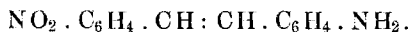


Berechnet		Gefunden	
für $C_{14}H_{12}N_2O_2$		I.	II.
C	70.0	—	70.2 pCt.
H	5.0	—	5.75 »
N	11.7	11.85	— »

Der Körper hat somit die Formel



Riga, 21. Mai
2. Juni 1888.

382. C. A. Bischoff: Azofarbstoffe aus Ortho-Diamidostilben.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium des baltischen Polytechnikums zu Riga.]

(Eingegangen am 16. Juni; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Die Reduction des *o*-Dinitrostilbens zum Diamidostilben gelingt am leichtesten durch Zinn und Salzsäure. Das möglichst fein granulirte Zinn wurde mit dem Nitroproduct innig gemischt und dann mit Salzsäure vom specifischen Gewicht 1.19 übergossen. Die Erwärmung geschah so langsam, dass fast kein Wasserstoff entwich. Nach einer halben Stunde war bei Portionen von 36 g Dinitrostilben und 57 g Zinn das Metall vollständig gelöst. Dabei waren die dünnen gelben Nadeln in derbere schwach bräunlich bis graue Prismen übergegangen. Nun wurde auf dem Wasserbade erhitzt, bis der Niederschlag anfang, sich zu lösen. Hier stieg jedesmal die Temperatur plötzlich auf 110°, wobei lebhaftes Sieden eintrat. Nach 10 Minuten war diese zweite Phase der Reduction (offenbar von der Einwirkung des zuerst entstandenen Zinnchlorürs herrührend) vollendet, und beim Erkalten schied sich das Zinndoppelsalz, welches in Salzsäure sehr schwer löslich ist, ab. Dasselbe wurde abfiltrirt, dann mit viel heissem Wasser gelöst und mit wässriger Natronlauge im Ueberschuss versetzt. Die abgeschiedene Rohbase wurde nach dem Filtriren bei 100° scharf getrocknet und dann aus heissem absolutem Alkohol umkrystallisirt, die Krystalle zuletzt mit Ligroin gewaschen. Die Ausbente an reiner Base betrug über 50 pCt.

- 1) 0.1854 g gaben 21.5 ccm feuchten Stickstoff bei 18° und 753.5 mm Druck.
- 2) 0.2153 g gaben 24.8 ccm feuchten Stickstoff bei 17° und 759.0 mm Druck.
- 3) 0.1747 g gaben 0.1025 g Wasser und 0.5079 g Kohlensäure.
- 4) 0.1942 g gaben 0.1140 g Wasser und 0.5633 g Kohlensäure.

	Berechnet für $C_{14}H_{14}N_2$	Gefunden			
		I.	II.	III.	IV.
C	80.0	—	—	79.3	79.1 pCt.
H	6.7	—	—	6.5	6.5 »
N	13.3	13.3	13.3	—	— »

Das Orthodiamidostilben schmilzt bei $176^{\circ}C$.; aus Alkohol krystallisirt dasselbe in grossen, dünnen, stark goldglänzenden Prismen; die alkoholische Lösung florescirt stark violettblau. Aus Aether scheiden sich kurze dicke Prismen aus; die ätherische Lösung florescirt sehr intensiv, selbst bei stärkster Verdünnung rein himmelblau, eine Reaction, welche benutzt wurde, um die Reste des Körpers in Mutterlaugen und auf den Filterpapieren zu erkennen.

Aus Benzol scheiden sich schiefwinklige, meist undurchsichtige Prismen aus.

Das salzsaure Salz ist in Wasser nicht leicht löslich. Aus heisser Lösung schiessen farblose, concentrisch gruppirte Nadeln an.

Das schwefelsaure Salz krystallisirt aus Wasser in farblosen, langgestreckten einzelnen Prismen.

Das Platindoppelsalz, welches aus verdünnter salzsaurer Lösung durch Platinchlorid gefällt wird, stellt einen hochgelben pulverigen Niederschlag dar, welcher indess beim Filtriren sich theilweise zersetzt, sodass die Metallbestimmungen nicht ganz der Formel entsprechen. Das Filtrat färbte sich über Nacht schwarz.

