

kann jedoch erst bei der Redaction des folgenden Heftes erfolgen.

4. Die Redaction wird beauftragt, die Autoren aufzufordern, bei Mittheilung analytischer Daten soweit als irgend möglich auch die Formel der analysirten Substanz anzuführen.

Der Vorsitzende:
A. W. Hofmann.

Der Schriftführer:
Ferd. Tiemann.

Mittheilungen.

575. E. Nölting und Th. Stricker:

Ueber die Azoxylole, Diamidodixylyle und die sich von letzteren ableitenden Farbstoffe.

(Eingegangen am 1. November; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

Während in der Benzol- und Toluolreihe die Azo- und Hydrazoverbindungen, sowie die aus letzteren durch Umlagerung mit Säuren erhaltenen Diamidodiphenyl- und Ditolylverbindungen eingehend studirt sind, ist über die entsprechenden Körper in der Xylolreihe so zu sagen noch nichts bekannt. Es schien uns deshalb von Interesse, diese Lücke auszufüllen und besonders auch die sich von den Diamidodixylylen ableitenden Farbstoffe einer näheren Untersuchung zu unterziehen.

Als Ausgangsmaterial dienten 5 der isomeren Nitroxylöle im Zustande absoluter Reinheit¹⁾, welche nach bekannten Methoden in Azo- und Hydrazoverbindungen übergeführt wurden. Unsere Versuche mit dem benachbarten Nitrometaxylole sind noch nicht abgeschlossen. Von den 5 Hydrazoxylole lagern sich 3, in welchen die Parastelle gegenüber der Hydrazogruppe frei ist, mit Leichtigkeit um; das dem 1, 3, 4-Metanitroxylol entsprechende Derivat gab dagegen nur wenig Diamidodixylyl und spaltete sich grösstentheils in Azoxylole und Xylidin; die dem 1, 2, 4-Orthonitroxylol entsprechende Hydrazoverbindung liess sich überhaupt nicht umlagern; jedoch wurde das Diamidodixylyl direct aus der Azoverbindung nach der Methode von Schultz²⁾ mit Zinnchlorür und Salzsäure erhalten.

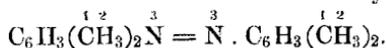
¹⁾ Nölting und Forel, diese Berichte XVIII, 2670.

²⁾ Schultz, diese Berichte XVII, 472.

Die Reduction nahmen wir in alkoholischer Lösung mit Natronlauge und Zinkstaub vor, in einigen Fällen auch mit Natriumamalgam. Die Hydrazoverbindungen wurden entweder direct durch Anwendung einer grösseren Menge Reductionsmittel, oder aus den Azoverbindungen mit Schwefelwasserstoff in alkoholisch ammoniakalischer Lösung erhalten.

Der angewendete Zinkstaub enthielt 90 pCt. metallisches Zink; die Natronlauge 32 pCt. NaOH; es zeigte sich, dass es meist vorthellhaft war, etwas weniger als die theoretische Menge anzuwenden, weil das alkoholische Natron ja schon an und für sich reducirend wirkt. Bei jedem einzelnen Nitroxylol mussten die Verhältnisse zur Erzielung der besten Ausbeute etwas anders gewählt werden.

Benachbartes Azorthoxylol,



Es wurden am Rückflusskühler erhitzt je

20 g Orthonitroxylol,

20 g Aetznatronlauge (32 pCt. NaOH enthaltend),

100 ccm Alkohol,

und in kleinen Portionen

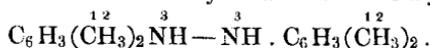
20 g Zinkstaub

eingetragen. Nach ungefähr einer Stunde ist das Zink vollkommen weiss geworden und die Reduction beendet. Man filtrirt, dampft den Alkohol theilweise ab, lässt krystallisiren, und behandelt die Krystalle mit verdünnter Salzsäure, wodurch etwas gleichzeitig gebildete Hydrazoverbindung umgelagert wird und in Lösung geht, und krystallisirt noch mehrmals aus Alkohol um. Man erhält so schöne orangegelbe Nadeln, die in Alkohol, Aether, Benzol leicht löslich sind und bei 110—111° schmelzen. Mehrmaliges Umkrystallisiren ist nothwendig, wahrscheinlich, weil die Azoverbindung mit einer kleinen Menge Azoxyverbindung verunreinigt ist. Leichter und schneller erhält man sie rein, wenn man zunächst die Hydrazoverbindung darstellt und letztere in alkoholischer Lösung mit Eisenchlorid oder Wasserstoff-superoxyd oxydirt.

