

### 213. Otto N. Witt und Friedrich Mayer: Ueber Azoderivate des Brenzcatechins.

(Eingegangen am 27. April.)

Wenn auch die früher vielfach gemachte Annahme, dass aus aromatischen Aminen und Phenolen durch die Einwirkung von Diazoverbindungen nur dann Azofarbstoffe erhalten werden können, wenn die Parastellung zur Amid- oder Hydroxylgruppe frei ist, seit längerer Zeit als unhaltbar erkannt worden ist, so hat man doch bisher an der Ansicht festgehalten, dass wenigstens von den Diaminen und Dioxy-Kohlenwasserstoffen nur diejenigen sich mit Diazoverbindungen vereinigen, welche die substituierenden Gruppen in der Metastellung enthalten. Da diese Annahme sich auf Angaben von P. Griess<sup>1)</sup> stützt, so ist sie wohl auch gelegentlich als »Griess'sche Regel« bezeichnet worden. Der erste Zweifel an der Richtigkeit dieser Regel entstand durch die Beobachtung des einen von uns<sup>2)</sup>, dass das Naphtohydrochinon (Naphtobrenzcatechin) sich mit Diazoverbindungen in normaler Weise zu schönen Azofarbstoffen vereinigt, welche, wie zu erwarten war, zu den sogenannten beizenfärbenden gehören, wodurch gleichzeitig auch bewiesen wird, dass die beiden Hydroxylgruppen intact in dem Farbstoff enthalten sind. Diese Beobachtungen legten es nahe, die Griess'schen Angaben einer erneuten Prüfung auf ihre Richtigkeit zu unterziehen und zu untersuchen, ob nicht bei Einhaltung geeigneter Vorsichtsmaassregeln auch das typische Brenzcatechin und vielleicht sogar das Hydrochinon im Stande wären, Azoderivate zu erzeugen.

Wir haben diese Untersuchung vorgenommen und in sofern ein überraschendes Resultat erhalten, als es sich herausstellte, dass wenigstens das Brenzcatechin mit Diazoverbindungen unter allen Umständen sehr energisch reagirt und dabei stets die entsprechenden Azofarbstoffe liefert; allerdings aber werden von diesen letzteren gute Ausbeuten nur unter ganz bestimmten, in jedem Falle erst festzustellenden Bedingungen erhalten, während bei weniger vorsichtiger Arbeit unlösliche, theerige Producte in grossen Mengen entstehen.

Das für unsere Untersuchung erforderliche, noch immer ziemlich schwierig in grösseren Mengen zu beschaffende Brenzcatechin war auf synthetischem Wege dargestellt und uns im Zustande grösster Reinheit zum Theil von der Badischen Anilin- u. Soda-Fabrik in Ludwigs-hafen, zum Theil von der Firma F. v. Heyden Nachf. in Dresden zur Verfügung gestellt worden, wofür wir den genannten Firmen auch an dieser Stelle unseren verbindlichsten Dank sagen.

<sup>1)</sup> P. Griess, diese Berichte 17, 339 u. a. a. O.

<sup>2)</sup> Otto N. Witt, D. R.-P. 49979, D. R.-P. 49872, 1889.

Die Gewinnung von Azofarbstoffen aus dem Brenzcatechin ist uns, wie schon erwähnt, auf directem, sowie auch auf einem, weiter unten zu beschreibenden indirecten Wege gelungen.

### 1. Directes Verfahren.

Die glatte Bildung von Azokörpern aus Brenzcatechin und Diazoverbindungen ist abhängig von der Wahl des Lösungsmittels, von den Concentrationsverhältnissen und von dem Zusatz passender Substanzen zur Bindung der bei der Reaction freiwerdenden Säure. Im Allgemeinen empfiehlt es sich, diese Verhältnisse so zu wählen, dass die Reaction eher verlangsamt als befördert wird.

Anilin-azo-Brenzcatechin<sup>1)</sup>,  $C_6H_5 \cdot N = N \cdot C_6H_3(OH)_2$ .

Diese schöne Verbindung bildet sich nur in geringer Menge, wenn man in wässriger Lösung arbeitet, desto reichlicher aber in alkoholischer Lösung. Eine alkoholische Lösung von Brenzcatechin wird mit einer sehr concentrirten Lösung der berechneten Menge Diazobenzolchlorid vermischt und einige Zeit sich selbst überlassen; dann gießt man die entstandene, tief orangerothe Lösung auf Eis. Der gebildete Farbstoff scheidet sich als granatrother Niederschlag ab. Dieser wird mit einer wässrigen Lösung von Ammoniumacetat ausgekocht, wobei etwas Theer ungelöst bleibt. Aus der filtrirten Lösung scheidet sich der gereinigte Farbstoff beim Erkalten aus, diese Reinigung wird zweckmässig ein zweites Mal wiederholt und der nunmehr ganz reine Farbstoff aus Alkohol umkrystallisirt.

