

**417. Richard Meyer und Julius Schäfer: Ueber einige alkylirte Azokörper. Ein Beitrag zur Theorie des Färbens.**

(Eingegangen am 6. December.)

Dass die Vereinigung organischer Farbstoffe mit der thierischen Faser auf einer chemischen Wechselwirkung beider beruht, unterliegt wohl keinem Zweifel. Hierfür spricht zunächst die längst hervorgehobene Thatsache, dass im Allgemeinen nur solche Farbkörper, welche gewisse salzbildende Gruppen, wie Amid oder Hydroxyl enthalten, die thierischen Fasern direct anfärben; sie wird gewöhnlich in dem Sinne gedeutet, dass die genannten Fasern nach Art der Amidosäuren als Säuren oder Basen fungiren, und sich daher sowohl mit sauren wie mit basischen Farbstoffen zu salzartigen Verbindungen vereinigen können.

Eine exacte Bestätigung und zugleich eine weitere Ausführung hat diese Auffassung durch die schönen und sorgfältigen Untersuchungen von Edm. Knecht <sup>1)</sup> erfahren.

Schwieriger ist es, sich eine bestimmte Vorstellung über den Vorgang zu bilden, welcher sich bei der Färbung der Pflanzenfaser durch die sogenannten substantiven Baumwollfarbstoffe abspielt. Die Cellulose besitzt eine nur wenig ausgesprochene Neigung zu chemischen Umsetzungen, so dass man ihr eine ähnliche Reactionsfähigkeit, wie der Wollen- und Seidenfaser, kaum zutrauen kann; und die als Lignin u. s. w. bezeichneten Begleiter der Cellulose treten bei der gebleichten Baumwolle zu sehr zurück, um ihnen eine active Rolle bei der Färbung dieses Faserstoffes zuzuschreiben. Eher wäre hier die durch den Bleichprocess entstandene Oxycellulose in Betracht zu ziehen; aber nach Versuchen von G. Saget <sup>2)</sup> hat gerade dieser Körper zu den die Baumwolle direct färbenden Disazokörpern keine Verwandtschaft.

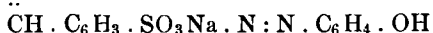
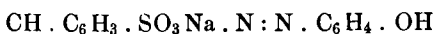
Hiernach scheint nichts anderes übrig zu bleiben, als die substantive Färbung der Baumwolle für eine Wirkung molecularer Kräfte zu erklären und chemische Einwirkung von Faser- und Farbstoff in diesem Falle auszuschliessen. Gegenüber einer solchen Auffassung muss es aber auffallen, dass auch die grosse Zahl der jetzt bekannten substantiven Baumwollfarbstoffe die den Farbstoffen im Allgemeinen zukommenden salzbildenden Hydroxyl- oder Amidgruppen gleichfalls enthalten.

Es schien deshalb von einigem Interesse, zu erfahren, ob es nicht Disazokörper giebt, welche keine freie Hydroxyl- oder Amidogruppe enthalten und gleichwohl im Stande wären, die Baumwollfaser direct zu färben.

<sup>1)</sup> Diese Berichte **21**, 1556; **22**, 1120; Lehne's Färberztg. **5**, 22.

<sup>2)</sup> Lehne's Färberztg. **4**, 41, nach Mon. scient.

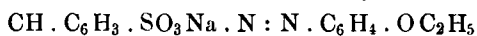
Die Durchsicht der Literatur schien diese Annahme zu begünstigen. Durch Diazotirung der Diamidostilbendisulfosäure und Combination der erhaltenen Tetrazoverbindung mit 2 Mol. Phenol entsteht ein, als Brillantgelb bezeichneter Farbstoff<sup>1)</sup>, welchem nach seiner Bildungsweise die Formel



zu ertheilen ist. Durch Aethylirung wird aus demselben das Chrysophenin erhalten<sup>2)</sup>. Beide Producte färben Baumwolle direct gelb; die Färbungen des Chrysophenins sind von denen des Brillantgelbs durch eine grössere Beständigkeit gegen Alkalien ausgezeichnet.