Die Analyse ergab:

Ber. für $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{N}_2$	Gefunden
N 11.77	12.05 pCt.

Benachbartes Hydrazorthoxylol,



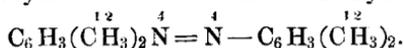
Dasselbe lässt sich aus der Azoverbindung mit Schwefelwasserstoff in alkoholisch-ammoniakalischer Lösung erhalten. Einfacher ist es jedoch, es aus dem Nitroxylol direct durch Einwirkung einer grösseren Menge Zinkstaub darzustellen.

20 g Orthonitroxylol,
 20 g Natronlauge,
 25 g Zinkstaub (ebenfalls in kleinen Partien zugesetzt),
 100 ccm Alkohol

werden am Rückflusskühler erhitzt, bis die Farbe der Flüssigkeit von roth in blassgelb übergegangen. Man filtrirt heiss und lässt bei Luftabschluss erkalten. Die in der Kälte ziemlich schwer lösliche Hydrazoverbindung wird schnell abfiltrirt und aus Alkohol, dem zweckmässig ein wenig Schwefelammonium zugesetzt ist, umkrystallisirt. Sie bildet weisse Nadeln, löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln, jedoch schwerer als die Azoverbindung, oxydirt sich sehr leicht an der Luft, und schmilzt bei 139—141⁰¹).

Ber. für C ₁₆ H ₂₀ N ₂	Gefunden
N 11.66	11.97 pCt.

Unsymmetrisches Azorthoxylole,



Wenn man die Reduction des krystallisirten Nitroorthoxylole in derselben Weise wie die des isomeren flüssigen vorzunehmen versucht, färbt sich die alkoholische Lösung schnell dunkel rothbraun, und scheidet sich ein rother Niederschlag aus, der in den gewöhnlichen Lösungsmitteln schwer löslich ist, und sich nicht wie ein Azoxylole verhält. Denselben Körper erhält man auch, wenn man das Nitroxylol mit alkoholischer Natronlauge, ohne Zinkstaub, behandelt. Schon in der Kälte färbt sich die Flüssigkeit dunkelroth. Es liegt hier wahrscheinlich ein Stilbenderivat vor, ähnlich denjenigen, die Klinger²⁾ aus Paranitrotoluol und Schultz und Bender³⁾ aus Paranitrotoluolsulfonsäure erhalten haben.

Zur Darstellung des Azokörpers muss man bei Gegenwart von viel mehr Alkohol und sehr wenig Lauge arbeiten; die Bildung des rothen Condensationsproductes kann dann ganz vermieden werden. Man kann auch in alkoholischer Lösung mit der theoretischen Menge Natriumamalgam reduciren. Man verdampft nachher den Alkohol, wäscht mit Wasser und krystallisirt den Rückstand aus Alkohol um. Man muss vermeiden die Reduction bis zur Bildung von Hydrazoverbindung zu treiben, denn da diese sich nicht umlagert, lässt sie sich von der Azoverbindung durch Behandeln mit Säure nicht trennen.

¹⁾ Die Schmelzpunkte der Hydrazoverbindungen sind meistens nicht ganz scharf, da dieselben sich beim Erhitzen theilweise zu oxydiren scheinen.

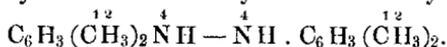
²⁾ Klinger, Berichte XVI, 943.

³⁾ Schultz und Bender, Berichte XXI, 3234.

Das unsymmetrische Azorthoxylol ist in Alkohol schwerer löslich als sein Isomeres, und bildet rothe bei 140 — 141° schmelzende Nadeln.

	Berechnet	Gefunden
N	11.77	11.93

Unsymmetrisches Hydrazorthoxylol,



Dasselbe kann aus der Azoverbindung mit Zinkstaub und Natronlauge, Schwefelammonium, Natriumamalgam, oder am Einfachsten aus dem Nitroxylol durch Behandeln mit Natriumamalgam in alkoholischer Lösung bis zur Entfärbung erhalten werden. Aus Alkohol erhält man es in gelbweissen Nadeln, die an der Luft ziemlich beständig sind, vom Schmelzpunkte 106 — 107°.

