

Ein Vorversuch, welchen ich mit einem Rest noch vorhandenen Acetophenonanilids unternehmen konnte, hat mich in meinen Erwartungen bestärkt. Ich hoffe bald in der Lage zu sein, über Resultate berichten zu können, welche obige Betrachtungen verwirklicht zeigen.

Auch das Studium des Verhaltens des Bromacetophenons gegenüber anderen primären Aminen wird vermuthlich ein helleres Licht auf den Mechanismus der Anilinreaktion in ihrer zweiten Phase zu werfen, und weitere Glieder der Parannitrile zu Tage zu fördern, geeignet sein.

#### 469. Richard Möhlau: Ueber Diphenyldiisindolazofarbstoffe.

(Eingegangen am 18. September; verl. in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Im Jahre 1877 hat zuerst P. Griess <sup>1)</sup> zwei Glieder einer Gruppe von Azofarbstoffen beschrieben, welche einer von R. Meyer <sup>2)</sup> angewendeten Nomenklatur gemäss als tertiäre Monamidoazokörper bezeichnet werden können.

Diese beiden Glieder sind das aus Dimethylanilin und Diazobenzolnitrat entstehende Dimethylamidobenzol



und die aus Dimethylanilin und Diazosulfanilsäure entstehende Dimethylamidoazobenzolsulfonsäure



Der tertiär-basische Charakter, welchen das Diphenyldiisindol besitzt, liess mich hoffen, dass dasselbe, ebenso wie das Dimethylanilin, der Synthese neuer Azofarbstoffe zngänglich gemacht werden könnte.

Ich habe mich in dieser Erwartung nicht getäuscht.

Aus der grossen Zahl darstellbarer Azofarbstoffe sind drei ausgewählt worden, welche als Typen betrachtet werden mögen.

<sup>1)</sup> Diese Berichte X, 528.

<sup>2)</sup> Bolley's Handb. d. chem. Techn. Bd. V, Lfg. 4, 728.

1. Tertiärer Amidoazokörper: Diphenyldiisindolazotribrombenzol, aus Diphenyldiisindol und salzsaurem Tribromdiazobenzol.

2. Phenolazokörper: Diphenyldiisindolazodibromphenol aus Diphenyldiisindol und freiem Paradiazodibromphenol.

3. Benzolsulfonsäureazokörper: Diphenyldiisindolazobenzolsulfonsäure aus Diphenyldiisindol und Diazosulfanilsäure.

1. Diphenyldiisindolazotribrombenzol,  $C_{40}H_{24}N_6Br_6$ .

Wird eine alkoholische Lösung von 1 Theil Diphenyldiisindol mit 2 Theilen Tribromdiazobenzolchlorhydrür versetzt und nach Zugabe einiger Tropfen Salzsäure einige Zeit stehen gelassen oder gelinde auf dem Wasserbade erwärmt, so bräunt sich die Flüssigkeit und es scheiden sich feine Nadelchen von gelbbrauner Farbe ab, welche sich aus Eisessig umkrystallisiren lassen, doch wie es scheint nicht ganz ohne Veränderung. Sie stellen das salzsaure Salz des Azokörpers dar von der Zusammensetzung  $C_{40}H_{24}N_6Br_6 \cdot 2HCl$ .

Elementaranalyse:

0.3703 g ergaben 0.58 g  $CO_2$  entsprechend 42.71 pCt. und 0.0905 g  $H_2O$  entsprechend 2.71 pCt. H.

	Berechnet		Gefunden
$C_{40}$	480	42.07	42.71 pCt.
$H_{26}$	26	2.28	2.71 »
$N_6$	84	7.36	— »
$Br_6$	480	42.07	— »
$Cl_2$	71	6.22	— »
	1141	100.00	

Dasselbe ist weder in Wasser noch in Alkohol löslich.

Durch Erwärmen mit Natriumcarbonatlösung wird die Chlorwasserstoffsäure entfernt und es bleibt das Diphenyldiisindolazotribrombenzol ungelöst zurück.

