

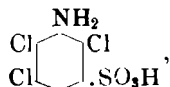
färbung ein, welche durch Zusatz von Alkohol wieder verschwindet. Es scheinen also sehr labile Verbindungen zu entstehen, und wahrscheinlich ist auch die Vereinigung der Componenten nur eine sehr unvollständige.

Mülhausen i. E. Chemieschule.

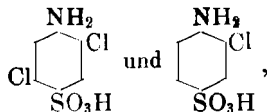
#### 14. E. Noelting und M. Battagay: Ueber den Ersatz von negativen Gruppen durch Hydroxylgruppen in orthosubstituirten Diazoniumsalzen.

(Eingegangen am 22. December 1905.)

In gewissen Diazoniumverbindungen kann unter Umständen, unter dem Einfluss der Diazogruppe (nicht aber unter dem der Isodiazobzw. Nitrosamin-Gruppe) die Bindung von Halogen, Nitro- und Sulfo-Gruppen an den Benzolkern derartig gelockert werden, dass dieselben schon bei gewöhnlicher Temperatur durch Hydroxyl ersetzt werden unter Bildung von Diazophenolen. Bedingung dieser Ersatzfähigkeit ist die Gegenwart weiterer elektronegativer Atome oder Atomgruppen im Molekül, wie aus den Arbeiten von Silberstein, Freyss, Meldola (in Gemeinschaft mit Wechsler und Eyre), Orton, Bamberger und Kraus, Hantzsch und der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik hervorgeht. Der Ersatz findet meist unter dem Einfluss von Natriumbicarbonat oder Acetat, manchmal aber auch in saurer Lösung statt. Die Badische Anilinfabrik ist dieser Reaction näher getreten, weil bekanntlich die Farbstoffe aus Diazophenolen chromirbar sind und aus diesem Grunde technisches Interesse besitzen. Im Einverständnis mit besagter Firma, welche auch die Liebenswürdigkeit hatte, uns Ausgangsmaterialien zur Verfügung zu stellen, haben wir diese Reaction bei der 2.5.6-Trichlor-anilin-3-sulfosäure,

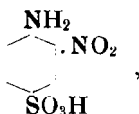


und der *o*-Nitro-anilin-*p*-sulfosäure näher untersucht. Wir haben dann weiter auch die 2.5-Dichlor- und 2-Chlor-Anilin-4-sulfosäuren:

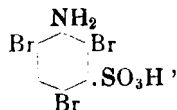


in den Bereich unserer Arbeit gezogen, um zu sehen, ob bei Gegenwart von weniger Halogengruppen der Austausch auch ein vollständiger

sei. Es zeigte sich, dass dies nicht der Fall ist, sondern dass bei dem Dichlorderivat nur etwa 40, bei dem Monochlorderivat nur etwa 25 pCt. des Chlors ausgeschieden werden. Bei der Nitranilinsulfosäure

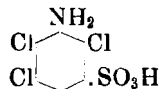


scheint jedoch die Reaction glatt zu verlaufen. Weiter haben wir dann noch die 2.4.6-Tribromanilin-3-sulfosäure:



untersucht, bei welcher dies ebenfalls der Fall ist.

Derivate der 2.5.6-Trichlor-anilin-3-sulfosäure,



Diese bisher in der Literatur noch nicht beschriebene Verbindung wird nach dem D. R.-P. 139327 aus der Trichlorbenzolsulfosäure von Beilstein und Kurbatow<sup>1)</sup> durch Nitriren und Reduciren dargestellt. Sie bildet weisse, in heissem Wasser leicht, in kaltem schwer lösliche Nadeln.

Das in heissem Wasser sehr leicht lösliche Natriumsalz enthält 1 Mol. Krystallwasser. Ber. H<sub>2</sub>O 5.69. Gef. H<sub>2</sub>O 5.76. Im wasserfreien Zustande entspricht es der Formel C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>Cl<sub>3</sub>NSO<sub>3</sub>Na.

Ber. Na 7.70, N 4.68, Cl 35.67, S 10.72.

Gef. » 7.79, » 4.41, 4.39, » 35.59, » 10.85.

Das schwer lösliche Baryumsalz, aus viel Wasser umkrystallisirt, ist wasserfrei. Ber. Ba 19.79. Gef. Ba 19.91.