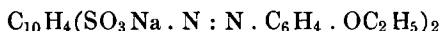
Auch durch Benzylirung entsteht aus dem Brillantgelb ein ähnlicher, gegen die Einwirkung von Alkalien, bezw. Seife unempfindlicher Farbstoff.

Die in der Patentbeschreibung für die Alkytirung angegebenen Mengenverhältnisse entsprechen der Bildung neutraler Aether. Hiermit in Uebereinstimmung wird dem Chrysophenin die Formel



ertheilt<sup>3)</sup>.

Aehnliche Farbstoffe wie die Diamidostilbendisulfosäure liefert auch die durch Nitrirung und darauffolgende Amidirung der 2.6-Naphthalindisulfosäure zu erhaltende Diamidonaphthalindisulfosäure,  $\text{C}_{10}\text{H}_4(\text{SO}_3\text{H})_2(\text{NH}_2)_2$ . Diese lässt sich mittels salpetriger Säure in eine gelbe unlösliche Tetrazoverbindung überführen, welche sich mit den üblichen Componenten in normaler Weise zu Disazofarbstoffen verbindet<sup>4)</sup>. Durch Combination mit Phenol und Aethylirung des erhaltenen Oxyazokörpers entsteht so ein unter dem Namen Diamingoldgelb in den Handel gebrachter substantiver Baumwollfarbstoff. Derselbe ist offenbar dem Chrysophenin vollkommen analog und wäre demnach zu formuliren:



Für die Beurtheilung der Eingangs erwähnten Frage erschien es uns wünschenswerth, das Chrysophenin und Diamingoldgelb näher zu untersuchen. Das hierzu nöthige Material wurde uns von den Firmen A. Leonhardt & Co. bezw. L. Cassella & Co. in freundlichster Weise zur Verfügung gestellt.

1) A. Leonhardt & Co., D. R.-P. 38735, 29. Januar 1886.

2) Id. D. R.-P. 42466, 15. November 1886.

3) G. Schultz u. P. Julius, Tabellen, II. Auflage S. 38; G. Schultz, Chemie des Steinkohlentheers, II. Auflage 2, 277; R. Möhlau, Org. Farbstoffe S. 115.

4) L. Cassella & Co., D. R.-P. 61174, 28. August 1890.

## Chrysophenin.

Das Chrysophenin kommt in Form eines rothgelben, in kaltem Wasser ausserordentlich schwer löslichen Pulvers in den Handel. In Natronlauge ist es so gut wie unlöslich, wovon man bei seiner Darstellung Gebrauch macht, um es von dem, bei der Aethylirung unverändert gebliebenen Brillantgelb zu trennen. Durch Salzsäure wird aus ihm die freie Farbsäure in Form eines violettbraunen Niederschlages abgeschieden. Diese, sowie das Natriumsalz konnten nicht in krystallisirter Form erhalten werden. Dagegen lieferte die heisse verdünnte wässrige Lösung des letzteren mit verschiedenen Metallsalzen Niederschläge, von denen einige bei Siedehitze in sehr viel Wasser löslich sind und sich beim Erkalten krystallinisch abscheiden. Es gab:

Chlorbaryum: sofort einen rothgelben, amorphen Niederschlag;

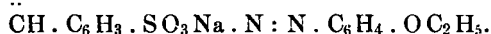
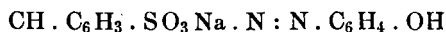
Magnesiumsulfat: nach einigem Stehen rothbraune mikroskopische Nadeln;

Zinksulfat: ähnlich dem vorigen, unter dem Mikroskop lange, zum Theil sternförmig gruppirte Nadeln;

Cadmiumsulfat: desgl.;

Kupfersulfat: olivbraune, mikroskopische Prismen.

