

**480. R. Baumert: Ueber Azofarbstoffe aus der Pyridinreihe.**

[Aus dem landw.-techn. Institut der Universität Breslau.]

(Eingegangen am 15. August 1906.)

Azofarbstoffe, in denen der Pyridinring enthalten ist, sind bis jetzt nicht bekannt. Durch Diazotiren von *p*-Amido- $\gamma$ -Stilbazol und *p*-Amido- $\alpha$ -Stilbazol und Kuppeln mit Phenolen und Aminen gelang es mir, solche zu erhalten. Von anderen Farbstoffklassen enthalten die Chinolin- und Acridin-Farbstoffe den Pyridinring, welcher hier ohne Zweifel als chromophore Gruppe fungirt. Wie bei allen Chromophoren wird hier durch den Eintritt der auxochromen Gruppe  $\text{NH}_2$  zunächst die gelbe Farbe erzeugt. Auch die *p*-Amido-Stilbazole erweisen sich als schwache, gelbe Farbstoffe. Wie vorausszusehen war, verdunkelte der Eintritt des als Chromophor wirkenden Pyridinringes in den entsprechenden Benzolazofarbstoff die Nuance desselben wesentlich. Bei den sich vom  $\alpha$ - und  $\gamma$ -Stilbazol ableitenden Farbstoffen waren die ersteren im allgemeinen etwas dunkler gefärbt.

Das *p*-Nitro- $\alpha$ -Stilbazol ist bereits von Feist<sup>1)</sup> dargestellt worden; es gelang mir, dasselbe zur entsprechenden Amidoverbindung zu reduciren. Auch das *p*-Nitro- $\gamma$ -Stilbazol konnte ich darstellen und in die Amidoverbindung überführen.

**Condensation von  $\gamma$ -Picolin mit *p*-Nitrobenzaldehyd.  
*p*-Nitro- $\gamma$ -Stilbazol.**

5 g  $\gamma$ -Picolin, nach der Methode von Prof. Ahrens aus rohem  $\beta$ -Picolin gewonnen, wurden mit 5 g *p*-Nitrobenzaldehyd und etwa 4 g frisch geschmolzenem Chlorzink 9 Stunden lang im Bombenrohr auf 150–160° erhitzt. Das Reactionsproduct wurde in heisser, verdünnter Salzsäure gelöst. Aus dieser Lösung schied sich beim Erkalten ein Salz ab, welches gesammelt wurde. Aus der Mutterlauge wurde durch Kalilauge und Destilliren mit Wasserdampf das nicht in Reaction getretene  $\gamma$ -Picolin wiedergewonnen. Das erhaltene salzsaure Salz wurde durch Kochen mit Kalilauge zerlegt. Nach dem Erkalten wurde das in braunen Krusten ausgeschiedene, unreine *p*-Nitro- $\gamma$ -Stilbazol gesammelt. Durch zweimaliges Umkrystallisiren desselben aus verdünntem Alkohol erhielt ich das reine Präparat in feinen, gelben Nadeln, die den Schmelzpunkt 118–119° zeigten. Die Ausbeute betrug gegen 5 g.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 34, 464 [1901].

$C_{13}H_{10}N_2O_2$ . Ber. C 68.97, H 4.46.  
Gef. » 68.99, • 4.87.

Die Base ist in Wasser nahezu unlöslich, leichter löslich in Aether, leicht löslich in Alkohol, Benzol und Chloroform. Mit Säuren bildet sie Salze, mit den Salzen der Schwermetalle Doppelsalze. Sie lässt sich im Vacuum unzersetzt destilliren.

Das salzsaure Salz,  $C_{13}H_{10}N_2O_2.HCl$ , durch Krystallisation aus alkoholischer Salzsäure gewonnen, schmilzt bei 257—258°.

Ber. Cl 13.5. Gef. Cl 13.3.

Das Platindoppelsalz,  $C_{26}H_{22}N_4O_4PtCl_6$ , erhalten durch Platinchlorid aus der salzsauren Lösung des Stilbazols.

Ber. Pt 22.60. Gef. Pt 22.65.

Das Golddoppelsalz,  $C_{13}H_{11}N_2O_2AuCl_4$ , wird wie das Platinsalz mit Hilfe von Goldchlorid erhalten.

Ber. Au 34.83. Gef. Au 34.60.

