

## Mittheilungen.

### 89. Carl Bülow und Hans Wolfs: Ueber neue Repräsentanten der primären Disazofarbstoffe der Benzolreihe.

[Dritte Mittheilung; aus dem chem. Laboratorium der Universität Tübingen.]

(Eingegangen am 28. Februar.)

Die Unterklasse der b. primären Disazofarbstoffe zerfällt nach Bülow's »Natürliche Systematik der Azofarbstoffe«<sup>1)</sup> in drei Ordnungen, je nach der Anzahl der im Farbstoffindividuum enthaltenen .N:N.-Gruppen, und die erste der Ordnungen weiterhin in die drei folgenden Familien:

- I. Familie: b. OH prim. Disazooxyfarbstoffe I. Ord. (der Benzolreihe).  
 II. Familie: b. NH<sub>2</sub> prim. Disazoamidofarbstoffe I. Ord. (der Benzolreihe).  
 III. Familie: b. NH<sub>2</sub>, OH prim. Disazoamidooxyfarbstoffe I. Ord. (der Benzolreihe).

b. OH und b. NH<sub>2</sub> prim. Disazofarbstoffe sind schon seit langer Zeit bekannt, so z. B. Bayer's Echtbraun: [a. 1.4-Naphtylaminslfs. azo] b. pr. Resorcin (OH), [azo-u. 1.4-Naphtylaminslfs.]: Patent 18862 oder [b. Anilin-azo] b. pr. *m*-Phenylendiamin (NH<sub>2</sub>), [azo-b. Anilin]: Patent 22714.

Die Diazogruppen treten höchst wahrscheinlich in die 4- und 6-Stellung des Benzolkernes<sup>2)</sup>, wenn die auxochromen Gruppen OH bezw. NH<sub>2</sub> sich in 1 und 3 befinden. Die Repräsentanten der ersten Familie haben, entsprechend der Natur des primären Componenten, schwach sauren, diejenigen der zweiten dagegen basischen Charakter.

Combinationen der dritten Familie, welche zu gleicher Zeit saure und basische Eigenschaften besitzen, wurden noch nicht erhalten. Bülow hat l. c. pag. 54 zuerst auf sie aufmerksam gemacht und auch darauf hingewiesen, dass sich zu ihrer Bildung unter anderem die technisch zugänglichen dialkylirten *m*-Amidophenole eignen.

Sie entstehen aus den primären, in saurer Lösung combinirten b. NH<sub>2</sub>, OH-Monoazofarbstoffen, von denen einige Repräsentanten durch Ludwig v. Goldberger<sup>3)</sup>, Friedrich v. Meyenburg<sup>4)</sup> und das

<sup>1)</sup> Technologie der Azofarbstoffe, I. Theil. Leipzig 1897. Otto Wigand.

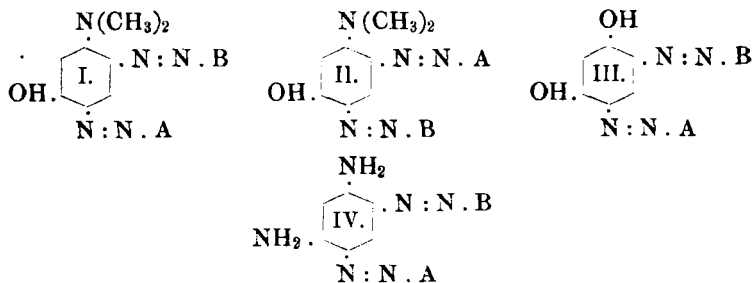
<sup>2)</sup> Diese Berichte 17, 882; Schultz u. Julius, Tab. Uebersicht: III A. No. 163.

<sup>3)</sup> Ueber das Dimethylmetaamidophenol und einige seiner Abkömmlinge, Inaug.-Dissertation Zürich.

<sup>4)</sup> Habilitationsschrift Tübingen 1895.

