,1-Naphtochinonimid sofort in den Äther über und stört durch seine Dunkelviolett-färbung die sonst rasch vorübergehende charakteristische reine Grasgrünfärbung nicht mehr.

Zur eingehenden Kontrolle dieser Reaktion wurde reines 2,1-Amidonaphtol aus Nitroso-*a*-naphtol,¹⁹⁾ sowie reines 4,1-Amidonaphtol durch Reduktion von „Anilino-*a*-naphtol“ (hergestellt nach der Vorschrift von Witt, B. 30, 2657, also frei von o-Azofarbstoff) dargestellt.

Eine wässrige, ammoniakalische, mit Äther überschichtete Lösung von 4,1-Amidonaphtol ergab beim Schütteln mit Luft oder Durchleiten von Sauerstoff nie eine Grünfärbung. Dagegen trat diese sofort ein, sobald nur geringe Mengen von 2,1-Amidonaphtol zugesetzt wurden. Charakteristisch für die Anwesenheit von 2,1-Amidonaphtol ist auch die gleichzeitig durch das 2,1-Naphtochinonimid hervorgerufene intensive Carminrotfärbung des Äthers. Die Oxydationsprodukte des 4,1-Amidonaphtols färben den Äther nur orange bis braun.

Wir versuchten auf verschiedene Weise das Mengenverhältnis zwischen o- und p-Azofarbstoff genauer festzustellen. Es gelang uns nicht, da die Anteile an o-Produkt zu klein sind. Wir können jedoch auf Grund kolorimetrischer Vergleiche gegen-

¹⁹⁾ B. 15, 1816; 8, 625. Fuchs; R. Worms.

über reinen 2,1-Amidonaphtollösungen behaupten, daß bei der Kupplung von 2,6-Dibrombenzoldiazoniumsulfat mit α -Naphthol weniger als 1% an [2,6-Dibrombenzol] 2'-azo-1'-oxy-naphtalin entsteht.²⁰⁾

3. 1-Naphtylamin-2-sulfosäure.

Die Kupplung in stark alkalischer Lösung ergab ein Rohprodukt, das wenig o-Azonaphtolfarbstoff enthält.

4. 2-Amido-1-phenol-4-sulfosäure.

Im Kupplungsprodukt dieser Säure mit α -Naphthol konnte kein o-Oxyazofarbstoff nachgewiesen werden.

5. Dinitro-cyan-carbamido-oxy-benzol-azo- α -naphtol.

Diesen für unsern Fall interessanten Farbstoff hatten wir zum Nachweis von Dinitrocyancarbamidodiazophenol dargestellt. (Siehe I. Teil, S. 19 und 34.) Hier kuppelte keine Spur in 2-Stellung des α -Naphthols.

²⁰⁾ Da die Verhältnisse bei der 2,6-Dibromsulfanilsäure für die Aufarbeitung des Farbstoffs und der Reduktionsprodukte nicht so günstig lagen wie beim 2,6-Dibromanilin, wurden die in dieser Richtung unternommenen Versuche bald wieder aufgegeben. Immerhin zeigten sie, daß auch hier keine wesentlichen Mengen des o-Azofarbstoffs entstanden sein konnten.

Experimenteller Teil.

I. Darstellung der Farbstoffe.

1. Aus 2,6 Dibromanilin.

Als Ausgangsmaterial für das 2,6-Dibromanilin diente die 2,6-Dibromsulfanilsäure,²¹⁾ die nach einer Vorschrift von Heinen²²⁾ dargestellt wurde. Durch einstündiges Kochen mit einem bei 160° siedenden Gemisch von Schwefelsäure und Wasser am Rückfluß wurde die Sulfogruppe abgespalten. Das mit Wasser gefällte Rohprodukt wurde mit Wasserdampf destilliert und aus Alkohol umkristallisiert. Es zeigte den F. P. 83°—84°.

2,6-Dibrombenzoldiazoniumsulfat.