	Ber. für $\text{C}_{16}\text{H}_{20}\text{N}_2$	Gefunden
N	11.66	11.85

Unsymmetrisches Azometaxylol,



Beim Behandeln mit der theoretischen Menge Zinkstaub bildet sich die ganze Reihe der Reductionsproducte; ein Theil des Nitroxylols geht in Hydrazoxylol und sogar in Xylidin über, während ein anderer noch unverändert ist. Auch hier ist es nöthig in verdünnter Lösung zu arbeiten um die Bildung des stilbenartigen Condensationsproductes zu vermeiden.

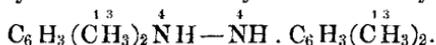
Die besten Verhältnisse sind:

- 25 g Nitrometaxylol,
- 25—30 g Zinkstaub,
- 15 g Natronlauge,
- 300 ccm 3 Alkohol.

Die Azoverbindung bildet schöne rothe in den gebräuchlichen Lösungsmitteln lösliche Nadeln, die bei 129° schmelzen¹⁾.

	Ber. für $\text{C}_{16}\text{H}_{20}\text{N}_2$	Gefunden
N	11.77	11.92

Unsymmetrisches Hydrazometaxylol,



Am Einfachsten wird es aus dem Nitroxylol selbst in folgender Weise gewonnen:

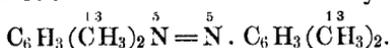
¹⁾ Dieses Azoxylol ist bereits von Schultz (Berichte XVII, 476) dargestellt worden.

30 g Nitroxylol,
 30 g Natronlauge,
 40 g Zinkstaub,
 250 g Alkohol

werden bis zur nahezu vollständigen Entfärbung erhitzt. Das nach dem Filtriren angeschiedene rohe Hydrazoxylol wird zur Entfernung der anhängenden Azoverbindung in alkoholammoniakalischer Lösung mit Schwefelwasserstoff behandelt und die Hydrazoverbindung aus Alkohol umkrystallisirt. Schöne weisse bei 120—122° schmelzende Nadeln.

	Ber. für C ₁₆ H ₂₀ N ₂	Gefunden
N	11.66	11.75

Symmetrisches Azometaxylol,



Das symmetrische Nitrometaxylol wird langsam, aber sehr glatt reducirt.

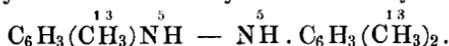
Es wurden angewendet:

10 g *s*-Nitrometaxylol,
 10 g Natronlauge,
 10 g Zinkstaub,
 60 ccm 3 Alkohol.

Das Azoxylol bildet orangene Nadeln, die in Alkohol und den gewöhnlichen Lösungsmitteln leicht löslich sind und bei 136—137° schmelzen.

	Ber. für C ₁₆ H ₁₈ N ₂	Gefunden
N	11.77	12.00

Symmetrisches Hydrazometaxylol,



Dasselbe lässt sich leicht direct aus dem *s*-Nitroxylol darstellen, da auch bei Anwendung eines Ueberschusses von Zinkstaub kein Xylidin gebildet wird.

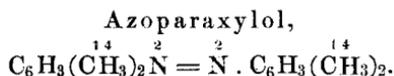
Angewendete Verhältnisse:

10 g *s*-Nitrometaxylol
 3 g festes Aetznatron gelöst in
 50 ccm Alkohol,
 15 g Zinkstaub.

Das unter den oben erwähnten Cautelen aus Alkohol umkrystallisirte Hydrazoxylol bildet weisse bei 124—125° schmelzende Nadeln und oxydirt sich sehr leicht an der Luft.

Auch aus der Azoverbindung mit Schwefelammonium lässt es sich erhalten.

	Berechnet für C ₁₆ H ₂₀ N ₂	Gefunden
N	11.66	11.42



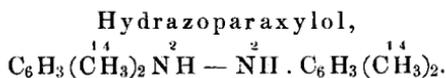
Nitroparaxylo! reducirt sich leicht und gut.

Angewendete Verhältnisse:

20 g Nitroparaxylo!,
 16 g Natronlauge,
 16—20 g Zinkstaub,
 200 ccm Alkohol.