Ich erhielt diese Verbindung gut krystallisirt dadurch, dass ich das salzsaure Salz in Anilin löste und dann Eisessig zugab. Hierauf wurde erwärmt und mit dem mehrfachen Volumen 50procentigen Alkohols versetzt.

Beim Erkalten schieden sich schöne, orangegelbe Prismen vom Schmelzpunkte 149—150° C. ab, die in den gebräuchlichen Lösungsmitteln, mit Ausnahme des Wassers, leicht löslich sind.

Elementaranalyse:

I. 0.215 g ergaben 0.355 g  $CO_2$  entsprechend 45.02 pCt. C und 0.4775 g  $H_2O$  entsprechend 2.47 pCt. H.

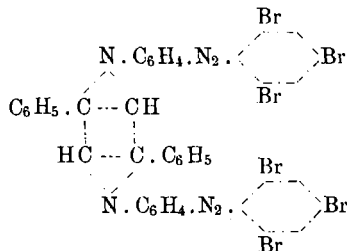
II. 0.303 g ergaben bei 12° und 754 mm 20 ccm entsprechend 7.88 pCt. N.

III. 0.2263 g ergaben 0.2373 g AgBr entsprechend 44.61 pCt. Br.

	Berechnet		Gefunden			pCt.
			I.	II.	III.	
C <sub>40</sub>	480	44.94	45.02	—	—	
H <sub>24</sub>	24	2.25	2.47	—	—	»
N <sub>6</sub>	84	7.87	—	7.88	—	»
Br <sub>6</sub>	480	44.94	—	—	44.61	»
	1068	100.00				

Die alkoholische Lösung absorbiert gleichmässig alle Strahlen vom Grün bis zum Violett einschliesslich.

Da das Tribromdiazobenzolchlorhydrür aus dem gewöhnlichen oder symmetrischen Tribromanilin erhalten worden war, so kommt der Verbindung aller Wahrscheinlichkeit nach folgende Constitution zu:



## 2. Diphenyldiisindolazodibromphenol, C<sub>40</sub>H<sub>26</sub>N<sub>6</sub>Br<sub>4</sub>O<sub>2</sub>.

Diese Verbindung wird als salzsaures Salz gewonnen, wenn man eine alkoholische Lösung von 1 Theil Diphenyldiisindol mit 1.5 Theilen Paradiazodibromphenol versetzt und unter Zugabe von einigen Tropfen Salzsäure auf dem Wasserbade erwärmt. Die sich ausscheidenden braunen Nadelchen erscheinen nach dem Umkrystallisiren aus Eisessig als kurze, metallisch glänzende, olivfarbene Prismen, welche das Licht mit gelbrother Farbe durchlassen. Sie sind in Wasser ebenfalls unlöslich. Werden sie in Wasser suspendirt und giebt man einige Tropfen Natronlauge zu, so nehmen sie eine gelbgrüne Farbe an, indem sich unter Salzsäureverlust der freie Phenolazofarbstoff bildet. Auf Zusatz von mehr Matronlauge geht derselbe mit gelbrother Farbe in Lösung.

Ich habe ihn im Zustande der Reinheit durch Lösen des salzsauren Salzes in Anilin, Versetzen dieser Lösung mit Eisessig, Fällen mit Wasser und Umkrystallisiren aus Alkohol gewonnen.

## Elementaranalyse:

- I. 0.3258 g ergaben 0.61 g CO<sub>2</sub> entsprechend 51.06 pCt. C und 0.0895 g H<sub>2</sub>O entsprechend 3.04 pCt. H.  
 II. 0.137 g ergaben bei 19° C. und 751 mm, 10.5 ccm entsprechend 8.00 pCt. N.

	Berechnet		Gefunden		pCt.
			I.	II.	
C <sub>40</sub>	480	50.96	51.06	—	
H <sub>26</sub>	26	2.76	3.04	—	»
N <sub>6</sub>	84	8.91	—	8.90	»
Br <sub>4</sub>	320	33.97	—	—	»
O <sub>2</sub>	32	3.40	—	—	»
	942	100.00			

Das Diphenyldiisindolazodibromphenol krystallisirt aus Alkohol in gelbgrünen Prismen, welche unter Zersetzung und Gasentwicklung bei 198° schmelzen.

