

An dieser Stelle möchte ich meinem Assistenten, Hrn. Dr. F. Betteridge, meinen Dank für seine eifrige Unterstützung in den vielfach wiederholten Darstellungen der erwähnten Präparate, sowie in den vielen Dutzenden von Analysen derselben, auszusprechen.

Manchester, Februar 1900. Greengate India Robber and Cable Works.

128. C. Ris: Ueber schwefelhaltige Verbindungen aus *p*-Amidophenol und Oxyazobenzol.

(Eingegangen am 26. Februar.)

Im Folgenden sollen einige Versuche beschrieben werden, welche zu neuen, schwefelhaltigen Körpern geführt haben, die sich als Zwischenverbindungen bei der Bildung von schwarzen Farbstoffen (vom Typus des sogenannter Vidalschwarz)¹⁾ charakterisiren.

Schmilzt man unter geeigneten Bedingungen ein Gemenge von *p*-Amidophenol, Oxyazobenzol und Schwefel, so gelangt man in ziemlich glatter Reaction zu einem farblosen, hochgeschwefelten Körper, dessen Bildung unter lebhafter Ammoniakentwicklung und Abspaltung von Anilin vor sich geht, während sich nur Spuren von Schwefelwasserstoff entwickeln.

Die beste Ausbeute lässt sich erhalten, wenn auf 4 Moleküle *p*-Amidophenol 2 Moleküle Oxyazobenzol und ca. 7 Atome Schwefel verwendet werden; die Einhaltung folgender Vorschrift giebt ein gutes Resultat²⁾.

In einem im Oelbade befindlichen Gefäss, welches ein gutes Rühren gestattet, z. B. einem Porzellanbecher von etwa 700 ccm Inhalt, schmilzt man 44 g *p*-Amidophenol, 40 g Oxyazobenzol und 21 g Schwefel zusammen und erhitzt unter gutem Rühren auf ca. 180–190°. Bei dieser Temperatur tritt eine sehr lebhafte und rasch verlaufende Reaction ein, die sich durch stromweise Ammoniakentwicklung und Auftreten von Anilindämpfen charakterisirt; Schwefelwasserstoff ist dagegen kaum nachweisbar; die Reaction ist innerhalb weniger Stunden beendet.

Die Schmelze wird nun mit verdünnter Salzsäure ausgekocht, alsdann vom unlöslichen Rückstand abfiltrirt und aus dem Filtrat der neue Körper durch Zusatz von essigsauerm Natrium ausgefällt; der erhaltene, dicke, grünlich-weiße Niederschlag wird abfiltrirt und ausgewaschen. Beim Trocknen färbte er sich dunkel, selbst wenn dieses bei niedriger Temperatur und bei Luftabschluss vorgenommen wird.

¹⁾ Vergl. Deutsches Reichspatent No. 85330.

²⁾ Das Verfahren wurde von J. R. Geigy & Co. zum Patent angemeldet.

Die Ausbeute aus obiger Schmelze beträgt ca. 60 g; der in heisser, verdünnter Salzsäure unlösliche Rückstand betrug ca. 20 g und erwies sich in allen Eigenschaften als identisch mit dem durch weiteres Schmelzen des löslichen Körpers erhältlichen schwarzen Farbstoff; der Rest der Schmelze besteht aus Anilin, welches, wie Bestimmungen ergaben, nahezu quantitativ aus dem Oxyazobenzol abgespalten wird.