Zur Darstellung des 2.5.6-Trichlorbenzoldiazonium-3-sulfosäureanhydrids, C<sub>6</sub>HCl<sub>3</sub> <math>\begin{array}{c} \text{N}(\text{:N}) \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{SO}\_2 \end{array}>, löst man 7.4 g (1/40 Mol) Natriumsalz in 70 g heissem Wasser, fügt unter Umrühren 7.5 g Salzsäure von 36 pCt. (3/40 Mol), die man vorher mit etwas Wasser verdünnt hat, hinzu und lässt in die auf 20—25° erkaltete Flüssigkeit eine Lösung von 1.7 g Natriumnitrit (1/40 Mol) einfließen. Dieselbe wird zuerst gelb, dann braun und scheidet einen feinpulvrigen, krystallisirten Niederschlag ab, der abfiltrirt, mit destillirtem Wasser bis zum Verschwinden der Salzsäure-Reaction und sodann mit Alkohol und Aether gewaschen wird. Nach dem Trocknen im Exsiccator ist er analysenrein.

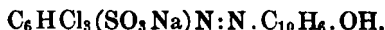
<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 192, 231.

$C_6HCl_3N_2SO_3$ . Ber. N 9.76, Cl 37.00, S 11.15.  
Gef. » 9.92, » 36.76, » 11.48.

Die wässrige Lösung giebt mit Silbernitrat keinen Niederschlag. Concentrirte Schwefelsäure löst mit rother Farbe; beim Erhitzen für sich tritt Verpuffung ein, beim Erhitzen in wässriger oder alkoholischer Lösung Entwicklung von Stickstoff.

Die Azofarbstoffe unterscheiden sich in der Nuance nicht erheblich von denen aus der *m*-Amidobenzolsulfosäure. Die Verbindung mit  $\beta$ -Naphtol krystallisirt aus Eisessig in Form ihres Natriumsalzes in schönen, glänzenden, orangefarbenen Nadeln, die sich in concentrirter Schwefelsäure mit carminrother Farbe lösen. Die Färbungen auf Wolle sind schön orange und relativ alkalische.

Die Analyse bestätigte die Formel



Ber. Na 5.07, N 6.17, Cl 23.44, S 7.05.  
Gef. • 4.92, » 6.27, » 23.03, » 6.71.

Behandelt man die Diazverbindung der Trichloranilinsulfosäure mit einer salzsauren Lösung von Cuprochlorür, so erhält man glatt die 2.3.4.5-Tetrachlorbenzolsulfosäure. Das Natriumsalz derselben bildet schöne, weisse, zu Büscheln vereinigte Nadeln, die in Wasser leicht löslich sind und ein Mol. Krystallwasser enthalten. Ber.  $H_2O$  5.35 pCt. Gef. 5.36. Das wasserfreie Salz ergab:

$C_6HCl_4SO_3Na$ . Ber. Na 7.23, Cl 44.65, S 10.06.  
Gef. » 7.27, » 44.59, » 10.35.

Das Baryumsalz ist sehr schwer löslich. Es enthält  $\frac{1}{2}$  Mol Krystallwasser. Ber. 1.22 pCt.  $H_2O$ . Gef. 1.41 pCt. Im wasserfreien Salze: Ber. Ba 18.9. Gef. 19.15. Die freie Sulfosäure bildet weisse, in Wasser leicht lösliche Nadeln.

Trägt man das Trichlordiazoniumsulfosäureanhydrid in eine kalte Lösung von 2 Mol.-Gew. Natrium-Bicarbonat oder -Acetat ein, so färbt sich dieselbe gelb, und sehr bald lässt sich Chlorür nachweisen, indem dichlor-diazophenolsulfosaures Natrium gebildet ist.

Dasselbe wurde nicht in analysenreinem Zustande erhalten, aber seine Bildung wurde nachgewiesen durch Ueberführung einerseits in Trichlor-phenolsulfosäure mittels salzsaurem Kupferchlorür, andererseits in den Azofarbstoff mit  $\beta$ -Naphtol. Das trichlorphenolsulfosaure Natrium bildet schöne weisse, in Wasser leicht lösliche Nadeln, die  $\frac{1}{2}$  Mol. Krystallwasser enthalten. Ber.  $H_2O$  8.27. Gef. 8.14. — Wasserfreies Salz:

$C_6H_2Cl_3SO_4Na$ . Ber. Na 7.68, Cl 35.56, S 10.68.  
Gef. » 7.73, » 35.31, » 10.61.

Das Baryumsalz ist schwer löslich; aus demselben lässt sich die freie Sulfosäure in Form feiner, weisser Nadeln erhalten.