25 gr Dibromanilin wurden in 400 ccm absolutem Alkohol gelöst, 10 ccm Schwefelsäuremonohydrat zugetropft und unter Eiskochsalzkühlung ein Überschuß an Amylnitrit zugesetzt. Im Verlauf von 2—3 Minuten kristallisierte das Diazoniumsulfat in weißen Nadeln aus, die abgenutscht und mit absolutem Alkohol und Äther gewaschen wurden. Durch Zusatz von Äther zur Mutterlauge konnte nur noch ganz wenig Diazoverbindung gewonnen werden. Sie wurde daher meistens vernachlässigt. Die Ausbeute an Dibrombenzoldiazoniumsulfat betrug 90—95%. Es löste sich mit geringem Rückstand in Wasser. Nach dreiwöchentlichem Aufbewahren im Dunkeln war der Prozentgehalt an kuppelnder Substanz auf 80% gesunken. (Titration mit β -Naphtollösung.)

²¹⁾ Die 2,6-Dibromsulfanilsäure wurde uns zum Teil von der Gesellschaft für chemische Industrie in Basel bereitwilligst zur Verfügung gestellt.

²²⁾ A. 253, 275.

Kupplung von Dibrombenzoldiazoniumsulfat mit
 α -Naphtol.

a) Mineralsauer.

In alkoholischer Lösung.

1,4 gr α -Naphtol wurden in 40 ccm Alkohol gelöst und dazu unter gutem Rühren eine Lösung von 3,6 gr Dibrombenzoldiazoniumsulfat in 60 ccm Wasser mit 1 ccm konz. Schwefelsäure gegossen. Die Temperatur wurde durch Eiskühlung von außen unter 10° gehalten. Nach 2—3 Minuten schied sich der Farbstoff in braunroten Flocken ab. Er wurde nach zweistündigem Stehen abgenutscht, bis zum Verschwinden der sauren Reaktion mit Wasser ausgewaschen und an der Luft getrocknet. Das Gewicht dieses Rohprodukts betrug 4,3 gr. Durch zweistündige Extraktion mit 90%igem Alkohol konnte das Gemisch in 3,9 gr Mono- und 0,37 gr Disazofarbstoff getrennt werden. Aus der alkoholischen Lösung wurde der Monoazofarbstoff mit verdünnter Salzsäure ausgefällt, oder die Lösung selbst direkt zur Reduktion verwendet.²³⁾

Zur Analyse wurde das 2,6-Dibromanilino- α -naphtol aus Xylol umkristallisiert. Es wurde in mikroskopisch feinen, orange-roten Nadeln erhalten.

0,0738 gr Subst. gaben 4,55 ccm Stickstoff (18° u. 722 mm).

Für $C_{16}H_{10}ON_2Br_2$	Berechnet	Gefunden
M = 405,84	N 6,89 %	6,73 %

Der Disazofarbstoff wurde zur Analyse aus Chloroform umkristallisiert. Er stellt ein violettes Pulver dar.

0,2008 gr Subst. gaben 14,89 ccm Stickstoff (15° u. 713 mm)

0,1871 " " " 0,2092 gr AgBr.

Für $C_{22}H_{12}ON_4Br_4$	Berechnet	Gefunden
M = 667,77	N 8,39 %	8,10 %
	Br 47,87 %	47,53 %

²³⁾ Damit nicht etwa ein Verlust an dem möglicherweise nur in geringen Mengen vorhandenen o-Azofarbstoff eintrete, wurde eine Reinigung des Rohfarbstoffs durch Umkristallisation unterlassen.

In wässriger Lösung.

1,42 gr α -Naphtol wurden in 2,5 ccm 20%iger Natronlauge gelöst, mit verdünnter Schwefelsäure versetzt, bis zur bleibenden Trübung, und dann mit 50 ccm Wasser verdünnt. Zu dieser Suspension wurde eine klare Lösung von 3,6 gr Dibrombenzoldiazoniumsulfat in 60 ccm Wasser und 10 ccm verdünnter Schwefelsäure unter starkem Rühren rasch zugesetzt. Die Temperatur stieg von 2° auf 6°. Der Farbstoff fiel sofort flockig, dunkelziegelrot aus, unter schwacher Verharzung. Es wurden 3,5 gr ziemlich stark durch α -Naphtol verunreinigtes Rohprodukt erhalten.

b) Essigsauer.

In alkoholischer Lösung.

Es wurden 1,42 gr α -Naphtol und 3 gr kristallisiertes Natriumacetat einerseits in 40 ccm Alkohol und 20 ccm Wasser und 3,6 gr Dibrombenzoldiazoniumsulfat andererseits in 5 ccm Alkohol und 60 ccm Wasser gelöst. Beide Lösungen wurden auf 5° abgekühlt. Beim Zusammengeben stieg die Temperatur auf 12°. Der Farbstoff schied sich zunächst als orange-roter, rasch dunkler werdender Niederschlag ab, der sich bald zum größten Teil zu einem harzigen Klumpen zusammenballte. Während des Filtrierens und Auswaschens erstarrte er zu einem kristallinen Kuchen, der leicht im Mörser zerkleinert werden konnte.