Der neue Körper zeigt nun ganz charakteristische Eigenschaften. Oxydationsmittel, wie z. B. Bichromat oder Eisenchlorid, erzeugen in der sauren Lösung tief schwarze Niederschläge, die sich in Natronlauge mit schwarzer Farbe auflösen; auch salpetrige Säure liefert einen schwarzen Niederschlag. Versetzt man die salzsaure Lösung mit Soda, so tritt zunächst Fällung ein, die mit mehr Soda wieder in Lösung geht; der Körper besitzt daher sowohl basischen als auch sauren Charakter. Die alkalischen Lösungen färben sich an der Luft allmählich bläulich-grau; Wasserstoffsperoxyd liefert einen dunkelblauen Niederschlag. Die Lösung in Schwefelnatrium ist farblos und oxydirt sich an der Luft nur sehr langsam. In Alkohol löst sich die Substanz mit hellgelblich-grauer Farbe; die Lösung trübt sich an der Luft nach kurzer Zeit und scheidet einen dicken, schwarzen Niederschlag aus. Versetzt man die alkoholische Lösung mit Bleiacetat, so fällt ein dunkelgrauer Niederschlag des Bleisalzes aus. Sehr charakteristisch ist das Verhalten des Körpers bei der Reduction, indem hierbei, z. B. mit Zinkstaub oder Zinn und Salzsäure, lebhafte Schwefelwasserstoffentwicklung eintritt; das erhaltene Reductionsproduct zeigt noch genau dieselben Reactionen wie das schwefelreichere Ausgangsmaterial, sodass man glauben könnte, denselben Körper in Händen zu haben. Auch beim Erhitzen auf etwa 200° findet Schwefelwasserstoffentwicklung statt und der Rückstand enthält dann einen in Alkalien und Schwefelalkalien löslichen schwarzen Farbstoff. Schmilzt man die Substanz mit Schwefel zusammen, so wird dieselbe glatt in einen schwarzen Farbstoff übergeführt, der nun in Säuren nicht mehr löslich ist, leicht dagegen in Alkalien und in Schwefelalkalien.

Die Substanz ist daher ein Zwischenproduct bei der Bildung eines schwarzen Schwefelfarbstoffs. Dieselbe liess sich auf keine Weise in krystallisirte Form überführen und auch krystallisirbare Derivate liessen sich bisher nicht erhalten; für die Analysen wurde der Körper durch mehrmaliges Umfällen gereinigt. Eine Stickstoff- und Schwefel-Bestimmung ergab folgende Zahlen:

Gef. N 8.56, S 26.37.

Eine Schwefelbestimmung bei der reducirten Substanz ergab:

Gef. S 20.97.

Die Reaction ist übrigens einer allgemeineren Anwendbarkeit fähig; wenn an Stelle des *p*-Amidophenols das homologe *m*-Amido-

o-kresol oder *p*-Phenylendiamin verwendet wird, ferner an Stelle des Oxyazobenzols andere Oxyazoverbindungen, z. B. Anilin-azo-*o*-kresol oder auch Amidoazobenzol, so erhält man schwefelhaltige, säurelösliche Körper von ähnlichen Eigenschaften, jedoch ist die Reaction meist nicht so glatt, wie die oben beschriebene.

Es war nun ferner noch von Interesse zu untersuchen, ob nicht bei der Schwefelschmelze des *p*-Amidophenols für sich allein ebenfalls eine derartige Zwischenverbindung isolirt werden könne. Es ist dies in der That bei geeigneten Verfahren gelungen, und es erwies sich der Körper als verschieden von dem oben beschriebenen, aber auch als gänzlich verschieden von Leukothionol (*p*-Dioxythiodiphenylamin), dessen intermediäre Bildung man nach der von Vidal für die Constitution des Farbstoffs aufgestellten Theorie¹⁾ hätte erwarten müssen.