Das Kupfersalz erschien zur Analyse am besten geeignet. Diese führte nun zu dem Ergebnisse, dass dem Chrysophenin nicht die Formel eines zweifach äthylirten Brillantgelb zukommt, sondern dass es vielmehr ein saurer Monoäthyläther ist:



Dem Kupfersalze einer solchen Verbindung entspricht die Gesamtformel  $\text{C}_{28}\text{H}_{22}\text{S}_2\text{N}_4\text{O}_8\text{Cu}$ ; demjenigen eines Diäthylbrillantgelb dagegen  $\text{C}_{30}\text{H}_{26}\text{S}_2\text{N}_4\text{O}_8\text{Cu}$ .

Zur Analyse<sup>1)</sup> wurde das Salz im Xylolbade getrocknet. Dasselbe ergab:

Analyse: Ber. für  $\text{C}_{30}\text{H}_{26}\text{S}_2\text{N}_4\text{O}_8\text{Cu}$

Procente: C 51.61, H 3.73, S 9.17, N 8.03, Cu 9.09.

Ber. für  $\text{C}_{28}\text{H}_{22}\text{S}_2\text{N}_4\text{O}_8\text{Cu}$

Procente: C 50.19, H 3.28, S 9.56, N 8.36, Cu 9.47

Gef. » » 50.28, 50.14, » 3.48, 3.65, » 9.88, » 8.48, » 9.12.

Ein Spaltungsversuch bestätigte das Ergebniss der Analyse: es wurden neben Diamidostilbendisulfosäure *p*-Amidophenetol und *p*-Amidophenol erhalten. Die Reduction wurde mittels Zinkstaub und Essigsäure ausgeführt. Beim Verdünnen mit Wasser schied sich nach einigem Stehen die Diamidostilbendisulfosäure aus; sie wurde

<sup>1)</sup> Bezüglich der Ausführung dieser und der folgenden Analysen: diese Berichte 26, 1275.

abfiltrirt und aus dem Filtrate das Zink mittels Schwefelwasserstoff entfernt. Die Lösung wurde dann mit Soda übersättigt und darauf sogleich mit einer Mischung von 2 Theilen Aether<sup>1)</sup> und 1 Theil Alkohol ausgeschüttelt, welche die beiden Amidokörper aufnimmt. Durch Schütteln mit verdünnter Natronlauge kann der ätherisch-alkoholische Lösung das Amidophenol, durch Salzsäure das Amidophenetol entzogen werden. Die letztere Lösung lieferte beim Eindampfen unmittelbar Krystalle von salzsaurem Amidophenetol. Dieselben schmolzen bei 236—237°; nach C. Liebermann und v. Kostanecki<sup>2)</sup> liegt der Schmelzpunkt bei 234°. — Die alkalische Amidophenollösung wurde mit Essigsäure schwach übersättigt und darauf mit Soda das Amidophenol abgeschieden. Um es schnell unzersetzt in das salzsaure Salz überzuführen, kann man es zweckmässig wieder zunächst in Aetheralkohol aufnehmen, die ätherisch-alkoholische Lösung mit Salzsäure schütteln, und die so erhaltene Lösung des Chlorhydrates im Schwefelwasserstoffstrome eindampfen. Bei der ausserordentlichen Veränderlichkeit des Amidophenols, besonders im freien Zustande, müssen diese Operationen möglichst rasch ausgeführt werden.

Die Chlorhydrate der beiden Amidophenole sind schon durch ihr Aeusseres leicht zu unterscheiden. Zudem wird das Amidophenetol durch Natronlauge als Oel, Amidophenol durch Natriumcarbonat aus der concentrirten Lösung in den bekannten schimmernden Blättchen ausgefällt. Mit Eisenchlorid geben beide violette Färbung; als recht geeignet zur Erkennung des *p*-Amidophenols erwies sich die Thionolinreaction mittels Schwefelwasserstoff und Eisenchlorid, welche beim Amidophenetol ausbleibt. Am schärfsten konnte aber das Amidophenol durch Ueberführung in das Benzoat,  $C_6H_4 \cdot OC_7H_5O \cdot NH C_7H_5O$  nach der Schotten-Baumann'schen Reaction charakterisirt werden. Dasselbe bildete, aus Alkohol umkrystallisirt, mikroskopische, büschelförmig gruppirte Nadeln. Es schmolz übereinstimmend mit einer Angabe von A. Ladenburg<sup>3)</sup> und mit einem zu diesem Zwecke dargestellten Vergleichspräparate bei 231°. — Die Menge des aus dem Chrysophenin erhaltenen *p*-Amidophenols war übrigens nur gering.

