

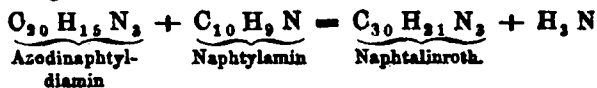
bilden, es entsteht aber gleichzeitig eine beträchtliche Menge Crotonaldehyd, welcher sich durch Destillation nicht von jenem trennen lässt. Ich habe, indem ich das bei 130—140° übergehende Produkt wiederholt fractionirte und der Analyse unterwarf, Zahlen erhalten, welche nahezu auf die Zusammensetzung des Monochlorcrotonaldehyd hinweisen, konnte diesen aber noch nicht in voller Reinheit erhalten. Ich suche augenblicklich nach einem Mittel denselben vom Crotonaldehyd zu trennen und hoffe, in kurzer Zeit diese Mittheilung vervollständigen zu können.

124. A. W. Hofmann und A. Geyger: Ueber einige von den aromatischen Azodiaminen abstammende Farbstoffe.

(Aus dem Berliner Univ.-Laborat. CVI; vorgetragen von Hrn. A. W. Hofmann.)

I. Azodiphenylblau.

In einem der Gesellschaft vor etwa 3 Jahren vorgelegten Aufsatze hat der Eine*) von uns Versuche über die Zusammensetzung des unter dem Namen Magdalaroth im Handel vorkommenden Naphtalinfarbstoffs mitgetheilt. Diese Versuche haben gezeigt, dass der Farbstoff 3 Mol. Naphtylamin entspricht, von denen sich 3 Wassermoleküle getrennt haben, und dass er durch die Einwirkung des Naphtylamins auf das Azodinaphtyldiamin, unter Abspaltung von 1 Mol. Ammoniak, gebildet wird.



Der Gedanke lag nahe, diese Reaction in anderen Reihen und in anderen Combinationen zu studiren. Bei vorläufigen Versuchen zeigte es sich in der That, dass Anilin sowohl als Toluidin unter Bildung ganz ähnlicher rother Farbstoffe auf das Azodinaphtyldiamin einwirken, und es warf sich schliesslich die Frage auf, ob nicht auch der von den HH. Martius und Griess**) in ihrer interessanten Abhandlung über das Amidodiphenylimid erwähnte, durch Behandlung von Azodiphenyldiamin mit Anilinsalzen entstehende, aber nicht weiter untersuchte blaue Körper in diese Gruppe von Farbstoffen gehören möge.

Eine Lösung dieser Frage durch Versuche erschien um so wünschenswerther, als die Zusammensetzung der hier in Aussicht stehenden Verbindung mit derjenigen des von den HH. Girard, de Lairs

*) Hofmann, Berichte 1869, 374, 413.

**) Martius und Griess, Monatsberichte der Akademie 1865, 640.

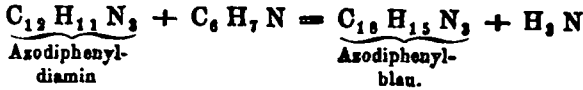
und Chapoteaud *) bei der Oxydation von reinem Anilin erhaltenen Violanilins zusammenfallen musste.

Wir haben diese Versuche angestellt.

Zur Darstellung des aus dem Azodiphenyldiamin entstehenden blauen Farbstoffs, den wir der Kürze halber Azodiphenylblau nennen wollen, wurden gleiche Gewichte der reinen Azobase und salzsauren Anilins mit dem doppelten Gewichte Alkohol in zugeschmolzenen Röhren 4 bis 5 Stunden lang auf 160° erhitzt. Nach Verlauf dieser Zeit war eine dunkelblaue zähflüssige Masse entstanden; gasförmige Verbindungen hatten sich nicht gebildet. Zur Reinigung wurde das Rohprodukt, welches sich unschwer als ein Chlorhydrat zu erkennen gab, mit siedendem Wasser behandelt, wodurch unverändert gebliebenes salzsaures Anilin und Salmiak entfernt wurden, alsdann unter Zusatz von Salzsäure in Alkohol gelöst und die Lösung mit Natronlauge gefällt. Die so erhaltene freie Base wurde zur Entfernung des Natrons sorgfältig mit Wasser gewaschen, in siedendem Alkohol gelöst und mit Salzsäure versetzt. Nachdem der Alkohol zur Hälfte abdestillirt war, schied sich beim Erkalten ein dunkelblaues, schwach krystallinisches Salz aus. Dieses ist in Wasser unlöslich, löst sich dagegen in Alkohol, besonders beim Erwärmen, ziemlich leicht auf. Die Lösung besitzt eine tiefviolettblaue Farbe; sie färbt Wolle und Seide, kann aber, was Glanz und Schönheit anlangt, mit den Tinten der substituirten Rosaniline nicht verglichen werden. In Aether ist das salzsaure Salz vollkommen unlöslich. Auf Zusatz von Natronlauge zu der concentrirten alkoholischen Lösung des Salzes scheidet sich die Base als ein dunkelbraunes Pulver aus, welches in Wasser unlöslich ist, sich aber in Alkohol und Aether mit rothbrauner Farbe löst. Auf Zusatz von Salzsäure färbt sich die alkoholische Lösung rein blau, während die ätherische Lösung unter Abscheidung des blauen salzsauren Salzes völlig farblos wird. In Gegenwart von Alkohol und freier Salzsäure mit granulirtem Zink behandelt, entfärbt sich die Lösung des Salzes, wird aber an der Luft wieder blau. Die Darstellung einer Leukobase im reinen Zustande gelang auf diese Weise nicht; sie wurde auch mit Ammoniumsulfid vergeblich versucht.