Die Reaction zwischen *p*-Amidophenol allein und Schwefel verläuft anders als die oben beschriebene Schmelze. Eine heftige Reaction findet nicht statt und von Anfang an entweicht neben etwas Ammoniak sehr viel Schwefelwasserstoff; die Bildung des Farbstoffs überwiegt bei weitem diejenige des Zwischenproducts. Letzteres zu isoliren, gelingt nur, wenn man die Reaction schon bald nach deren Beginn unterbricht. Man schmilzt z. B. 2 Theile *p* Amidophenol mit ca. 1 Theil Schwefel kurze Zeit (5–10 Minuten) bei 190–200°, kocht alsdann die Schmelze mit verdünnter Salzsäure aus, filtrirt und versetzt das Filtrat mit essigsäurem Natrium. Hierdurch wird die Zwischenverbindung als grauweißer Niederschlag gefällt. Dieselbe zeigt im Ganzen ähnliches Verhalten wie die oben beschriebene, aber doch deutliche Unterschiede. Der Niederschlag in salzsaurer Lösung mit Bichromat ist nicht tiefschwarz, sondern schwarzviolett und löst sich in Natronlauge nicht schwarz, sondern dunkelblau. Alkalische Lösungen, wie auch diejenige in Schwefelnatrium, oxydiren sich an der Luft bedeutend rascher, und zwar mit reinblauer, nicht bläulichgrauer, Färbung. Bei der Reduction wird ebenfalls Schwefelwasserstoff entwickelt und auch hier bleiben die Reactionen des reducirten Productes dieselben.

Analysen der durch mehrfaches Umfällen gereinigten Körper ergaben folgende Resultate:

| | |
|--------------------------------------|------------------|
| Ursprüngliche Substanz . . . | N 8.25, S 23.09. |
| Reducirte » . . . | » — » 17.91. |

Dagegen berechnet sich für Leukothionol:



¹⁾ Vergl. *Moniteur scientifique* 1897, S. 655. Friedländer, *Fortschritte der Theerfarbenfabrication* 4, 1046.

Eigenthümlich ist den neuen Körpern die lockere Bindung eines Theiles des Schwefels, sodass dieser schon bei der Reduction als Schwefelwasserstoff abgespalten wird. Es ist zu vermuthen, dass dieser Schwefel an Stickstoff gebunden sei.

Bei den obigen Versuchen wurde ich durch Hrn. Dr. P. Mähly in dankenswerther Weise unterstützt.

Basel, Anilinfarbenfabrik von J. R. Geigy & Co.

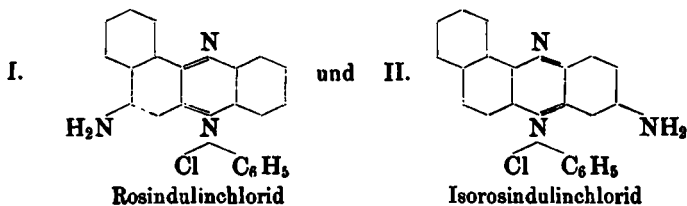
129. Richard Möhlau und W. Schaposchnikoff:
Ueber die Einwirkung von Tetramethyldiamidobenzhydrol auf
Rosindulin und Isorosindulin.

[Mittheilung aus dem Laboratorium für Farbenchemie und Färbereitechnik der Technischen Hochschule zu Dresden.]

(Eingegangen am 16. März.)

Nachdem festgestellt worden war ¹⁾, dass die Condensation von Benzhydrolen mit Chinonen und chinoiden Verbindungen nur dann erfolgt, wenn diese der Parareihe angehören, schien es von Interesse zu untersuchen, ob nicht gewisse orthochinoiden Körper auf Grund ihrer Fähigkeit, als parachinoiden Verbindungen zu reagiren, dieser Umsetzung zugänglich sein würden.

Wir prüften zunächst die Chloride des Rosindulins und des Isorosindulins, für deren Constitution die Formeln



zur Zeit als den Thatsachen am besten entsprechend betrachtet werden, auf ihre Combinirbarkeit mit Tetramethyldiamidobenzhydrol.

Zu unserer Ueberraschung fanden wir, dass sich mit diesem Hydrol nur das Isorosindulin und zwar in molekularem Verhältniss vereinigt. Das Rosindulin verhält sich dem Hydrol gegenüber durchaus indifferent.

Das Condensationsproduct ist aber keineswegs, wie zu vermuthen war, ein kernsubstituirtes Isorosindulin, denn es zerfällt durch Hydro-

¹⁾ P. Möhlau und V. Klopfer, diese Berichte 32, 2146.