Ausbeute:	3,6 gr Rohprodukt.
In Alkohol unlöslich:	0,72 gr Disazofarbstoff.

In wässriger Lösung.

1,42 gr α -Naphtol wurden mit 3 gr Natriumacetat in 2,1 ccm 20%iger Natronlauge mit 70 ccm Wasser unter schwachem Erwärmen gelöst. Darauf wurde verdünnte Essigsäure bis zur sauren Reaktion zugesetzt. Nach dem Abkühlen auf 4° wurde in einem Guß unter raschem Turbinieren die Lösung von 3,6 gr Dibrombenzoldiazoniumsulfat in 55 ccm Wasser zugesetzt. Die Temperatur stieg auf 7°. Es schied sich sofort ein dicker, braunroter Niederschlag ab. Die Lösung wurde 12 Stunden sich selbst

überlassen und dann filtriert. Im wasserklaren Filtrat ließ sich überschüssiges Naphtol nachweisen.

Ausbeute:	3,8 gr Rohprodukt.
In Alkohol unlöslich:	0,68 gr Disazofarbstoff.

c) Neutral.

1,42 gr α -Naphtol wurden in 2,2 ccm 20%iger Natronlauge und 50 ccm Wasser gelöst und die Lösung mit verdünnter Schwefelsäure genau neutralisiert. Das Naphtol schied sich dabei zum Teil wieder in feiner Verteilung aus. Der Suspension wurden zunächst noch 2 gr Natriumbicarbonat beigemischt und unter Eiskühlung von außen die Lösung von 3,6 gr Dibrombenzoldiazoniumsulfat in 60 ccm Wasser rasch zugesetzt. Die Temperatur stieg von 5° auf 8°. Nach dem Verlauf einer Stunde war die Diazoverbindung fast vollständig aus der Lösung verschwunden. Sie wurde über Nacht stehen gelassen. Am Morgen hatte sich der Farbstoff in gut filtrierbarer Form abgeschieden. Aus dem schwach braungefärbten Filtrat ließen sich durch Zusatz von Essigsäure noch 0,2 gr Farbstoff ausfällen.

Ausbeute:	3,5 gr Rohprodukt.
In Alkohol unlöslich:	0,8 gr Disazofarbstoff.

d) Sodaalkalisch.

25,1 gr 2,6-Dibromanilin wurden in 60 ccm 20%iger Schwefelsäure suspendiert und mit 20%iger Nitritlösung unter Eiskühlung von außen bis zur bleibenden Reaktion auf salpetrige Säure diazotiert, was nach ca. 3 Stunden eintrat. Allmählich wurde dabei mit 100 ccm Wasser verdünnt. Das Dibromanilin ging nicht vollständig in Lösung. Es wurde daher filtriert und mit Natriumacetat die überschüssige Säure abgestumpft. Dabei trat wieder eine Trübung der Lösung ein.

Diese Suspension wurde in starkem Strahl in eine Lösung von 12 gr α -Naphtol und 20 gr Soda in der gerade ausreichenden Menge 20%iger Natronlauge und 200 ccm Wasser einlaufen gelassen. Die Lösung färbte sich dunkelbraun infolge der Bildung des Farbstoffnatriumsalzes. Ein Teil desselben fiel in Flocken

aus. Durch Ansäuern mit verdünnter Essigsäure wurde nach 3-stündigem Stehen der freie Farbstoff gewonnen.

Ausbeute: 22 gr Rohprodukt.
In Alkohol unlöslich: 5,5 gr Disazofarbstoff.

e) Ätzalkalisch.

Schwacher Überschuß an Natronlauge.

1,44 gr α -Naphtol wurden in 6,5 ccm 20%iger Natronlauge und 45 ccm Wasser gelöst und durch Eisenwurf auf 0° gekühlt. Dazu wurde eine auf 0° gehaltene Lösung von 3,6 gr Dibrombenzoldiazoniumsulfat in 70 ccm Wasser im Verlauf von einer Minute gegossen. Die Temperatur stieg auf 3°. Die Lösung färbte sich braunrot. Nach einstündigem Stehen wurde der Farbstoff ausgefällt als brauner, flockiger Niederschlag und filtriert. Das Filtrat zeigte noch Reaktion auf α -Naphtol.