Die Analyse des beschriebenen Chlorhydrats sowie einiger anderer am demselben dargestellter Salze zeigte nun, dass die Reaction zwischen Azodiphenyldiamin und Anilin in der That genau so verläuft, wie wir, auf den analogen Versuch in der Naphtalinreihe gestützt, erwartet hatten. 1 Mol. Azodiphenyldiamin und 1 Mol. Anilin treten unter Abspaltung eines Ammoniakmoleküls zu dem blauen Körper zusammen.

*) Girard, de Laire und Chapoteaud, Compt. rend. LXIII, 964.



Chlorhydrat. Das salzsaure Salz, dessen Darstellung oben beschrieben wurde, ist zum öfteren analysirt worden. Die Analysen des bei 100° getrockneten Körpers führen zu der Formel

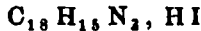


welche folgende Werthe verlangt:

| Theorie. | | Versuch. | | |
|-----------------|-------|----------|-------|-------|
| | | I. | II. | III. |
| C ₁₈ | 216 | 69.79 | 69.53 | — |
| H ₁₅ | 16 | 5.17 | 5.50 | — |
| N ₃ | 42 | 13.57 | — | — |
| Cl | 35.5 | 11.47 | — | 11.28 |
| | 309.5 | | 11.28 | 11.21 |

Die Salze des Azodiphenylblaus zeigen nur geringe Beständigkeit. Das eben beschriebene Chlorhydrat verliert schon beim Umkrystallisiren aus Alkohol einen Theil seiner Säure. Das Salz mit 11.28 p. C. Chlor enthielt nach einmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol nur noch 9.85 p. C. Chlor. Ueberhaupt erhält man das normale Salz nur in Gegenwart eines Ueberschusses von Salzsäure. Als wir versuchten, das Rohprodukt der Reaction nach dem Anwaschen der löslichen Salze direct, ohne Zusatz von Säure, durch Umkrystallisiren zu reinigen, sank der Chlorgehalt in einem Falle bis auf 5.9, in einem anderen Falle sogar auf 2.1 p. C. Auch durch Trocknen bei höherer Temperatur verliert das Salz einen Theil seiner Säure. Aus dem normalen Salze, welches man längere Zeit einer Temperatur von 150° ausgesetzt hatte, war fast alle Salzsäure entwichen.

Jodhydrat. Das Salz wird ganz analog dem Chlorhydrat durch Behandlung der freien Base mit Jodwasserstoffsäure erhalten. Was die Eigenschaften anlangt, so unterscheiden sie sich kaum von denen des salzsauren Salzes. Wir haben uns begnügt, die Formel



durch die Jodbestimmung in dem bei 100° getrockneten Salze festzustellen.

| Theorie. | | Versuch. |
|-----------------|-----|----------|
| C ₁₈ | 216 | 53.86 |
| H ₁₅ | 16 | 3.99 |
| N ₃ | 42 | 10.48 |
| J | 127 | 31.67 |
| | 401 | 100.00. |

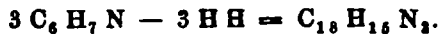
Noch haben wir schliesslich das

Pikrat der Analyse unterworfen. Es bildet sich leicht, wenn man die alkoholische Mutterlauge des salzsauren Azodiphenylblaus mit einer alkoholischen Lösung von Pikrinsäure fällt. Blaues Pulver, vollkommen unlöslich in Wasser und Aether, nur äusserst spärlich löslich in siedendem Alkohol. Für die Analyse wurde das gefällte Salz sorgfältig mit Wasser gewaschen und bei 100° getrocknet. Seine Zusammensetzung wird durch die Formel