Lässt man die Diazverbindung auf eine alkalische Lösung von  $\beta$ -Naphthol einwirken, so bildet sich das violette Dinatriumsalz des Azofarbstoffes, das durch Kochsalz aus seiner Lösung vollkommen abgeschieden wird. Verdünnte Salzsäure färbt den Körper violettroth unter Bildung des Mononatriumsalzes. Analysenrein erhält man dieses, indem man das abgepresste Rohproduct mit salzsäurehaltigem Alkohol aufnimmt, vom Chlornatrium abfiltrirt und krystallisiren lässt. Glänzende, braune Nadeln, in Wasser mit violetter Farbe löslich; färbt sich mit Alkalien, etwas beim Lösen in concentrirter Schwefelsäure violett.

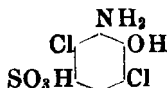
Die Analyse bestätigte die Formel



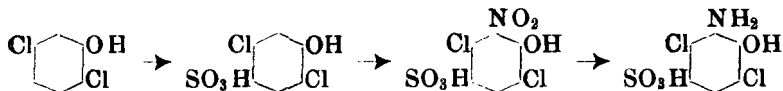
Ber. Na 5.28, N 6.43, Cl 16.32, S 7.35.

Gef. » 5.05, » 6.23, » 16.21, » 7.24.

Durch Reduction lässt sich aus dem Azofarbstoff die 3.6-Dichlor-2-amidophenol-4-sulfosäure erhalten. Die Constitution derselben als



wurde von P. Julius, in der Badischen Anilinfabrik, in der Weise nachgewiesen, dass er die Identität dieser Säure mit derjenigen zeigte, die er nach dem folgenden Schema erhalten hatte<sup>1)</sup>:



Der Farbstoff zeigt die charakteristischen Eigenschaften der *o*-Amidophenolabkömmlinge, Empfindlichkeit gegen<sup>2)</sup> Alkalien und Chromirbarkeit. Auf Wolle färbt er roth mit bräunlichem Stich, durch Alkalien wird die Nuance violettbraun; durch Nachbehandeln mit Bichromat und Schwefelsäure erhält man ein alkaliechtes, schönes Violett.

Wird die Färbung auf Wolle mit Kupfersulfat nachbehandelt, so giebt sie ein schönes Carmoisinroth.

In der gleichen Weise wie die  $\beta$  Naphtholderivate können natürlich auch andere Azofarbstoffe dargestellt werden<sup>2)</sup>.

<sup>1)</sup> Chemikerzeitung 1903, 846.

<sup>2)</sup> Vergl. das D. R.-P. 139327.

Derivate der 2.4.6-Tribrom-anilin-4-sulfosäure, 

Diese Verbindung, die vor längerer Zeit von Berndsen<sup>1)</sup> durch Einwirkung von überschüssigem Brom auf Metanilsäure dargestellt wurde, ist in Bezug auf Austauschfähigkeit bis jetzt noch nicht untersucht worden. Nach unseren Versuchen verhält sie sich der vorherigen, von der sie durch die Stellung eines der Halogenatome differirt, durchaus analog.

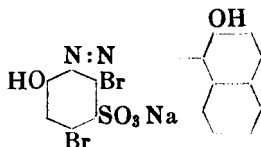
Man erhält sie sehr leicht, indem man ein Mol.-Gew. metanilsaures Natrium in Wasser löst, die Säure mit Salzsäure ausfällt und in diese Aufschlammung 6 Atomgew. Brom, in Bromkalium oder Eisessig gelöst, langsam und unter fortwährendem Rühren eintropfen lässt. Die gebromte Säure ist fast völlig abgeschieden; die kleinen, in der Mutterlauge enthaltenen Antheile kann man eventuell noch in Form des schwer löslichen Kaliumsalzes gewinnen.

Die Diazoverbindung wird in der gleichen Weise wie beim Trichlorderivat dargestellt. Der  $\beta$ -Naphtholfarbstoff, aus Alkohol krystallisirt, bildet feuerrothe, zu Büscheln vereinigte Nadeln, welche Wolle orange färben. Die Nuance ist derjenigen aus dem Trichlorderivat und auch aus der unsubstituirten Metanilsäure sehr ähnlich. Die Färbungen sind nicht alkaliempfindlich. Lösung in concentrirter Schwefelsäure carminroth. Die Formel  $C_8HBr_3(SO_3Na) \cdot N:N \cdot C_{10}H_6 \cdot OH$  findet durch folgende Analysen Bestätigung:

Ber. Na 3.92, N 4.77, Br 40.88, S 5.45.

Gef. » 4.39, » 4.88, » 40.91, » 5.53.