Die wässrige Lösung des Natriumsalzes färbt Wolle orange und Seide gelb.

Das Spektrum derselben zeigt eine bei der E-Linie beginnende vollkommene Absorption eines Theiles der grünen und aller blauen und violetten Strahlen.

## Constitution des Diphenyldiisindolazodibromphenols.

Das zur Darstellung desselben verwendete Paradiazodibromphenol wurde durch Diaziren des salzsauren Dibromparamidophenols erhalten. Letzteres war das Reduktionsprodukt eines Dibromparanitrophenols, welches in fast theoretischer Ausbeute (90 pCt.) durch Eintragen von 1 Molekül Paranitrophenol in 2 Moleküle Brom erhalten wird.

Dieses Paradiazodibromphenol nun erwies sich als vollkommen identisch mit demjenigen Diazokörper, welchen C. Böhrmer<sup>1)</sup> ebenfalls durch Diazirung eines salzsauren Amidodibromphenols dargestellt hat. Letzteres aber ist das Reduktionsprodukt des durch direkte Bromirung des Paradiazophenolchlorids gewonnenen Paradiazodibromphenols.

Es krystallisirt in braungelben Prismen, verpufft genau bei 145° C. und zeigt überhaupt die von C. Böhrmer beschriebenen Eigenschaften. Bei der Verbrennung bildet sich eine sehr voluminöse, bromhaltige Kohle, weshalb die Analyse mit grosser Vorsicht ausgeführt werden muss.

<sup>1)</sup> J. f. pr. Ch. N. F. 24, 470.

## Stickstoffbestimmung:

0.34 g ergaben bei 19° C. und 746 mm 30.8 ccm entsprechend 10.21 pCt. N.

	Berechnet		Gefunden
C <sub>6</sub> H <sub>2</sub> BrO	250	89.93	— pCt.
N <sub>2</sub>	28	10.07	10.21 »
	278	100.00.	

Da die Stellung der Bromatome in diesem Körper nicht bekannt ist, so blieb mir nichts anderes übrig, als ihn in eine der Constitution nach völlig erforschte Dibromverbindung überzuführen. Der nächstliegende Gedanke war der, die beiden Stickstoffe durch Wasserstoff zu ersetzen.

Dibromphenol, C<sub>6</sub> H<sub>3</sub> Br<sub>2</sub> (O H).

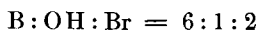
Zu dem Ende wurde das Par Diazodibromphenol in Alkohol gelöst und unter Zugabe einiger Tropfen concentrirter Schwefelsäure bis zum Aufhören der Stickstoffentwicklung am Rückflusskühler auf dem Wasserbade erhitzt. Das beim Verdünnen mit Wasser ausfallende, rothe Oel wurde mit Wasserdämpfen destillirt und das Produkt schliesslich aus heissem Wasser umkrystallisirt. Das so gewonnene Dibromphenol stellt lange, dünne, verfilzte Nadeln dar, die in Alkohol und Aether leicht löslich sind, bei 55° C. schmelzen und bei gewöhnlicher Temperatur sublimiren.

## Elementaranalyse:

- I. 0.24 g ergaben 0.2524 g CO<sub>2</sub> entsprechend 28.68 pCt. C und 0.04125 g H<sub>2</sub>O entsprechend 1.91 pCt. H.  
 II. 0.3531 g ergaben 0.5237 g AgBr entsprechend 63.11 pCt. Br.

	Berechnet		Gefunden	
			I.	II.
C <sub>6</sub>	72	28.57	28.68	— pCt.
H <sub>4</sub>	4	1.59	1.91	— »
Br <sub>2</sub>	160	63.49	—	63.11 »
O	16	6.35	—	— »
	252	100.00.		