$C_{24}H_{18}N_6O_7 = C_{18}H_{13}N_4, C_6H_5(NO_2)_3O$
ausgedrückt.

| | Theorie. | | Versuch. |
|----------|-----------|---------------|----------|
| C_{24} | 288 | 57.37 | 57.26 |
| H_{18} | 18 | 3.59 | 3.93. |
| N_6 | 84 | 16.73 | — |
| O_7 | 112 | 22.31. | — |
| | <hr/> 502 | <hr/> 100.00. | |

Es ist bereits Eingangs dieser Mittheilung darauf hingewiesen worden, dass dem Azodiphenylblau dieselbe Zusammensetzung zukomme, welche das von den HH. Girard, de Laire und Chaptot durch Oxydation des reinen Anilins dargestellte Violanilin besitzt:



Sind diese beiden Körper identisch?

Wir hatten die Absicht, diese Frage durch den Versuch zu entscheiden; unsere Untersuchungen haben aber für den Augenblick eine andere Richtung genommen, sodass die Frage eine offene bleiben muss.

Lässt man statt salzsauren Anilins das Chlorhydrat des Toluidins und Naphtylamins auf das Azodiphenyldiamin einwirken, so entstehen, wie dies nicht anders erwartet werden konnte, blaue Farbstoffe von ganz ähnlichen Eigenschaften, wie die des Azodiphenylblaus. Höchst wahrscheinlich enthalten diese Verbindungen beziehungsweise



diese Formeln sind indessen durch die Analyse erst noch festzustellen.

Die eben flüchtig angedeuteten Versuche der Farbenbildung waren noch nach einer anderen Richtung hin auszudehnen. Statt Toluidin und Naphtylamin auf Azodiphenyldiamin einwirken zu lassen, konnte man bei dem Versuche von einem Azoditolyldiamin ausgehen und dieses mit Anilin und Naphtylamin behandeln.

Ein Azoditolyldiamin, welches dem Azodiphenyldiamin entspricht, ist bisher nicht erhalten worden. In allen Versuchen des Hrn. Martius, der, wie er uns mittheilt, wiederholt die Darstellung dieser Verbindung versucht hat, ist stets nur der isomere, durch Kochen

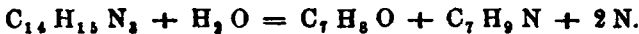
zersetzbare Körper, das Diazoamidotoluol entstanden. Wir sind in unseren Bemühungen, das wahre Analogon des Azodiphenyldiamins zu erhalten, nicht glücklicher gewesen. Wenn man Toluidin auf einer gesättigten Kochsalzlösung zum Schmelzen erhitzt, und alsdann durch die Salzlösung einen raschen Strom von salpetriger Säure leitet, so erstarrt das Toluidin nach einiger Zeit zu einer krystallinischen Masse, welche man durch Waschen mit Wasser und Umkrystallisieren aus Alkohol leicht reinigen kann. Auf diese Weise werden schön ausgebildete, dunkelcitronengelbe Nadeln erhalten. Die Analyse des im leeren Raume getrockneten Körpers zeigte, dass er in der That die Zusammensetzung



besitzt.

| | Theorie. | | Versuch. |
|-----------------|------------|-------|----------|
| C_{14} | 168 | 74.67 | 74.44 |
| H_{15} | 15 | 6.67 | 6.80 |
| N_3 | 42 | 18.67 | — |
| | <hr/> 225. | | |

Allein beim Kochen mit Salzsäure zerlegte sich diese Substanz unter reichlicher Stickstoffentwicklung in Cressol und Toluidin



Der erhaltene Körper war also Diazoamidotoluol und nicht Azoditolyldiamin, welches letzterer nach wie vor zu entdecken bleibt.

Da wir durch unsere Versuche in den Besitz einer grösseren Menge des Diazokörpers gelangt waren, so haben wir es nicht unterlassen wollen, sein Verhalten zu Monaminen wenigstens einer cursorischen Prüfung zu unterwerfen.

Bei der Einwirkung des Diazoamidotoluols auf salzsaures Anilin, Toluidin und Naphtylamin in alkoholischer Lösung bei 150° werden in der That gleichfalls Farbstoffe erhalten, allein die Nebenprodukte, welche in diesen Processen auftreten, bekunden hinlänglich, dass die Reaction jedenfalls in complexerer Weise verläuft. Es verdient namentlich bemerkt zu werden, dass sich bei der Einwirkung von Anilinsalzen, welche mit dem wahren Azoditolyldiamin zusammentreffend die Bildung von Rosanilin in Aussicht stellten, keine Spur dieses leicht kenntlichen Farbstoffs nachweisen liess. Wir haben die in diesen Reactionen auftretenden Produkte nicht weiter verfolgt.