Zur Uebérführung dieses *o*-Diamidostilbens in Azofarbstoffe wurden 16.8 g mit 40 ccm Salzsäure (spec. Gew. 1.145) versetzt, mit Wasser heiss gelöst und sodann auf 2 L verdünn. Je 250 ccm dieser Lösung wurden dann mit der entsprechenden Nitritmenge diazotirt, wobei die Diazoverbindung auch bei 2° in Lösung blieb, während beim Zusatz der Hälfte des Nitrites eine Trübung des halbdiazotirten Amidokörpers eintrat.

Mit der Tetrazoverbindung wurden in üblicher Weise combinirt:

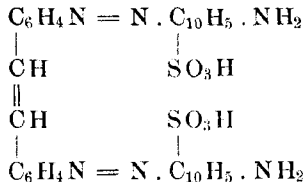
- I. Salicylsäure 2 Mol.
- II. Naphtolsulfosaures Natrium (Beyer) . . . 2 »
- III. » » (Schäffer) . . . 2 »
- IV. α -Naphtylaminsulfosäure 2 »
- V. Naphtoldisulfosaures Natrium¹⁾ (R-Salz) . . 2 »

Mit der Diazoverbindung wurden combinirt, sodann weiter diazotirt und zur Einwirkung gebracht:

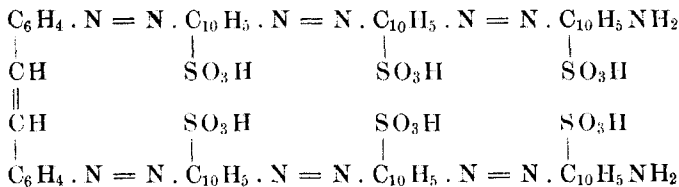
- VI. 1 Mol. α -Naphtylaminsulfosäure und 1 Mol. Resorcín;

¹⁾ Dasselbe verdanke ich der Freundlichkeit des Hrn. Dr. G. Schultz in Berlin, dem ich an dieser Stelle meinen verbindlichsten Dank sage.

- VII. 1 Mol. naphtholdisulfosaures Natrium (R-Salz) und
1 Mol. α -Naphthylaminsulfosäure;
- VIII. 1 Mol. naphtholdisulfosaures Natrium (R-Salz) und
1 Mol. Phenol.
- IX. Endlich wurde die sub IV erhaltene Verbindung:



nochmals in eine Tetrazoverbindung übergeführt, diese wieder mit 2 Mol. α -Naphthylaminsulfosäure combinirt und noch einmal tetrazotirt und mit zwei weiteren Molekülen α -Naphthylaminsulfosäure umgesetzt, sodass schliesslich folgender Körper entstand:



Die Eigenschaften der Farbstoffe, die je nach ihrer Löslichkeit, theils als Natronsalze, theils als freie Säuren oder saure Salze isolirt wurden, sind in nachfolgender tabellarischer Uebersicht zusammengestellt.

(Siehe Tabelle auf Seite 2081---2083)

Diese vom Orthodiamidostilben abstammenden Farbstoffe sind, ähnlich denjenigen, welche aus dem Paradiamidostilben dargestellt wurden, sogenannte »substantive Baumwollfarbstoffe«, doch scheinen sie nicht genügend waschecht zu sein.

Der Farbstoff I, welcher dem Chrysammin der Diphenylreihe entspricht, lässt sich nicht, in analoger Weise ¹⁾ behandelt, zum Färben der Baumwolle verwenden.

Der Farbstoff II färbt im Kochsalzbad, bei Anwesenheit von Essigsäure ²⁾ Baumwolle hellponceau.

Der Farbstoff III färbt in analoger Weise hellpurpurroth.

Dieselben wurden als Natronsalze zur Farbstofflösung verwendet.

¹⁾ Kertész, Die Anilinfarbstoffe etc. Braunschweig 1888. p. 51.

²⁾ Chem. Industr. XI, 106.