Ausbeute: 3,6 gr Rohprodukt.
In Alkohol unlöslich: 0,9 gr Disazofarbstoff.

Starker Überschuß an Natronlauge.

Zu einer Lösung von 2,88 gr α -Naphtol und 10 gr Soda in 20 ccm 20%iger Natronlauge und 80 ccm Wasser wurde eine Lösung von 7,2 gr Diazoniumsulfat in 140 ccm Wasser gegeben. Nach 1½ Stunden wurde der Farbstoff mit verdünnter Salzsäure ausgesäuert als rotbrauner Niederschlag.

Ausbeute: 9,5 gr Rohprodukt.
In Alkohol unlöslich: 2,61 gr Disazofarbstoff.

2. Aus 1-Naphtylamin-2-sulfosäure.

12 gr 1-Naphtylamin-2-sulfosaures Natrium wurden in 120 ccm Wasser heiß gelöst, durch Eisenwurf gekühlt und 3 gr Natriumnitrit zugesetzt. Dazu wurde eine eiskalte Lösung von 15 ccm konz. Salzsäure und 90 ccm Wasser gegossen. Sofort schied sich der Diazokörper in hellgrünen Kristallen ab. Nach ¼stündigem Stehen wurde abgenutscht und mit Wasser ausgewaschen.

Dieser Niederschlag wurde im Verlauf von einer Viertelstunde in eine kräftig gerührte Lösung von 6 gr α -Naphtol in 30 ccm

20%iger Natronlauge und 80 ccm Wasser eingetragen. Nach 2 Stunden wurde der Farbstoff mit Salzsäure ausgefällt.

Ausbeute: 16 gr.

3. Aus 2-Amido-1-phenol-4-sulfosäure.

2 gr 2-Amido-1-phenol-4-sulfosäure wurden in konz. wässriger Lösung mit konz. Salzsäure und 20%iger Nitritlösung diazotiert. Die filtrierte Lösung wurde in die Lösung von 1,4 gr α -Naphthol und 10 gr Soda in 3,5 ccm 20%iger Natronlauge und 30 ccm Wasser eingetragen. Die Lösung färbte sich tiefblau,²⁴⁾ und wurde nach 2 Stunden direkt zur Reduktion verwendet.

II. Reduktion der Farbstoffe.

1. Eriochromschwarz T.

20 gr Handelsfarbstoff wurden in 300 ccm heißen Wassers gelöst. Unter Kochen wurde bis zur Entfärbung Hydrosulfit N. F. konz. der B. A. S. F. eingestreut. Die Lösung wurde heiß von harzigen Bestandteilen filtriert. Nach dem Erkalten, wobei sich ein Teil des Amidonaphtols und der Amidonaphtolsulfosäure abschied, wurde mit Soda alkalisch gemacht und solange ausgeäthert, bis die Liebermann'sche Reaktion²⁵⁾ in der wässrigen Schicht negativ ausfiel. Der Äther wurde mit entwässertem Natriumsulfat getrocknet. Das Amidonaphtol wurde darauf als salzsaures Salz gewonnen, entweder durch Ausfällen mit trockenem Salzsäuregas, oder durch Aufnehmen des Ätherrückstands in heißer verdünnter Salzsäure und Übersättigen der filtrierten Lösung mit konz. Salzsäure. Bei raschem Arbeiten wurden die salzsauren Salze schneeweiß gewonnen.

Ausbeute: 5—6 gr.

²⁴⁾ Beim Ansäuern einer Probe schlug die Farbe in braun um. Daraus ergab sich bereits, daß die Hauptmenge des Diazokörpers in p-Stellung zur Hydroxylgruppe des α -Naphthols eingegriffen hatte.

²⁵⁾ Siehe Seite 42.

Identifikation der Amidonaphtole.

a) 4,1-Amidonaphtol.

2 gr des salzsauren Amidonaphtols wurden in heißem Wasser gelöst und überschüssige Ferrichloridlösung zugegeben. Beim Kochen trat kein Chinongeruch auf, durch Wasserdampf ließ sich nichts übertreiben.

b) 2,1-Amidonaphtol.