#### Diamingoldgelb.

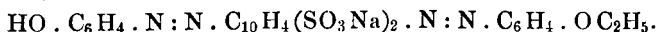
Dieser Farbstoff ist dem Chrysophenin durchaus ähnlich. Er löst sich in Wasser sehr schwer; Salzsäure scheidet aus der rothgelben Lösung des Natriumsalzes die freie Farbsäure in Form eines olivbraunen Niederschlages ab. Metallsalze erzeugen ähnliche Fällungen wie beim Chrysophenin, doch sind dieselben noch schwerer löslich

<sup>1)</sup> Es wurde für diesen Zweck ein als Aether absol. puriss. Ph. G. III, d. 0.720 bezeichnetes Product benutzt; bei Anwendung eines weniger reinen Aethers wird das Amidophenol schnell verharzt.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 17, 384.

<sup>3)</sup> Diese Berichte 9, 1529.

und kaum krystallinisch. Dagegen konnte aus dem Dextrin-haltigen Handelsproducte das Natriumsalz durch Extraction mit Alkohol in feinen, gelbrothen Nadelchen erhalten werden. Die Analyse dieses Salzes führte, übereinstimmend mit dem beim Chrysophenin erhaltenen Resultate, zu der Formel eines einseitig äthylirten Disazokörpers



Die Gesamtformel dieser Verbindung ist  $\text{C}_{24}\text{H}_{18}\text{S}_2\text{N}_4\text{O}_8\text{Na}_2$ ; diejenige der Diäthylverbindung wäre  $\text{C}_{26}\text{H}_{22}\text{S}_2\text{N}_4\text{O}_8\text{Na}_2$ . — Das im Xylolbade getrocknete Natriumsalz ergab folgende Zahlen:

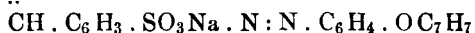
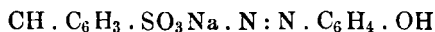
|   |          |                        |                                     |
|---|----------|------------------------|-------------------------------------|
| Analyse: Ber. für $\text{C}_{26}\text{H}_{22}\text{S}_2\text{N}_4\text{O}_8\text{Na}_2$ . |          |                        |                                     |
| Procente:   | C 49.68, | H 3.50,                | N 8.91, Na 7.32.                    |
| Ber. für $\text{C}_{24}\text{H}_{18}\text{S}_2\text{N}_4\text{O}_8\text{Na}_2$            |          |                        |                                     |
| Procente:   | C 48.00, | H 3.00,                | N 9.33, Na 7.67.                    |
| Gef.  | »        | » 48.18, 48.07, 48.18, | » 3.27, 3.32, 3.22, » 9.61, » 7.88. |

Die reducirende Spaltung führte auch bei dem Diamingoldgelb zum Amidophenol und Amidophenetol.

Nachdem sich so die beiden technisch bereiteten Farbstoffe als Monoalkylderivate erwiesen hatten, erschien es uns nothwendig, den Verlauf der Alkylierung bei mehrfach hydroxylierten Azokörpern von symmetrischem Bau durch eigene Erfahrung kennen zu lernen. Zu diesem Behufe wurde zunächst das Brillantgelb benzyliert. Wir verfahren dabei nach den Angaben der oben angeführten Patentschrift; nur wurde für die Operation nicht ohne Weiteres das technische Brillantgelb verwendet, sondern dieses erst durch Umkrystallisation aus Alkohol gereinigt. Der Farbstoff wurde so in kleinen, glänzenden, gelben Prismen erhalten.