Patent 49844<sup>1)</sup> der Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Co. bekannt geworden sind, indem man ihre alkoholische Lösung mit Aetzkalkalien versetzt und unter guter Kühlung ein Molekül irgend einer Diazoverbindung langsam zulaufen lässt. Die Abscheidung des *b. prim.* Disazofarbstoffes aus der alkoholischen Lösung erfolgt nach längerem Rühren entweder von selbst, oder aber besser noch durch Einleiten von Kohlensäure oder Zusatz von genügend Essigsäure. Die Ausbeuten bleiben immer beträchtlich hinter der Theorie zurück. Während das erste Diazomolekül bei der Kuppelung mit dem *b. NO<sub>2</sub>. OH. prim.* Componenten in essigsaurer Lösung in die (4)-Stellung zur N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-Gruppe geht, wie L. v. Goldberger mit Sicherheit nachweisen konnte (l. c. pag. 41) durch die Bildung von Oxazinen aus dem Reductionsproduct des Monoazofarbstoffes, tritt das zweite aller Wahrscheinlichkeit nach in die (6)-Stellung; da der alkalisch combinirte und reducirte Monoazofarbstoff die Oxazinreaction nicht erkennen lässt.

Was die *b. NH<sub>2</sub>. OH. pr.* Disazofarbstoffe von den entsprechenden Abkömmlingen des Resorcins und *m*-Phenylendiamins besonders unterscheidet, sind die Isomeriemöglichkeiten, falls die eintretenden beiden Diazomoleküle verschieden von einander sind. In Folge der unsymmetrischen Constitution des *m*-Oxydimethylanilins müssen mindestens zwei stellungsisomere Körper (I und II) entstehen; denn wenn man es zuerst in saurer Lösung mit der Diazoverbindung A. n = n. OH und dann in alkalischer mit B. n = n. OH kuppelt, so muss die Verbindung I entstehen. Legt man es dagegen zunächst mit B. n = n. OH und darauf mit A. n = n. OH zusammen, so wird sich die Verbindung II bilden. Bei dem Zusammenschluss mit jenen oben genannten, symmetrischen, primären, combinationsfähigen Körpern: Resorcin und *m*-Phenylendiamin, können dagegen, auch bei verschiedenartigen Diazokörpern und wechselnder Einwirkungsfolge, nur die gleichen *b. OH* oder *b. NH<sub>2</sub>*, *prim.* Disazokörper (III und IV) entstehen:



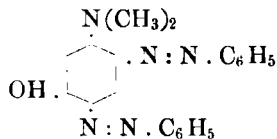
Im Grossen und Ganzen sind die Unterschiede bei den von uns erhaltenen, stellungsisomeren *b. NH<sub>2</sub>. OH. pr.* Disazoamidooxyfarbstoffen

<sup>1)</sup> Friedländer, II, 177.

nicht besonders auffallend. Die Farbennüance ist im Allgemeinen die gleiche, und auch ihre Schmelzpunkte liegen meist nahe bei einander. Sind im Molekül nur Benzolkerne vorhanden, so ist die concentrirte schwefelsaure Lösung braun bis kirschroth und zeigt das sehr charakteristische Verhalten, dass sie beim Verdünnen mit Wasser, unter gleichzeitiger guter Kühlung, zuerst in grün und dann erst in gelbbraun umschlägt. Ist dagegen ein Naphtalinkern im Molekül, wober später besonders berichtet werden soll, so ist schon die unverdünnte saure Lösung grün, behält zunächst auch beim Verdünnen diese Farbe bei und schlägt erst durch noch mehr Wasserzusatz nach rothbraun um. Mit steigendem Gehalt an Methylgruppen nimmt die concentrirte schwefelsaure Lösung der Combinationen eine immer blauere Farbe an. Die Combination, hergestellt mittels zwei Molekülen Diazobenzol, ist braunroth, diejenige aus einem Molekül Diazobenzol und einem Molekül Diazo-*m*-xylol dagegen schon stark blautichigroth. In ihrem Aeussern unterscheiden sich die stellungsisomeren Körper so, dass jeweils diejenigen die tiefer gefärbten und »metallisch« glänzenderen sind, welche die meisten Seitenketten an dem der  $N(CH_3)_2$ -Gruppe gegenüberstehenden Azo-Benzolrest enthalten.