Das Azoxylo! bildet gelbe bei 119° schmelzende Nadeln. Höchst wahrscheinlich ist das Azoxylo! von Werigo¹⁾ (Schmp. 120°) mit diesem identisch, falls es nicht unreines α -Azometaxylo! war.

Berechnet für $C_{16}H_{18}N_2$	Gefunden
N 11.77	12.0.



Dasselbe lässt sich sehr gut direct aus dem Nitroxylo! darstellen.

Angewendete Verhältnisse:

30 g Nitroparaxylo!,
 25 g Natronlauge,
 45 g Zinkstaub,
 250 ccm 3 Alkohol.

Aus Alkohol krystallisirt, bildet es weisse bei 145° schmelzende Nadeln, die verhältnissmässig luftbeständig sind.

Berechnet für $C_{16}H_{20}N_2$	Gefunden
N 11.66	11.85.

Umlagerung der Hydrazoxylole in Diamidodixylyle.

Zur Darstellung der Diamidodixylyle wurden die Hydrazoxylole entweder trocken oder in alkoholischer Lösung mit mässig verdünnter Salzsäure erhitzt. Da die Chlorhydrate sich beim Eindampfen färben, wurden sie in folgender Weise isolirt. Die rohe Lösung wurde mit Natron übersättigt, die Base mit Aether ausgeschüttelt und aus der vorher getrockneten ätherischen Lösung die Chlorhydrate mit gasförmiger Salzsäure gefällt. Die so erhaltenen Salze wurden direct zur Darstellung der Farbstoffe verwendet.

Die Basen selbst haben wir nicht näher untersucht.

Wie schon oben erwähnt, spaltet sich die dem unsymmetrischen Nitrometaxylo! entsprechende Hydrazoverbindung grösstentheils in Azoxylo! und Xylidin; letzteres wurde von dem Diamidodixylyl durch Destillation mit Wasserdampf getrennt.

¹⁾ Werigo, Zeitschrift für Chemie, N. F. I, 312, 1865.

Die dem festen unsymmetrischen Nitroorthoxylo! entsprechende Hydrazoverbindung wird von Säuren schwer angegriffen; der grösste Theil bleibt unverändert und ein Umlagerungsproduct konnten wir überhaupt nicht fassen. Zur Darstellung des Diamidodixylyls operirten wir in diesem Falle in der gleichen Weise wie Schultz beim Paranitrotoluol. Das Azoxylo! wurde in Alkohol gelöst und mit der berechneten Menge Zinnchlorür und Salzsäure längere Zeit bis zur Entfärbung gekocht. Der Alkohol wird dann abgedampft, das Zinn mit Schwefelwasserstoff ausgefällt, die Lösung alkalisch gemacht und das gebildete Xylidin mit Wasserdampf übergetrieben. Die rückständige Lösung wird mit Aether ausgezogen, dieser getrocknet und aus demselben das Chlorhydrat mit gasförmiger Salzsäure gefällt.

Stilbenderivate aus *as*-Nitroortho- und *as*-Nitrometaxylo!.

Durch Kochen von Paranitrotoluol mit alkoholischer Natronlauge erhielt Klinger¹⁾ ein rothes Condensationsproduct, welches durch mehrtägiges Kochen mit Zinnchlorür und Salzsäure in eine Base überging, die Bender und Schultz²⁾ als Diamidostilben erkannten.

Die beiden oben erwähnten Nitroxylole, in denen auch die Nitrogruppe zu einem der Methyle in Para steht, verhalten sich ganz analog. Durch Kochen mit alkoholischem Natron gehen sie in ein rothes, (Nitroorthoxylo!) resp. braunrothes (Nitrometaxylo!) Condensationsproduct über, welche in den gewöhnlichen Lösungsmitteln fast unlöslich sind. Durch Reduction mit Zinnchlorür und Salzsäure erhält man aus ersterem eine Base, die sich in ihren farbgebenden Eigenschaften dem Diamidostilben eng anschliesst, und wohl zweifellos als Diamidodimethylstilben anzusprechen ist. Die analoge Verbindung aus dem Condensationsproduct des unsymmetrischen Nitrometaxylo!s zu erhalten, gelang uns bis jetzt nicht.