No.	Formel und Aussehen	H ₂ O	HCl	NaOH	Alkohol	SO ₄ H ₂ conc.	H ₂ O zur SO ₄ H ₂ conc
I.	$\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N} : \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_3 \begin{array}{l} \text{OH} \\ \diagdown \\ \text{COOH} \end{array}$ CH CH $\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N} : \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_3 \begin{array}{l} \text{OH} \\ \diagdown \\ \text{COOH} \end{array}$ Hellbraunes Pulver	schwer löslich	fällt sofort aus Na-Salzlösung braune Flocken	löst mit braungelber Farbe	löst heiss mit braungelber Farbe. H ₂ O trübt	braungelbe Lösung	bräunliche Flocken
II.	$\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N} : \text{N} \cdot \text{C}_{10}\text{H}_5 \cdot \text{OH}$ CH SO ₃ H CH SO ₃ H $\text{C}_{10}\text{H}_4 \cdot \text{N} : \text{N} \cdot \text{C}_{10}\text{H}_5 \cdot \text{OH}$ Blutrothes Pulver	schwer löslich	färbt Na-Salzlösung carmin, fällt später rothe Flocken	löst mit rothgelber Farbe	löst heiss mit orangerother Farbe, beim Erkalten: rothe Flocken, beim Verdunsten: zinnoberrothes Pulver	rothe Lösung	gelbrothe Lösung, später rothe Flocken
III.	$\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N} : \text{N} \cdot \text{C}_{10}\text{H}_5 \cdot \text{SO}_3 \text{Na}$ CH OH CH OH $\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N} : \text{N} \cdot \text{C}_{10}\text{H}_5 \cdot \text{SO}_3 \text{Na}$ Rothbraunes Pulver	löst mit rothgelber in's Violette spielender Farbe	verändert die wässrige Lösung in's Violette	verändert die wässrige Lösung in's Braungelbe	gelbrothe Lösung. Verdunstet: carminrothes Pulver	carminrothe Lösung	fällt rothbraune Flocken

No.	Formel und Aussehen	H ₂ O	HCl	NaOH	Alkohol	SO ₄ H ₂ conc.	H ₂ O zur SO ₄ H ₂ conc.
IV.	$C_6H_4 \cdot N : N \cdot C_{10}H_5 \cdot SO_3 H$ αNH_2 αNH_2 $C_8H_4 \cdot N : N \cdot C_{10}H_5 \cdot SO_3 H$ Dunkelviolettes Pulver mit Kupferglanz	löst rothgelb	färbt die Na-Salzlösung violett und fällt concentrirt violette Flocken	löst mit kirschrother Farbe	Löst rothgelb. Verdunstet: blauviolettes kupferglänzendes Pulver	violette Lösung	anfängs blauvioletter Niederschlag, später rothviolette Lösung
V.	$C_6H_4 \cdot N : N \cdot C_{10}H_4(SO_3 Na)_2$ OH (R-Salz) OH $C_8H_4 \cdot N : N \cdot C_{10}H_4(SO_3 Na)_2$ Dunkelbraunrothes Pulver mit moosgrünem Reflex	löst leicht mit carminrother Farbe	färbt die wässrige Lösung rothgelb	färbt die wässrige Lösung rein roth	löst schwer mit carminrother Farbe. Verdunstet: carminrothes Pulver	carminrothe Lösung	gelbrothe Lösung
VI.	$C_8H_4 \cdot N : N \cdot C_{10}H_5 \cdot SO_3 H$ NH_2 OH $C_8H_4 \cdot N : N \cdot C_6H_3(OH)_2$ Dunkelviolettes Pulver mit grünem metallischem Reflex	löst schwer mit rothvioletter Farbe	verändert die wässrige Lösung in Blauviolett; fällt aus der Na-Salzlösung concentrirt violette Flocken	verändert die wässrige Lösung in's Rothe. Löst mit tief rothbrauner Farbe	rothgelbe Lösung. Verdunstet: rothviolettes Pulver	löst schwer mit braunrother Farbe	bräunliche Färbung