#### Experimentelles.

[b. Anilin-azo] b. pr. 3.1-Oxydimethylanilin  $OH \cdot NH_2$   
[azo-b. Anilin],

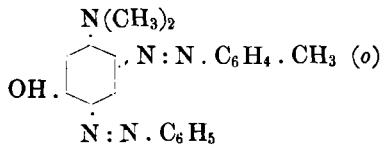


3 g der zuerst von L. v. Goldberger (l. c.) dargestellten, bei  $162.5^{\circ}$  schmelzenden Combination: [b. Anilin-azo] b. pr. 3.1-Oxydimethylanilin  $\cdot NH_2 \cdot OH$  werden in 150 ccm warmem Alkohol gelöst. Man fügt 10 ccm 10-procentiger Kalilauge hinzu, kühlt von aussen auf  $0^{\circ}$  ab und lässt langsam die aus 1.4 g Anilin hergestellte, keinen Salpetersäureüberschuss zeigende Diazobenzollösung einfließen. Dabei geht die zunächst braungelbe Farbe der Flüssigkeit in braunroth über. Nach mehrstündigem Rühren fällt man den Disazofarbstoff durch vorsichtigen Zusatz von Essigsäure aus. Er scheidet sich meist als zähe pechartige Masse ab, die noch viel Monoazofarbstoff enthält. Da das Ganze verhältnissmässig schwer löslich in Alkohol ist, kocht man mit viel Alkohol längere Zeit am Rückflusskühler, filtrirt vom geringen Rückstand ab und lässt das Filtrat mehrere Tage bei niedriger Temperatur stehen, wobei langsam Ausscheidung schwarzbrauner Krystallaggregate stattfindet. Aus der Mutterlauge lässt sich noch eine

geringe Menge desselben Körpers erhalten, wenn man sie mit etwa  $\frac{1}{6}$  des Volumens Wasser verdünnt. Er zeigt das oben besprochene Verhalten gegen Schwefelsäure, schmilzt bei  $136^{\circ}$ , ist so gut wie unlöslich in Wasser, schwer löslich in kaltem, löslich in heissem Alkohol, Aether, Eisessig, Benzol und Schwefelkohlenstoff, fast unlöslich in Ligroïn.

$C_{20}H_{19}N_5O$ . Ber. C 69.56, H 5.50, N 20.29.  
Gef. » 69.52, » 5.50, » 20.25.

[b. Anilin-azo] b. pr. 3.1-Oxydimethylanilin  $NH_2.OH$ .  
[azo. b. o-Toluidin].

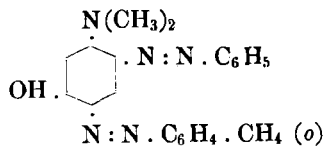


3 g [b. Anilin-azo] b. pr. 3.1-Oxydimethylanilin  $NH_2.OH$  werden in 150 ccm Alkohol unter Zusatz von 10 ccm 10-procentiger Kalilauge gelöst, man kühlt auf  $0^{\circ}$  ab, lässt unter tüchtigem Rühren die aus 1.5 g o-Toluidin hergestellte Diazoverbindung langsam einlaufen und 12 Stunden stehen. Dann leitet man Kohlensäure ein; es scheidet sich der Disazofarbstoff als rothe Masse ab. Durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus absolutem Alkohol erhält man rothbraun glänzende Krystalle vom Schmelzpunkte  $139-140^{\circ}$ . Sie lösen sich in conc. Schwefelsäure mit dunkelrother Farbe, die durch wenig Wasser in Grün übergeht und beim weiteren Verdünnen in Braunroth umschlägt. Die Substanz ist unlöslich in Wasser, schwer löslich in kaltem Alkohol, Ligroïn und Eisessig, löslich in Aether, Benzol, Schwefelkohlenstoff und in siedendem Ligroïn und Eisessig.

$C_{21}H_{21}N_5O$ . Ber. C 70.19, H 5.85, N 19.5.  
Gef. » 69.85, » 6.2, » 19.55.

Stellungsisomer damit ist die Verbindung:

[b. o-Toluidin-azo] b. pr. 3.1-Oxydimethylanilin  $NH_2.OH$ .  
[azo. b. Anilin],



Das noch nicht beschriebene Ausgangsmaterial: die Combination [b. o-Toluidin] b. pr. 3.1-Oxydimethylanilin  $NH_2.OH$ , erhält man in guter Ausbeute, wenn man 5 g 3.1-Oxydimethylanilin in 200 ccm Wasser unter Zusatz von 10-procentiger Salzsäure löst, gut kühlt, die aus

2.21 g *o*-Toluidin erhaltene Diazolösung hinzufügt und unter gutem Rühren und sorgfältiger Kühlung nun tropfenweise soviel 10-procentige Acetatlösung zufließen lässt, bis die freie Salzsäure vollkommen abgestumpft ist. Man lässt unter den gleichen Bedingungen noch weitere 12 Stunden rühren, krystallisirt die braunrothe Combination aus Alkohol um und erhält als Hauptproduct dunkelrothe derbe Krystalle vom Schmp. 125—127°. Der Monoazofarbstoff ist löslich in Alkohol, Aether, Eisessig, Benzol, Schwefelkohlenstoff und Ligroin.