Sämmtliche aus den Nitroxylo!en erhaltene Basen, sowohl Diphenyl- wie Stilbenderivate, liefern, diazotirt und mit gewissen Phenol- und Aminsulfosäuren combinirt, Farbstoffe, welche die vegetabilische Faser direct anfärben. Die Nuancen sind bei den Diphenylderivaten roth, von mehr oder weniger bläulichem oder gelblichem Stich; bei dem Stilbenderivate und α -Naphtolsulfosäure (aus Naphtionsäure) dagegen blauviolett.

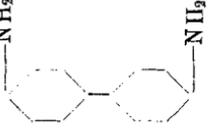
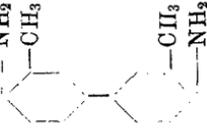
Zur Vervollständigung der Reihe haben wir auch die Tolidine aus Para- und Metanitrotoluol dargestellt, welche ebenfalls mit α -Naphtol- α -sulfosäure rothe, von der des gewöhnlichen Tolidins (aus Orthonitrotoluol) abweichende Färbungen ergeben.

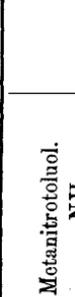
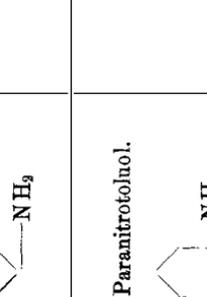
In nachfolgender Tabelle sind unsere Resultate mit dem bis jetzt für Benzidin, Tolidin und Diamidostilben erhaltenen zusammengestellt.

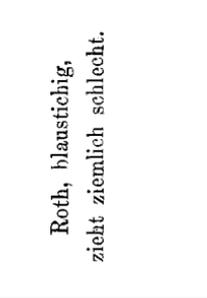
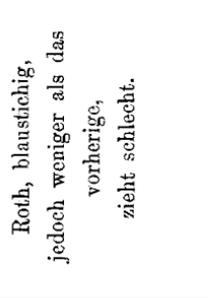
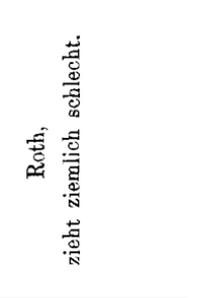
¹⁾ Diese Berichte XVI, 941.

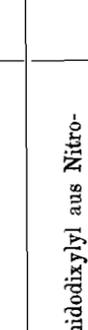
²⁾ Diese Berichte XIX, 3237.

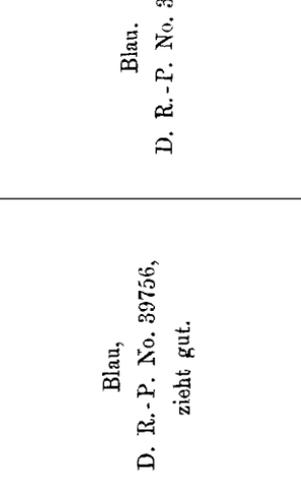
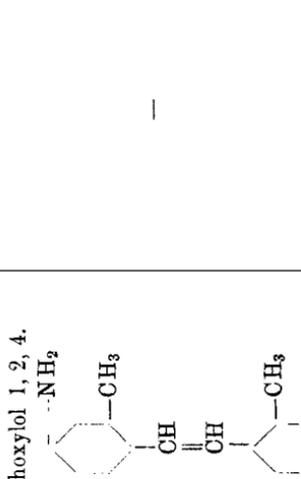
Die folgenden ungebeizte Baumwolle direct anfärbenden Farbstoffe werden aus nebenstehenden Basen erhalten durch Diazotirung und Verbindung mit:

<p>Benzidin.</p> 	<p>Naphthionsäure, $C_{10}H_6(NH_2)(SO_3H)$ $\alpha_1 - \alpha_2$</p>	<p>α-Naphthol-α-sulfonsäure, $C_{10}H_6(OH)(SO_3H)$ $\alpha_1 - \alpha_2$</p>	<p>β-Naphtholdisulfon- säure R, $C_{10}H_5(OH)(SO_3H)_2$</p>
	<p>Roth, gelbstichig Congo. Böttiger. D. R.-P. No. 28753.</p>	<p>Blauviolett. Verein Chemischer Fabriken. D: R.-P. No. 26012 vom 27. Februar 1883 (Witt).</p>	<p>Blauviolett. Schultz, diese Ber. XVII, S. 462. Nöltling, Bull. Soc. Ind. de Mulhouse LV, S. 144.</p>
<p>Tolidin aus Orthonitrotoluol.</p> 	<p>Roth, blaustichig Benzopurpurin. Farbfabriken, vorm. F. Bayer & Co. D. R.-P. No. 35341.</p>	<p>Blauviolett, weniger blaustichig als das vorherige, Azoblan. Farbfabriken, vorm. F. Bayer & Co. D. R.-P. No. 35341.</p>	<p>—</p>