1. 2 gr salzsaures Salz wurden in einem Reagenrohr mit Ansatz mit verdünntem Ammoniak übergossen und Luft durchgeleitet. Unter vorübergehender intensiver Grasgrünfärbung schied sich sofort das 2,1-Naphtochinonimid ab. Es wurde aus Alkohol als sammtschwarzes Pulver erhalten.

2. 1 gr salzsaures Amidonaphtol wurde mit 1 gr geschmolzenem Natriumacetat und 6 gr Essigsäureanhydrid zwei Stunden am Rückfluß gekocht. Beim Versetzen der Reaktionsmasse mit Wasser schied sich das Diacetylprodukt²⁶⁾ als Öl ab, das aber im Verlauf von wenigen Stunden erstarrte. Aus Alkohol umkristallisiert, zeigte es den F. P. 116°.

Das selbst hergestellte Eriochromschwarz T²⁷⁾ verhielt sich bei der Reduktion ganz gleich wie das Handelsprodukt. Es ließ sich keine Spur von p-Azofarbstoff nachweisen.

2. Eriochromblauschwarz B.

Die Reduktion und Aufarbeitung wurde analog ausgeführt wie beim vorhergehenden Farbstoff. Die Oxydation der Amidonaphtole führte zur positiven Reaktion auf 1,4-Naphtochinon (intensiver Chinongeruch). Der größte Teil besteht aber auch hier aus o-Azofarbstoff.

3. 2,6 Dibrombenzol-azo- α -naphtol.

Zu diesen Versuchen wurden entweder die alkoholischen Lösungen, wie sie sich bei der Trennung von Mono- und Disazofarbstoff ergaben, oder aber die heiße Lösung des Rohfarbstoffs in etwas überschüssigem Alkohol verwendet. Das Hydrosulfit

²⁶⁾ Grandmougin, B. 39, 2496.

²⁷⁾ Von Herrn cand. chem. E. Meyer dargestellt. (Diplomarbeit E. T. H. W.-S. 1919/20.)

wurde als heißgesättigte wässrige Lösung zugesetzt. Die Entfärbung trat glatt ein. Die Reduktionslauge wurde mit Wasser verdünnt, wobei das zurückgebildete Dibromanilin quantitativ ausfiel, und je nach dem Aussehen direkt filtriert oder mit Wasserdampf gleichzeitig mit dem Alkohol übergetrieben wurde. Im Rückstand wurde das 2,1-Amidonaphtol durch Schütteln der ammoniakalischen, mit Äther überschichteten wässrigen Lösung mit Luft nachgewiesen. Während aber bei reinen 2,1-Amidonaphtollösungen die Grünfärbung momentan auftritt, mußte hier meistens 2—5 Minuten lang geschüttelt werden, bis dieselbe langsam, aber deutlich eintrat.

Um einen ungefähren Anhaltspunkt für die Menge des gebildeten 2,1-Amidonaphtols zu haben, wurden ganz verdünnte Lösungen von reinem 2,1-Amidonaphtol mit bekanntem Gehalt hergestellt, parallel den Reduktionslaugen der Farbstoffe oxydiert und beide kolorimetrisch verglichen. Quantitative Zahlen konnten so natürlich nicht ermittelt werden, da die Färbung der aus den Farbstoffen erhaltenen Lösungen zum Teil auch durch die Oxydationsprodukte des 4,1-Amidonaphtols bedingt wurde. Immerhin führten uns diese Versuche zu der Annahme, daß in allen Fällen unter einem Prozent o-Azofarbstoff entstanden sein mußte.

4. 2-Sulfo-naphtalin-azo- α -naphtol.

Die Reduktion dieses Farbstoffs erfolgte in wässriger Lösung mit festem Hydrosulfit. Die Verarbeitung des Reduktionsprodukts geschah in gleicher Weise wie in den vorhergehenden Fällen. Die ammoniakalische Lösung der Amidonaphtole ergab beim Durchleiten von Luft eine rasch eintretende deutliche Grünfärbung und allmähliche Abscheidung des 2,1-Naphtochinonimids. Nach kolorimetrischen Vergleichen mit reinen 2,1-Amidonaphtollösungen dürften in dem Farbstoff-Rohprodukt ca. 1—2% o-Azofarbstoff enthalten sein.

5. 1-Oxy-4-sulfo-benzol-azo- α -naphtol.

Die wässrigen Farbstofflösungen (siehe Seite 49) wurden direkt mit festem Hydrosulfit reduziert. Weder in den Reduktionslaugen, noch in dem abgeschiedenen Amidonaphtol konnte o-Amido-naphtol nachgewiesen werden.