Das aus der Diazoverbindung durch Einwirkung von Bicarbonat erhaltene Phenolderivat wurde nicht näher untersucht, sondern direct mit  $\beta$ -Naphthol gekuppelt. Die Reinigung des Farbstoffes wurde genau wie bei dem Chlorderivat ausgeführt. Die Analyse zeigte, dass 1 Mol. Brom durch Hydroxyl ersetzt ist, und auch alle Eigenschaften des Farbstoffes stimmen auf ein *o*-Amidophenolderivat. Nach Analogie mit dem Chlorderivat ist es wahrscheinlich, dass das Brom in 6 durch Hydroxyl ersetzt ist, entsprechend der Formel

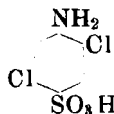


<sup>1)</sup> Berndsen, Ann. d. Chem. 177, 86.

Glänzende, braune Nadelchen, in Wasser mit violettrother Farbe löslich, die durch Alkali in Violett verwandelt wird, unter Bildung des Dinatriumsalzes. Lösung in concentrirter Schwefelsäure blauviolett. Auf Wolle erhält man rothe, alkaliunechte Färbungen, die durch Chromiren dunkelviolett und alkaliecht werden.

Ber. Na 4.39, N 5.34, Br 30.53, S 6.10.  
Gef. » 4.80, » 5.31, » 30.55, » 6.21.

Derivate der 2,5-Dichlor-anilin-4-sulfosäure,



Diese bisher in der Literatur noch nicht beschriebene Säure ist von Noelting und Kopp (vergl. deren Arbeit diese Berichte 38, 3513 [1905]) näher untersucht worden. Das aus derselben in bekannter Weise dargestellte Diazoanhydrid bildet weisse, glänzende Krystalle, die recht beständig sind und ohne Zersetzung aufbewahrt werden können.

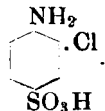
$C_6H_2Cl_2 \left\langle \begin{array}{c} N_2 \\ SO_3 \end{array} \right\rangle$ . Ber. N 11.06. Gef. N 10.96.

Der mit  $\beta$ -Naphthol erhaltene Azofarbstoff krystallisirt aus Eisessig in hübschen, rothen Nadeln. In Nuance und Eigenschaften ist er dem Orange II, dem analogen Derivate der Sulfanilsäure, sehr ähnlich.

$C_8H_2Cl_2(SO_3Na).N:N.C_{10}H_6.OH$ . Ber. N 6.68. Gef. N 6.43.

Behandelt man das Diazoanhydrid mit Natriumbicarbonat und kuppelt hierauf mit  $\beta$ -Naphthol, so erhält man einen rothen Farbstoff von den charakteristischen Eigenschaften der *o*-Oxyazokörper, der durch Chromiren dunkelviolett wird. Die Reaction verläuft aber weniger glatt als in den früheren Fällen; anscheinend wird das Diazoniumanhydrid nur theilweise in das Phenol übergeführt, z. Th. dagegen anderweitig zersetzt. In einer Bicarbonatlösung, die bis zum Verschwinden der Kuppelungsfähigkeit stehen geblieben war, fanden wir nur 40 pCt. der einem Atom entsprechenden Chlormenge.

Derivate der *o*-Chloranilin-*p*-sulfosäure,



Man erhält diese Säure leicht durch Erhitzen des sauren *o*-Chloranilinsulfates während einiger Stunden auf 160° im luftverdünnten Raume bei 20–30 mm Druck. Sie ist in Wasser ziemlich schwer löslich und bildet ein in Nadeln schön krystallisirendes Natriumsalz,

welches an der Luft verwittert. Das durch Abpressen getrocknete Salz enthielt 4 Mol. Krystallwasser.

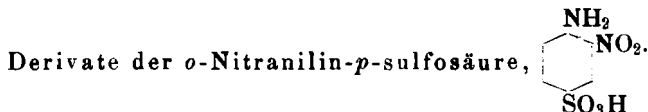
Ber. H<sub>2</sub>O 23.89, N 4.65.

Gef. » 23.88, » 4.77.

Die mit dem wasserfreien Salze ausgeführten Chlor- und Schwefel-Bestimmungen ergaben Cl 15.58, S 14.21, ber. 15.47 bezw. 13.94 pCt. Es war a priori wahrscheinlich, dass die Sulfogruppe in *p*-Stellung zur Amidogruppe treten würde. Bestätigt wurde diese Annahme durch die Thatsache, dass durch Einwirkung von Brom Dibromchloranilin entstand. Der Schmelzpunkt desselben wird von Fittig und Buchner<sup>1)</sup> zu 93.5° angegeben; wir fanden 103°, ebenso wie auch bei einem aus *o*-Chloranilin zum Vergleich dargestellten Präparate.