<p>Tolidin aus Metanitrotoluol.</p> 	<p>Naphthionsäure, $C_{10}H_6(NH_2)(SO_3H)$ $\alpha_1 - \alpha_3$</p>	<p>α-Naphthol-α-sulfonsäure, $C_{10}H_6(OH)(SO_3H)$ $\alpha_1 - \alpha_3$</p>	<p>β-Naphtholdisulfonsäure R, $C_{10}H_5(OH)(SO_3H)_2$</p>
<p>Tolidin aus Paranitrotoluol.</p> 	<p>Roth, gelbstichig, zieht ziemlich schlecht.</p>	<p>Bordeaux - Roth, zieht gut.</p>	<p>Roth, blaustichig, zieht ziemlich gut.</p>
<p>Tolidin aus Paranitrotoluol.</p> 	<p>Roth, gelbstichig, zieht schlecht.</p>	<p>Roth, blaustichig, zieht schlecht.</p>	<p>Roth, blaustichig, zieht sehr schlecht.</p>

<p>Diamidodixylol aus <i>o</i>-Nitro-orthoxylool 1, 2, 3.</p> 	<p>Orangeroth, zieht ziemlich gut.</p>	<p>Roth, blaustichig, zieht gut.</p>	<p>Roth, blaustichig, zieht ziemlich schlecht.</p>
<p>Diamidodixylol aus <i>ss</i>-Nitro-orthoxylool 1, 2, 4, wahrscheinlich:</p> 	<p>Roth, gelbstichig, zieht nicht gut.</p>	<p>Roth, blaustichig, jedoch weniger als das vorherige (aus <i>v</i>-Nitroorthoxylool), zieht ziemlich schlecht.</p>	<p>Roth, blaustichig, jedoch weniger als das vorherige, zieht schlecht.</p>
<p>Diamidodixylol aus <i>a</i>-Nitro-metaxylool 1, 3, 4.</p> 	<p>Roth, gelbstichig, zieht ziemlich schlecht.</p>	<p>Orange-Roth, zieht ziemlich gut.</p>	<p>Roth, zieht ziemlich schlecht.</p>

<p>Diamidodixylol aus <i>s</i>-Nitro- metaxylool 1, 3, 5.</p> 	<p>Naphthionsäure, $C_{10}H_6(NH_2)(SO_3H)$ $\alpha_1 - \alpha_2$</p>	<p>α-Naphthol-α-sulfonsäure, $C_{10}H_6(OH)(SO_3H)$ $\alpha_1 - \alpha_2$</p>	<p>β-Naphtholdisulfon- säure R, $C_{10}H_6(OH)(SO_3H)_2$</p>
<p>Diamidodixylol aus Nitro- paraxylool 1, 4, 2.</p> 	<p>Roth, gelbstichig, zieht ziemlich gut.</p>	<p>Roth, gelbstichig, jedoch weniger als das vorherige (aus α-Nitrometaxylool), zieht ziemlich gut.</p>	<p>Roth, zieht ziemlich schlecht.</p>
<p>Diamidodixylol aus Nitro- paraxylool 1, 4, 2.</p> 	<p>Roth, sehr bläustichig, zieht schlecht.</p>	<p>Violett, zieht nicht gut.</p>	<p>Violett, zieht ziemlich schlecht.</p>

<p>Diamidostilben.</p> 	<p>Roth, D. R.-P. No. 39756, Actiengesellschaft für Anilin- fabrication.</p>	<p>Blau, D. R.-P. No. 39756, zieht gut.</p>	<p>Blau, D. R.-P. No. 39756.</p>
<p>Dimethyldiamidostilben aus α-Nitroorthoxytol 1, 2, 4.</p> 	<p>—</p>	<p>Violett, etwas röthlicher, zieht gut.</p>	<p>—</p>