Zusammenfassung der wichtigsten Resultate.

Es wurde gezeigt:

Im I. Teil:

1. Der von Nietzki, H. Hagenbach und W. Petri dargestellte Diazokörper der Isopurpursäure (5-Oxy-6-diazo-2,4-dinitro-isophtalsäurenitril) läßt sich entgegen der Behauptung dieser Forscher sowohl mit Phenolen als Aminen kupplern. (Wohldefinierter α -Naphtolfarbstoff.)

Das „Oxydiazodinitroisophtalsäurenitril“ ist ein Dinitrocyancarbamidodiazophenol.

Der „Diazokörper“ verliert sein Kupplungsvermögen erst bei der von Nietzki vorgeschriebenen Reinigung durch Lösen in Alkalien. Dabei geht er höchstwahrscheinlich in ein Salz des Dinitrocyanoxyphenotriazons über.

2. Die Diazotierung von Isopurpursäure und Nitrocyanhydroxyaminooxybenzoesäureäthylester verlaufen analog. Die Hydroxylaminformel für Isopurpursäure gewinnt also an Wahrscheinlichkeit.
3. Die Metapurpursäure läßt sich nicht diazotieren. Die Nitrosoformel tritt hier wieder in den Vordergrund.

Im II. Teil:

1. Verschieden starke Alkalinität der Kupplungslösungen hat auf den Eintritt der 1-Amido-2-naphtol-4-sulfosäure in das α -Naphtolmolekül keinen Einfluß. In Eriochromblauschwarz B ist p-Azofarbstoff enthalten.
2. Negative o-Substitution der Diazogruppe im 2,6-Dibromdiazobenzol und der Diazonaphtalin-2-sulfosäure bedingen, infolge ihrer Steigerung der Kupplungsfähigkeit, den Eintritt eines, allerdings praktisch verschwindenden, Teils der Diazokomponente in o-Stellung zum α -Naphtolhydroxyl.

3. Ein ähnlich konstituiertes Benzolderivat (2-Amido-1-phenol-4-sulfosäure) zeigt ein vollständig abweichendes Verhalten vom entsprechenden Naphtalinderivat (1-Amido-2-naphtol-4-sulfosäure).
4. Auch eine vollständige, zum größten Teil negative Substitution des Diazobenzols (Dinitrocyancarbamidodiazophenol) hat keine Wirkung auf den dirigierenden Einfluß der Hydroxylgruppe im α -Naphtol.

Es ist also mit ziemlicher Sicherheit anzunehmen, daß die ausschließliche Bildung des o-Oxyazofarbstoffs bei der Kupplung von 1-Amido-2-naphtol-4-sulfosäure (resp. Nitro-1-amido-2-naphtol-4-sulfosäure) mit α -Naphtol eine spezifische Eigenschaft dieser beiden Säuren ist. Sie bedeutet einen ohne Analogie dastehenden Glücksfall.

Lebenslauf.

Ich, Hans Brütsch, heimatberechtigt in Büttenhardt (Kanton Schaffhausen), wurde geboren als der erste Sohn des Johannes Brütsch, Reallehrer, und der Frieda, geb. Beck, am 2. Januar 1895 in Stein a. Rhein. 1901 siedelte ich mit meinen Eltern nach Neuhausen über, woselbst ich die Elementar- und Realschule besuchte. Von 1908 bis 1914 absolvierte ich die Kantonsschule in Schaffhausen als Humanist und bestand im Frühling 1914 die Maturitätsprüfung. Das Sommersemester 1914 verbrachte ich an der Universität Lausanne. Vom August 1914 bis März 1915 tat ich Aktivdienst. Im April 1915 begann ich das durch verschiedene Militärdienste unterbrochene Studium der Chemie an der IV. Abteilung der Eidgenössischen Technischen Hochschule in Zürich, und erwarb mir im Oktober 1918 das Diplom als Ingenieur-Chemiker. Seit diesem Zeitpunkte war ich Unterrichts- und Vorlesungsassistent bei Herrn Prof. Dr. H. Fierz am technisch-chemischen Laboratorium der Eidgenössischen Technischen Hochschule. Vom November 1918 bis Juni 1920 führte ich unter Leitung von Herrn Prof. Fierz die vorliegende Arbeit aus.