No.	Formel und Aussehen	H ₂ O	HCl	NaOH	Alkohol	SO ₄ H ₂ conc.	H ₂ O zur SO ₄ H ₂ conc.
VII.	$\begin{array}{c} \text{C}_8\text{H}_4 \cdot \text{N} : \text{N} \cdot \text{C}_{10}\text{H}_4 (\text{SO}_3 \text{Na})_2 \\ \quad \\ \text{CH} \quad \text{OH} \\ \quad \\ \text{CH} \quad \text{NH}_2 \end{array}$ <p style="text-align: center;">C₈H₄ · N : N · C₁₀H₄ · SO₃Na Braunrothes Pulver</p>	löst mit rother Farbe	verändert die wässrige Lösung in's Violette	verändert die wässrige Lösung in's Gelbrothe	Löst mit rothgelber Farbe. Verdunstet: ziegelrothes Pulver	violettbraune Lösung	bräunlich-roth mit Stich in's Violette, auf weiteren Zusatz fallen violette Flocken
VIII.	$\begin{array}{c} \text{C}_5\text{H}_4 \cdot \text{N} : \text{N} \cdot \text{C}_{10}\text{H}_4 (\text{SO}_3 \text{H})_2 \\ \quad \\ \text{CH} \quad \text{OH} \\ \quad \\ \text{CH} \end{array}$ <p style="text-align: center;">C₅H₄ · N : N · C₈H₄ (OH) Purpurrothes Pulver mit grünem Reflex</p>	löst mit rother Farbe	ertheilt der wässrigen Lösung einen Stich in's Violette	verändert die wässrige Lösung in's Gelbrothe	Löst schwer mit rothvioletter Farbe. Verdunstet: zinnoberrothes Pulver	carminrothe Lösung	färbt gelb, fällt später gelbrothe Flocken
IX.	<p style="text-align: center;">Formel s. o. Dunkelbraunviolettes Pulver</p>	braune Lösung	fällt daraus violettbraunes Pulver; fällt aus Na-Salzlösung ebenso	löst mit rothbrauner Farbe	löst schwer mit braungelber Farbe. Verdunstet: braunes Pulver	violette Lösung	fällt braunviolette Flocken

Der Farbstoff IV färbt Baumwolle in einem Bade, welches die entsprechenden Mengen ¹⁾ Glaubersalz, Soda und Seife enthält, satt rothbraun.

Der Farbstoff V, wie VII verwendet, färbt rothviolett.

Der Farbstoff VI, als Natronsalz verwendet, färbt im gleichen Bade Baumwolle feurig zimmetbraun.

Der Farbstoff VII färbt im Kochsalzbad mit Oxalsäurezusatz ²⁾ Baumwolle hellpurpur.

Der Farbstoff VIII färbt in analoger Weise purpurroth.

Endlich färbt der Farbstoff IX mit den sechs Azogruppen (im Bade wie No. IV) die Baumwolle satt gelbbraun.

Die Färbeversuche mit Türkischrothöl ergaben kein besonders abweichendes Resultat.

Leider sind mir die von der Berliner Actiengesellschaft für Anilin-Fabrikation dargestellten gemischten Azofarbstoffe des Paradiamidostilbens zum Vergleich nicht bekannt, doch hatte Hr. Dr. G. Schultz die Freundlichkeit, mir brieflich mitzuthetheilen, dass die Nüance des Salicylsäurefarbstoffs gelb (Ortho-Reihe ebenso), des aus Naphtionsäure dargestellten, roth (Ortho-Reihe hier rothbraun), endlich diejenige des aus Naphtoldisulfosäure (R-Salz) erhaltenen blau ist, während der von mir aus Orthodiamidostilben und Naphtoldisulfosäure R-Salz gewonnene Farbstoff rothviolett (Hortensianüance) färbt. Danach scheint die Orthostellung der Azogruppen den anderweitig damit verbundenen Resten, welche ich hier angelagert habe, keinen so grossen Einfluss auf die Verschiedenheit der Nüancen zu gestatten, indem die Farbenskala von Braun über Zimmetbraun, Rothbraun, Gelbbraun, Gelb, Ponceau nur bis zum Purpur- und Violettroth geht.

Der vorzüglichen Hülfe meines Privatassistenten Hrn. Mintz muss ich auch an dieser Stelle mit bestem Danke gedenken.

Riga, $\frac{21. \text{ Mai}}{2. \text{ Juni}}$ 1888.

¹⁾ Chem. Industr. XI, 105.

²⁾ Chem. Industr. XI, 105.