Dieser Farbstoff tritt in drei verschiedenen Modificationen auf, welche sich nach Belieben in einander umwandeln lassen. Beim langsamen Erkalten sowohl seiner alkoholischen Lösung als auch der mit Hülfe von Acetaten hergestellten wässrigen Lösungen scheidet er sich in Form tief granatrother langer Nadeln oder Prismen und Drusen aus, welche einen eigenthümlichen blauen Oberflächenschimmer zeigen. Werden dagegen die Lösungen rasch abgekühlt, so entstehen prächtig goldglänzende Blätter einer labilen Modification, welche sich sowohl beim Stehen in der Mutterlauge, als auch nach dem Abfiltriren und Trocknen allmählich in die stabile rothe Modification verwandeln. Bringt man einige Krystalle der letzteren in einen Brei der goldgelben Blättchen, so sieht man wie diese verzehrt und in der rothen Form wieder abgeschieden werden. Ausserdem haben wir einmal eine stabile gelbe Modification in Form undeutlicher Krystalle erhalten, welche weder beim Stehen noch beim Erwärmen in die rothe überging, wohl aber durch Umlösen in diese übergeführt werden konnte.

<sup>1)</sup> Wir bedienen uns der von G. Schultz für die Azofarbstoffe vorgeschlagenen Nomenclatur, welche zwar nicht streng correct ist, dafür aber den Vorzug hat, leicht verständlich und durchführbar zu sein.

Die beiden stabilen Modificationen schmelzen bei  $165^{\circ}$  unter Zersetzung. Zur Analyse wurde die rothe Modification verwendet, nachdem festgestellt worden war, dass alle drei Formen frei von Krystallwasser oder Alkohol sind.

Analyse: Ber. für  $C_{12}H_{10}N_2O_2$ .

Procente: C 67.29, H 4.67, N 13.09.

Gef. » » 67.40, » 5.03, » 13.17.

Dieser Farbstoff ist sehr schwer löslich in Wasser, leicht löslich dagegen in den meisten andren Lösungsmitteln. Kaustische Alkalien lösen ihn mit Carminfarbe, Ammoniak und Carbonate orange, concentrirte Schwefelsäure gelb, beim Verdünnen orange werdend. Baumwolle, welche mit Thonerde gebeizt ist, wird aus kochendem Bade goldgelb, mit Eisen oder Chrom gebeizte graubraun gefärbt.

Paratoluidin-azo-Brenzcatechin,  $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N : N \cdot C_6H_3(OH)_2$ .

Dieser Farbstoff kann in genau derselben Weise bereitet werden, wie der vorhergehende. Er entsteht auch mit erträglicher Ausbeute, wenn man gleiche Moleküle Brenzcatechin und Diazoamidotoluol in Alkohol löst, etwas Essigsäure zusetzt und über Nacht stehen lässt. Er ist bedeutend leichter in siedendem Wasser löslich, als das Anilinderivat und wird daher auch am besten einfach aus Wasser umkrystallisirt. Er bildet tief kupferrothe, stark metallglänzende Krystallblättchen, welche bei  $175^{\circ}$  unter Zersetzung schmelzen und für die Analyse ebenso wie die vorhergehende Verbindung bei  $100^{\circ}$  getrocknet wurden.

Analyse: Ber. für  $C_{13}H_{12}N_2O_2$

Procente: C 68.42, H 5.26, N 12.28.

Gef. » » 68.45, » 5.87.

Das Verhalten dieses Körpers zu Lösungsmitteln und Reagentien ist dem des Anilinderivates vollkommen analog.

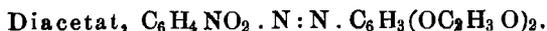
Paranitranilin-azo-Brenzcatechin,

$C_6H_4NO_2 \cdot N : N \cdot C_6H_3(OH)_2$ .

13.8 g Paranitranilin werden in 60 ccm Eisessig gelöst und mit 20 ccm rauchender Salzsäure versetzt. Diese Lösung lässt sich auf  $0^{\circ}$  abkühlen, ohne etwas abzuscheiden. Sie wird durch Eintragen der nöthigen Menge Natriumnitrit in concentrirter, wässriger Lösung diazotirt und zu der mit der berechneten Menge Natriumacetat versetzten concentrirten wässrigen Brenzcatechinelösung hinzugegossen. Der Farbstoff entsteht in sehr glatter Weise und scheidet sich sofort als blutrothes Krystallmehl ab. Dagegen sind alle Versuche, ein zur Krystallisation geeignetes Lösungsmittel zu finden, an dem Umstande gescheitert, dass alle Lösungsmittel in der Wärme kaum mehr aufnehmen als in der Kälte. Durch Verdunsten alkoholischer Lösungen wurden nur undeutlich krystallinische Krusten erhalten. Es wurde

daher von einer Analyse dieses Körpers abgesehen und vorgezogen, seine Zusammensetzung durch die Analyse des weiter unten zu beschreibenden Diacetats zu ermitteln.