Zum Zwecke der Benzylierung wurde das gereinigte Brillantgelb in der, den beiden Hydroxyl-Gruppen entsprechenden Menge 30 procentiger Natronlauge gelöst, mit Alkohol und einem Ueberschusse von Benzylchlorid 1½ Stunden am Rückflusskühler gekocht; darauf filtrirt, zur Entfernung von überschüssigem Benzylchlorid mit Alkohol und von unverändertem Brillantgelb mit Natronlauge gewaschen.

Die Salze des benzylierten Brillantgelb sind sehr schwer löslich und meist amorph. Auch das Natriumsalz löst sich in kaltem Wasser schwer, leichter in heissem. Durch Natronlauge wird aus der letzteren Lösung ein rothgelber, flockiger Niederschlag abgeschieden, welcher sich auch beim Verdünnen und Kochen der Flüssigkeit nicht wieder löst. — Aus Alkohol konnte das Natriumsalz in feinen, glänzenden Nadeln krystallisirt erhalten werden. Dieselben wurden zur Analyse verwendet. Auch in diesem Falle wurden Zahlen erhalten, welche zur Formel einer Monobenzylverbindung



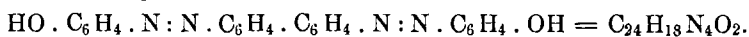
stimmen. Die Gesamtformel derselben ist  $C_{33}H_{24}S_2N_4O_8Na_2$ ; diejenige der Dibenzylverbindung wäre  $C_{40}H_{30}S_2N_4O_8Na_2$ . Die Analyse ergab:

|   |                 |               |                  |
|---|-----------------|---------------|------------------|
| Analyse: Ber. für $C_{40}H_{30}S_2N_4O_8Na_2$ . |                 |               |                  |
| Procente: C                                     | 59.70,          | H 3.73,       | N 6.96, Na 5.72. |
| Ber. für $C_{33}H_{24}S_2N_4O_8Na_2$ .          |                 |               |                  |
| Procente: C                                     | 55.46,          | H 3.36,       | N 7.84, Na 6.44. |
| Gef. »  | » 55.53, 55.13, | » 3.58, 3.35, | » 7.65, » 6.54.  |

Ein mit dem benzylirten Brillantgelb ausgeführter Spaltungsversuch ergab ein den früheren analoges Resultat; es konnte, neben Benzylamidophenol, gewöhnliches *p*-Amidophenol nachgewiesen werden.

Schliesslich erschien es uns wünschenswerth, auch das Verhalten eines nichtsulforirten Dioxy-Disazokörpers bei der Alkylierung kennen zu lernen. Wir wählten dazu das Diphenyldisazophenol. Dasselbe wurde aus Benzidin (durch Umkrystallisation aus Wasser gereinigt) durch Diazotiren und Combiniren mit Phenol in der üblichen Weise dargestellt. Da sich über den Körper in der Literatur keine näheren Angaben finden, haben wir zunächst seine Zusammensetzung und Eigenschaften festgestellt. Bei seiner Darstellung scheidet sich das Natronsalz aus der alkalischen Lösung in broncefarbenen Blättchen ab. Dieselben sind in reinem Wasser leicht löslich; sie wurden durch Coliren gesammelt und durch Essigsäure zerlegt. Die freie Farbsäure scheidet sich dann als dunkel olivfarbener, in Wasser unlöslicher Niederschlag ab. Durch Umkrystallisation aus Alkohol wurde sie in grünen, metallisch glänzenden Täfelchen erhalten.

Die Analyse führte zu der vermutheten Formel

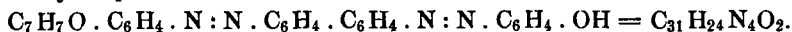


Ber. Procente: N 14.21.

Gef. » » 14.52.