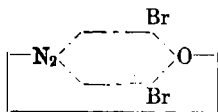
Es ist demnach identisch mit demjenigen Dibromphenol, welches A. Baeyer<sup>1)</sup> als Spaltungsprodukt des Tetrabromphenolphtaleins beobachtete und welches die beiden Bromatome und die Hydroxylgruppe in der Stellung



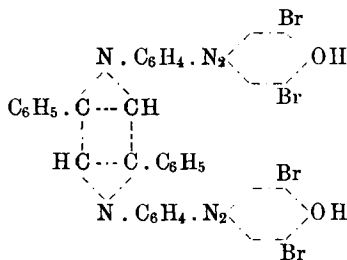
enthält.

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 202, 138.

Hieraus folgt, dass die Constitution des Paradiazodibromphenols durch das Schema



und diejenige des Diphenyldiisindolazodibromphenols durch das Schema



wiederzugeben ist.

### 3. Diphenyldiisindolazobenzolsulfonsäure, $C_{40}H_{30}N_6S_2O_6$ .

Dieser Farbstoff entsteht, wenn die alkoholische Lösung von 1 Theil Diphenyldiisindol mit 1 Theil Diazosulfanilsäure versetzt und nach Zugabe von Salzsäure auf dem Wasserbade gelinde erwärmt wird. Zur Reinigung wurde er in das Natriumsalz verwandelt und in dessen Lösung in verdünntem Alkohol Salzsäuregas in der Wärme eingeleitet.

Er fällt alsdann in rothbraunen, metallisch glänzenden Schüppchen aus, die in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln ausserordentlich schwer löslich sind.

Die ihrer Hygroskopicität halber bei  $150^{\circ}$  getrocknete Substanz wurde der Analyse unterworfen.

#### Elementaranalyse:

- I. 0.1645 g ergaben 0.382 g  $CO_2$  entsprechend 63.33 pCt. C und 0.064 g  $H_2O$  entsprechend 4.32 pCt. H.  
 II. 0.1315 g ergaben bei  $12^{\circ}$  und 754 mm 13 ccm entsprechend 11.48 pCt. N.  
 III. 0.3955 gr ergaben 0.2508 g  $BaSO_4$  entsprechend 8.71 pCt. S.

	Berechnet		Gefunden		
$C_{40}$	480	63.66	63.33	—	— pCt.
$H_{30}$	30	3.98	4.32	—	— »
$N_6$	84	11.14	—	11.48	— »
$S_2$	64	8.49	—	—	8.71 »
$O_6$	96	12.73	—	—	— »
	754	100.00.			

Das Natriumsalz,  $C_{40}H_{28}N_6S_2O_4(O Na)_2$ , durch Digeriren der freien Säure mit Natriumcarbonat unter Kohlensäureentwicklung gewonnen, krystallisirt in gelben, wasserhaltigen Blättchen, welche indess schon im Exsiccator unter Rothfärbung ihr Krystallwasser verlieren.

## Natriumbestimmung:

0.6725 g ergaben 0.129 g  $Na_2SO_4$  entsprechend 6.02 pCt. Na.

	Berechnet		Gefunden
$C_{40}H_{28}N_6S_2O_6$	752	94.24	— pCt.
$Na_2$	46	5.76	6.02 »
	798	100.00.	

Das Silbersalz fällt aus der warmen, ammoniakalischen Lösung der Sulfonsäure in zinnoberrothen Prismen aus.

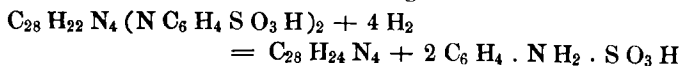
Die wässrige Lösung des Natriumsalzes färbt Wolle und Seide etwas schwächer als das Diphenyldiisindolazodibromphenolnatrium, und ungefähr in der Nüance des Chrysoïdins.