Der  $\beta$ -Naphtholfarbstoff ist dem Orange II des Handels sehr ähnlich. Versetzt man das Diazoniumanhydrid mit Natriumbicarbonat und kuppelt nach einiger Zeit mit  $\beta$ -Naphthol, so erhält man einen Farbstoff, der unschön orange färbt, sich durch Chromiren wenig verändert und nicht die Eigenschaften eines *o*-Amidophenolderivates zeigt. Immerhin wird bei der Bicarbonatbehandlung doch Halogen abgespalten. Wir fanden ungefähr ein Viertel von der einem Atom Chlor entsprechenden Menge.

Während eine Sulfogruppe also nicht im Stande ist, ein zur Diazogruppe in Ortho stehendes Halogen glatt durch Hydroxyl ersetzbar zu machen, genügt sie, um eine Nitrogruppe zum Austausch zu befähigen, wie aus den folgenden Versuchen hervorgeht.



Das Diazoniumanhydrid, schon von Nietzki und Lerch (diese Berichte 21, 3221 [1888]) beschrieben, kuppelt glatt.

Der  $\beta$ -Naphtholfarbstoff krystallisirt aus Wasser in schönen rothen Nadeln, die 1 Mol. Krystallwasser enthalten.

C<sub>8</sub>H<sub>3</sub>(SO<sub>3</sub>Na)(NO<sub>2</sub>)N:N.C<sub>10</sub>H<sub>6</sub>.OH + H<sub>2</sub>O. Ber. H<sub>2</sub>O 4.36, N 10.17,

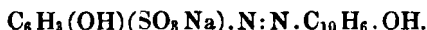
Gef. » 4.48, » 10.27, 10.0.

Er färbt Wolle in rötheren Tönen als Orange II und ist nicht alkaliempfindlich.

Trägt man 1 Mol.-Gew. des Diazoanhydrids in eine Lösung von 2½ Mol.-Gew. Bicarbonat ein, so entwickelt sich Kohlensäure, und die Flüssigkeit färbt sich braun unter Bildung des diazophenol-

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 188, 22. Das von Fittig und Buchner verwandte *o*-Chloranilin war wahrscheinlich noch nicht ganz rein.

sulfosauren Salzes; man kann ohne Gefahr bis auf ca. 40° erwärmen. Beim Eingiessen dieser Lösung in 1 Mol. Natriumnaphtholat erhält man eine blauviolette Lösung, aus welcher der Azofarbstoff durch Kochsalz ausgesalzen wird. Aus Alkohol unter Zusatz von etwas Salzsäure gewinnt man das Mononatriumsalz in Form von glänzenden, schwärzlichen Nadeln, deren Lösung in conc. Schwefelsäure sehr blauviolett ist. Die Analyse stimmt auf die Formel



Ber. N 7.65, S 8.74.

Gef. » 7.39, » 8.92.

Es ist also die Nitro- und nicht die Sulfo-Gruppe durch Hydroxyl ersetzt worden.

Auf Wolle färbt die Verbindung ein lebhaftes Roth, welches alkaliempfindlich ist und durch Chromiren in ein echtes Dunkelviolett übergeht.

Mülhausen i./E., Chemieschule.

15. E. Bonifazi, St. v. Kostanecki und J. Tambor:  
Synthese des 2.2'.4'-Trioxy-flavonols.

(Eingegangen am 21. December 1905.)

Während bei den Oxy-flavonen nur diejenigen gebeizte Baumwolle anfärben, welche zwei Hydroxylgruppen in der *o*-Stellung enthalten, sind die Oxy-flavonole wegen der Anwesenheit der tinctogenen Gruppe  $\begin{matrix} \text{C}:\text{O} \\ | \\ \text{C}\cdot\text{OH} \end{matrix}$  sämtlich im Stande, Färbungen auf metallischen Beizen zu erzeugen.

Die Atomgruppierung  $\begin{matrix} \text{C}:\text{O} \\ | \\ \text{C}\cdot\text{OH} \end{matrix}$  ist, wie die Färbeversuche mit dem Flavonol selbst, sowie mit zahlreichen Methoxy-flavonolen gezeigt haben, an sich eine schwache tinctogene Gruppe, wird aber bei Anwesenheit von freien Hydroxylen immer kräftiger, sodass wir mit mehreren Monoxy-flavonolen, sowie mit Dioxy- und Trioxy-Flavonolen (auch ohne *o*-ständige Hydroxyle), schöne, gelbe Färbungen auf Thonerdebeize erhalten haben.