$C_{15}H_{17}N_3O$ . Ber. N 16.5.

Gef. » 16.7.

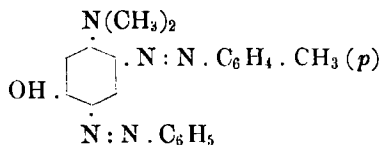
Löst man 3 g [b. *o*-Toluidin-azo]<sub>b. pr.</sub> 3.1-Dimethylanilin  $NH_2.OH$ . in 500 ccm Alkohol, fügt 10 ccm 10-procentige Kalilauge hinzu und combinirt dann bei 0° mit der wässrigen, auf 50 ccm gestellten Diazolösung aus 1.1 g Anilin (5 ccm Salzsäure 37 pCt., 5.4 ccm käufliche Nitritlösung 20 pCt.). Bei der Kuppelung geht die gelbbraune Farbe in braunroth über. Der durch Kohlensäure gefällte pr. Disazokörper liefert mehrere Male aus siedendem Alkohol umkrystallisirt braune Krystallblättchen mit schwach grünem Reflex. Schmp. 124°. Er löst sich mit dunkelrother Farbe in conc. Schwefelsäure und verhält sich im Uebrigen wie das Isomere.

$C_{21}H_{21}N_5O$ . Ber. C 70.19, H 5.85, N 19.5.

Gef. » 70.45, » 5.83, » 19.35.

[b. Anilin-azo]<sub>b. pr.</sub> 3.1-Oxydimethylanilin  $NH_2.OH$ .

[azo-*b. p*-Toluidin],



3 g [b. Anilin-azo]<sub>b. pr.</sub> 3.1-Oxydimethylanilin  $NH_2.OH$ . werden, wie in vorstehenden Beispielen, in alkalisch alkoholischer Lösung mit der Diazoverbindung aus 1.5 g *p*-Toluidin gekuppelt. Nach vollendeter Combination leitet man so lange Kohlensäure ein, bis der Disazofarbstoff vollständig ausgefällt ist, was man leicht durch fortwährende Tüpfelproben auf Fliesspapier erkennen kann.

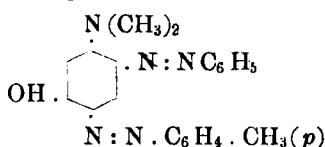
Giebt man nämlich einen Tropfen der alkalischen Lösung auf Filtrirpapier, so unterscheidet man eine innere dunkelbraune Zone und einen gelbbraunen Rand. Die erstere rührt vom Disazofarbstoff, der andere von unverändertem Monoazofarbstoff her. Das Einleiten der Kohlensäure darf man nur so lange fortsetzen, bis eben die letzten sichtbaren Spuren der braunen Zone verschwunden sind. Dann filtrirt man sofort ab und krystallisirt den schon ziemlich reinen b. pr. Disazofarbstoff aus siedendem Alkohol um. Dunkelrothe, grünlich-

glänzende Krystalle. Schmelzpunkt 149°. Löslich in concentrirter Schwefelsäure mit kirschrother Farbe; Wasserzusatz macht die Lösung grün, dann braunroth. Der Disazofarbstoff ist unlöslich in Wasser, schwer löslich in kaltem Alkohol und Ligroin, löslich in Aether, Eisessig, Benzol, Schwefelkohlenstoff und in heissem Alkohol und Ligroin.

$C_{21}H_{21}N_5O$ . Ber. C 70.19, H 5.85, N 19.5.  
Gef. » 70.15, » 5.64, » 19.23.

Auf gleiche Weise erhält man die isomere Verbindung:

[b. *p*-Toluidin-azo] b. pr. 3.1-Oxydimethylanilin  $NH_2.OH$   
[azo-b. Anilin],



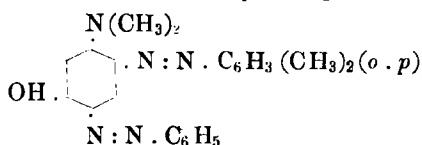
Sie krystallisirt aus Alkohol in schwarzbraunen Blättchen mit prachtvollem grünem Reflex, die sich in concentrirter Schwefelsäure kirschroth auflösen; die Farbe geht beim Verdünnen durch grün in rothbraun über. Schmp. 143—144°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in kaltem Alkohol, Ligroin und Eisessig, löslich in Aether, Benzol, Schwefelkohlenstoff und in heissem Alkohol, Ligroin und Eisessig.