Das Diphenyldisazophenol wurde nun in die Benzylverbindung übergeführt. Zu diesem Zwecke wurden 0.8 Theile des Farbstoffes mit 0.49 Theilen 30procentiger Natronlauge, 0.7 Theilen Benzylchlorid und 10 Volumen Alkohol 2 Stunden am Rückflusskühler gekocht. (Für die Aufnahme von 2 Benzylgruppen berechnen sich 0.48 Theile 30procentiger Natronlauge und 0.496 Theile Benzylchlorid.) — Das Reactionsproduct wurde auch in diesem Falle durch Waschen mit Alkohol und Natronlauge von nicht benzylirtem Farbstoff und überschüssigem Benzylchlorid befreit, schliesslich noch mit heissem Wasser nachgewaschen. Das Benzylderivat wurde so direct im freien Zustande erhalten. Es ist in den meisten der gewöhnlichen Lösungsmittel schwer löslich, etwas leichter in Toluol und Xylol; zum Umkrystallisiren eignete sich am besten heisses Nitrobenzol, woraus sich der Körper beim Erkalten in feinen, flimmernden, gelbrothen Blättchen abscheidet.

Die Analyse führte auch in diesem Falle zur Formel eines Monobenzylkörpers,



Einem zweifach benzylirten Diphenyldisazophenol würde die Formel  $C_{38}H_{30}N_4O_2$  zukommen.

Die aus Nitrobenzol umkrystallisirte, mit kaltem Alkohol gewaschene und bei 110° getrocknete Verbindung ergab:

Analyse: Ber. für  $C_{38}H_{30}N_4O_2$

Procente: C 79.44, H 5.22, N 9.75.

Ber. für  $C_{31}H_{24}N_4O_2$

Procente: C 76.85, H 4.95, N 11.57.

Gef. » » 77.11, » 5.27, » 11.93.

Demnach haben sich in den untersuchten Fällen die Alkylderivate symmetrisch constituirter Dioxyazokörper als unsymmetrische Monoäther erwiesen. Sie enthalten noch eine Hydroxylgruppe und machen in diesem Punkte durch ihr Verhalten zur Textilfaser keine Ausnahme von den bisherigen Erfahrungen. Auffallend ist immerhin, dass die Anwesenheit der Hydroxylgruppe diesen Verbindungen kaum saure Eigenschaften ertheilt. Indessen steht diese Thatsache doch nicht vereinzelt da, ebenso wenig wie die Bildung der Monoäther an Stelle der zu erwartenden Biderivate. So konnte Baeyer aus dem Fluoresceïn mittels Bromäthyl- und Kali nur ein Monoäthyl-derivat erhalten, welches sowohl in Sodalösung, wie in verdünnter Natronlauge unlöslich ist<sup>1)</sup>. Diese letztere Thatsache ist gleich merkwürdig, ob man für das Fluoresceïn die bisher übliche, oder die neuerdings discutierte chinoide Formel annimmt. — Ferner erinnern die mitgetheilten Erfahrungen an das Verhalten der Hydrazomesoxalsäure (Benzolazomalonsäure), eine zweibasische, symmetrisch gebaute Säure, welche ebenfalls nur einen sauren Monoäthylester liefert<sup>2)</sup> etc. Die Unlöslichkeit in Alkali theilen die besprochenen Farbstoffe auch mit den Azoderivaten des  $\beta$ -Naphthols, insofern diese keine Sulfgruppe enthalten. Wie bei den letzteren, so könnte man auch hier geneigt sein, die auffallende Erscheinung auf chinoide Structur zurückzuführen. Die Frage wird freilich in diesem Falle ebenso schwer zu entscheiden sein, wie in den bereits untersuchten; die Bildung von Amidophenetol bei der Spaltung des Chrysophenins und des Diamingoldgelbs zeigt aber, dass wenigstens die alkyilirte Seite des Moleküls dieser Körper normale Azostructur besitzt.

Die im Vorstehenden mitgetheilten Versuche werden von uns noch nach verschiedenen Richtungen weiter verfolgt.

Braunschweig, Techn. Hochschule. Laborat. für analytische und technische Chemie.

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 183, 15.

<sup>2)</sup> R. Meyer, diese Berichte 24, 1241.