Der Farbstoff löst sich in Alkalien mit himmelblauer, in Ammoniak und Carbonaten mit violetter, in Schwefelsäure mit ponceaurother, beim Verdünnen gelber Farbe. Er färbt Thonerdebeize roth, Eisen- und Chrombeize tiefbraun. Versetzt man seine violette ammoniakalische Lösung mit Schwefelammonium, so wird, entsprechend der von Meldola erkannten Gesetzmässigkeit, die Nitrogruppe reducirt, ohne dass eine Spaltung der Azogruppe erfolgt. Die erhaltene orange-farbige Lösung enthält einen Farbstoff, der offenbar nichts andres ist, als Orthodioxyamidoazobenzol.



Entsteht aus dem oben beschriebenen Farbstoff durch Erwärmen mit Essigsäureanhydrid und trockenem Natriumacetat auf dem Wasserbade. Zur Krystallisation bedient man sich am besten des Methylalkohols. Das reine Product bildet prächtige orangerothe Nadeln oder tief granatrothe Drusen vom Schmelzpunkt 126—127°. Für die Analyse wurde dasselbe bei 105° getrocknet und gab dann die erwarteten Zahlen.

Analyse: Ber. für  $\text{C}_{16}\text{H}_{13}\text{N}_3\text{O}_6$

Procante: C 55.98, H 3.79, N 12.24.

Gef. » » 55.78, » 4.06, » 12.59.

Schon durch wässrige Kalilauge wird dieses Diacetat in der Kälte fast augenblicklich gespalten; fügt man dann rasch überflüssige Säure hinzu, so scheidet sich der oben beschriebene Farbstoff aus.

Sulfanilsäure - azo - brenzcatechin,



Dieser Farbstoff entsteht leicht, wenn man in eine concentrirte wässrige Lösung von Brenzcatechin reine, aus der Flüssigkeit, in der sie entstanden ist, abgeschiedene und ausgewaschene Diazobenzolsulfosäure einträgt und dann eine Lösung von Natriumacetat hinzufügt. Der Niederschlag wird durch wiederholtes Umlösen in Natronlauge und rasches Wiederausfällen mit Essigsäure gereinigt und in Form graugelber Krystalschuppen erhalten. Bei 105° getrocknet erweist er sich der obigen Formel entsprechend zusammengesetzt.

Annalyse: Ber. für  $\text{C}_{12}\text{H}_9\text{SO}_3\text{N}_2\text{Na}$ .

Procante: Na 7.28.

Gef. » » 7.11, 7.27.

Der Farbstoff ist in Wasser mit gelber Farbe ziemlich leicht löslich; die Lösung giebt schwer lösliche krystallinische Fällungen

mit Ba- und Ca-Salzen. Die Salze der Eisengruppe erzeugen verschiedenartige intensive Färbungen; mit Thonerde gebeizte Wolle wird goldgelb, gechromte feurig rothbraun angefärbt. Alkalien färben die wässrige Lösung des Farbstoffs fuchsinroth.

## 2. Indirecte Methode zur Darstellung der Azoderivate des Brenzcatechins.

Ausgehend von der Thatsache, dass Guajacol sich mit Diazoverbindungen vereinigt, haben wir nach einem Mono-Aether des Brenzcatechins gesucht, welcher die gleiche Eigenschaft und dabei die Fähigkeit besäße, das in ihm enthaltene Radical leicht wieder abzuspalten. Ein solches haben wir in dem Monobenzoat des Brenzcatechins gefunden. Dasselbe entsteht leicht, wenn man eine wässrige Brenzcatechinelösung mit der theoretischen Menge Benzoylchlorid sehr innig verrührt und dann Sodalösung zufließen lässt. Das ausgeschiedene Product wird gesammelt, mit etwas Methylalkohol befeuchtet und getrocknet, dann aus viel siedendem Wasser umkrystallisirt.

Dieses Monobenzoat  $C_6H_4OH \cdot O(C_2H_5CO)$ , bildet weisse perlglänzende flache Nadelchen, welche bei  $130-131^{\circ}$  schmelzen.

Analyse: Ber. für  $C_{13}H_{10}O_3$

Procente: C 72.90, H 4.67.

Gef. » » 72.81, » 4.67.

Dieser Körper vereinigt sich leicht mit Diazoverbindungen. So werden z. B. mit Diazobenzolchlorid blassgelbe Blättchen erhalten, welche sich in verdünnten Alkalien mit goldgelber Farbe lösen. Beim Erwärmen tritt sofort Verseifung ein, unter Abspaltung der Benzoylgruppe wird das vorhin beschriebene Anilin-azo-Brenzcatechin gebildet, dessen Entstehung durch die Carminfarbe der Flüssigkeit angezeigt wird.

In einer späteren Abhandlung soll gezeigt werden, dass auch das Hydrochinon zur Bildung von Azofarbstoffen befähigt ist und dass somit die sogenannte Griess'sche Regel wenigstens für die Dioxyderivate aromatischer Kohlenwasserstoffe keine Gültigkeit besitzt.

Charlottenburg, April 1893. Technische Hochschule.