$C_{21}H_{21}N_5O$ . Ber. C 70.19, H 5.85, C 19.5.  
Gef. » 70.8, » 5.92, » 19.56.

Der nicht beschriebene b.  $NH_2.OH$ . pr. Amidooxyfarbstoff: [b. *p*-Toluidin-azo] b. pr. 3.1-Oxydimethylanilin  $NH_2.OH$ , hergestellt in wässriger, essigsaurer Lösung und umkrystallisirt aus Alkohol, bildet rothe glänzende Nadeln, die bei 169—170° schmelzen und sich in concentrirter Schwefelsäure bräunlich gelb lösen. Die Verbindung ist unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, Aether, Ligroin, Benzol, Eisessig und Schwefelkohlenstoff.

$C_{15}H_{17}N_3O$ . Ber. N 16.5. Gef. N 16.42.

[b. Anilin-azo] b. pr. 3.1-Oxydimethylanilin  $NH_2.OH$   
[azo-b. *m*-Xylidin],

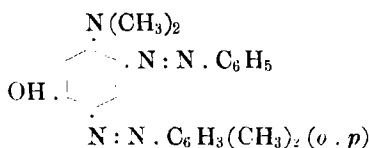


Erhalten durch Kuppelung von 3 g [b. Anilin-azo] b. pr. 3.1-Oxydimethylanilin  $NH_2.OH$  in ätzalkalischer alkoholischer Lösung mit der Diazoverbindung aus 1.6 g *m*-Xylidin und Ausfällen des primären

Disazofarbstoffes durch Einleiten von Kohlensäure. Der abfiltrirte dunkelrothe Niederschlag wird zweimal aus Alkohol umkrystallisirt. Man erhält so braune, grün schimmernde Krystalle vom Schmp.  $142^{\circ}$ , die in concentrirter Schwefelsäure blauroth löslich sind; beim Verdünnen geht die Farbe durch grün in rothbraun über. Unlöslich in Wasser, schwerlöslich in kaltem Alkohol, Ligroin und Eisessig, löslich in Aether, Benzol, Schwefelkohlenstoff und heissem Alkohol, Ligroin und Eisessig.

$C_{22}H_{23}N_5O$ . Ber. C 70.7, H 6.16, N 18.78.  
Gef. » 70.6, » 5.99, » 18.71.

[*b. m*-Xylidin-azo] *b. pr.* 3.1-Oxydimethylanilin  $NH_2, OH$   
[azo-*b.* Anilin].



Als primärer Component dient die Combination: [*b. m*-Xylidin-azo] *b. pr.* 3.1-Oxydimethylanilin  $NH_2, OH$ , hergestellt in verdünnt essigsaurer Lösung aus Diazo-*m*-Xylol und dem Dimethyl-*m*-amidophenol. Aus Alkohol umkrystallisirt, bildet die Verbindung braunrothe Krystalle vom Schmp.  $166-168^{\circ}$ , die sich in concentrirter Schwefelsäure mit gelbrother Farbe lösen. Die Substanz ist unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, Aether, Eisessig, Benzol, Schwefelkohlenstoff und wenig löslich in Ligroin.

$C_{16}H_{19}N_3O$ . Ber. N 15.9. Gef. N 15.6.

Kuppelt man sie in alkoholis-alkalischer Lösung mit einem Aequivalent Diazobenzol, fällt den gebildeten Disazofarbstoff vorsichtig mit Kohlensäure aus und krystallisirt mehrere Male aus absolutem Alkohol um, so erhält man dunkle Krystallblättchen mit schönstem Bronce-reflex, die bei  $161^{\circ}$  schmelzen und sich gegen concentrirte Schwefelsäure und die gewöhnlichen Lösungsmittel wie die isomere Verbindung verhalten.

$C_{22}H_{23}N_5O$ . Ber. C 70.70, H 6.16, N 18.78.  
Gef. » 70.71, » 6.31, » 18.87.

Wir behalten uns vor, über die Reductionsproducte der im Vorstehenden beschriebenen *pr.* Disazofarbstoffe gelegentlich besonders zu berichten.