Reduktion. Beim Kochen mit einem Gemisch von Zinn und concentrirter Salzsäure geht die Diphenyldiisindolazobenzolsulfonsäure allmählich unter Entfärbung in Lösung. Beim Verdünnen derselben mit Wasser fällt Sulfanilsäure und regenerirtes Diphenyldiisindol zu Boden. In der wässrigen Lösung befindet sich das salzsaure Salz einer Base, welche durch Ausscheidung mittelst Natronlauge und Destillation mit Wasserdämpfen, mit welchen sie flüchtig ist, im Zustande der Reinheit erhalten werden kann. Das geringe Material, welches mir zur Verfügung stand, erlaubte mir nicht, eine Elementaranalyse auszuführen.

Diese Base krystallisirt aus heissem Wasser in farblosen, bei  $48^{\circ}$  C. schmelzenden Prismen. In verdünntem Zustande erinnert der Geruch ihres Dampfes lebhaft an denjenigen des jungen Blattgrüns. Ihre ätherische Lösung besitzt in Folge partieller Oxydation der Substanz eine prächtige, blaue Fluorescenz.

Die schlechte Ausbeute der Base und die Regeneration des Diphenyldiisindols kann nicht auffallen, wenn man die Beobachtung gemacht hat, dass auch das Nitrosodimethylanilin bei energischer Reduktion eine fast verschwindend kleine Ausbeute an Amidodimethylanilin ergibt, ein Umstand, der in der Rückbildung von Dimethylanilin seine Erklärung finden dürfte.

Immerhin jedoch muss es weiterer Untersuchung vorbehalten bleiben zu constatiren, ob die Reduktion der Diphenyldiisindolazobenzolsulfonsäure im Sinne der Gleichung:



in der That verläuft, und ob die Base  $C_{28}H_{24}N_4$  ein Diamidodiphenyldiisindol ist.

Noch bleibt zu bemerken, dass dieselbe mit dem Reduktionsprodukt des Dinitrosodiphenyldiisindols ein durchaus gleiches Verhalten und dieselben Eigenschaften zeigt.

Der Einführung dieser Azofarbstoffe in die Technik bereitet die Kostspieligkeit des Acetophenons, bezüglich des Bromacetophenons, ein wesentliches Hinderniss.

#### 470. Richard Möhlau: Ueber die Einwirkung des Bromacetophenons auf Phenole.

(Eingegangen am 18. September; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

In Folge des Eintrittes des Benzoylradikals in das Molekül des Methylbromids, als dessen Resultat das Benzoylmethylbromid oder Bromacetophenon betrachtet werden kann, trägt dasselbe den Charakter eines Säurebromids zur Schau.

Durchaus im Einklang mit dieser Anschauung steht die Leichtigkeit, mit welcher das Bromacetophenon auf primäre Amine einwirkt und, das Anilin als Typus genommen, die Art und Weise, in welcher diese Einwirkung sich — in erster Phase wenigstens — vollzieht.

Es konnte indessen zweifelhaft erscheinen, ob dieser säurebromidartige Charakter auch solchen Verbindungen gegenüber zum Ausdruck gelangen würde, welche, wie die Phenole, den Ersatz eines Wasserstoffatoms durch einen Säurerest etwas schwerer zulassen.

Für die nachstehend beschriebenen Versuche war die Entscheidung dieser Frage der leitende Gedanke.

Es hat sich dabei gezeigt, dass das Phenol die Substitution des Hydroxylwasserstoffs durch den Acetophenon- (Benzoylmethyl-) Rest nicht gestattet, wenn es mit dem Bromacetophenon einer Reaktion unterworfen wird, welche zu den Säureestern des Phenols zu führen pflegt und die in dem Erhitzen des molekularen Gemenges der beiden Bestandtheile (Phenol und Säurechloridbromid) bis zum Aufhören der Halogenwasserstoffentwicklung besteht; dass diese Substitution indessen mit bemerkenswerther Leichtigkeit vor sich geht, wenn das betreffende Wasserstoffatom durch ein Alkalimetall vertreten ist, und das Phenol in dieser Form gemeinschaftlich mit dem Bromacetophenon einer Reaktion unterzogen wird, welche die Synthese der Phenolalkyl-derivate zur Folge hat.

Wird ein molekulares Gemenge von Phenol und Bromacetophenon bis zum Sieden erhitzt, so bemerkt man nicht die geringste Reaktion,