#### *p*-Amido- $\alpha$ -Stilbazol.

5 g *p*-Nitro- $\alpha$ -Stilbazol<sup>1)</sup> wurden mit 8 g granulirtem Zinn bis zur Lösung des Zinns gekocht. Das beim Erkalten ausgeschiedene Zinddoppelsalz des *p*-Amido- $\alpha$ -Stilbazols wurde gesammelt, in Wasser gelöst und die Lösung mit Schwefelwasserstoff gesättigt. Nach dem Abfiltriren des Schwefelzinns und dem Verjagen des Schwefelwasserstoffs wurde aus der Lösung die Base mit Kalilauge abgeschieden. Nach dem Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol bildete dieselbe kleine, hellgelbe Nadeln vom Schmp. 138—139°.

$C_{13}H_{12}N_2$ . Ber. C 79.51, H 6.18.

Gef. » 79.50, » 6.22.

Die Base ist in Wasser unlöslich, leicht löslich in Alkohol, Aether und Chloroform.

Das Zinddoppelsalz,  $C_{13}H_{14}N_2Cl_2 + 2 SnCl_2$ , durch Umkrystallisiren des Zwischenproductes bei der Bereitung der Base gewonnen, schmilzt bei 198—199°.

Ber. Sn 36.58. Gef. Sn 36.1.

Das Platindoppelsalz,  $C_{13}H_{14}N_2PtCl_6$ , aus der salzsauren Lösung der Base mit Platinchlorid erhalten, bildet gelbe Nadeln.

Ber. Pt 32.16. Gef. Pt 32.22.

#### Di- $\alpha$ -Stilbazyl-Thioharnstoff.

3 g *p*-Amido- $\alpha$ -Stilbazol wurden in Alkohol gelöst, 2 ccm Schwefelkohlenstoff und etwa 2 g Aetzkali hinzugefügt und das Gemisch 12 Stunden lang bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Der erhal-

<sup>1)</sup> Diese Berichte 34, 464 [1901].

tene, aus verdünntem Alkohol umkrystallisirte Körper schmolz bei 180—181°.

$C_{27}H_{22}N_4S$ . Ber. C 74.57, H 5.10.

Gef. » 74.09, » 5.60.

Das Platindoppelsalz,  $C_{27}H_{22}N_4S(H_2PtCl_6)_2$ , erhält man in gelben Flocken auf Zusatz von Platinchlorid zur salzsauren Lösung des Harnstoffs.

Ber. Pt 31.07. Gef. Pt 31.26.

#### $\alpha$ -Stilbazyl-Essigsäureamid.

3 g *p*-Amido- $\alpha$ -Stilbazol wurden in 10 g Wasser und 10 g Essigsäureanhydrid gelöst und nach einigem Stehen mit Natronlauge alkalisch gemacht. Der darauf ausgeschiedene Körper wurde durch Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol in feinen Nadeln erhalten. Schmp. 170—171°.

$C_{15}H_{14}N_2O$ . Ber. C 75.57, H 5.92.

Gef. » 75.64, » 6.12.

#### *p*-Amido- $\gamma$ -Stilbazol.

Wurde in derselben Weise wie die entsprechende  $\alpha$ -Verbindung aus *p*-Nitro- $\gamma$ -Stilbazol erhalten. Schmp. 138—139°.

$C_{13}H_{12}N_2$ . Ber. C 79.51, H 6.18.

Gef. » 79.68, » 5.58.

Die Base ist in Wasser nahezu unlöslich, leicht löslich in Alkohol, Aether und Chloroform.

Das salzsaure Salz,  $C_{13}H_{12}N_2(HCl)_2$ , durch Krystallisation aus alkoholischer Salzsäure erhalten, schmilzt unter Schwärzung bei 257—258°.

Ber. Cl 26.35. Gef. Cl 26.09.

Das Zinndoppelsalz,  $C_{13}H_{14}N_2Cl_2 + 2 SnCl_2$ , in derselben Weise wie die entsprechende  $\alpha$ -Verbindung dargestellt, zeigt den Schmp. 198—199°.

Ber. Sn 36.58. Gef. Sn 36.35.

Das Platindoppelsalz,  $C_{13}H_{14}N_2 \cdot H_2PtCl_6$ , auf die gewöhnliche Weise erhalten. Schmelzpunkt über 300°.

Ber. Pt 32.16. Gef. Pt 32.38.

#### Di- $\gamma$ -Stilbazyl-Thioharnstoff.

Derselbe wurde in derselben Weise wie die entsprechende  $\alpha$ -Verbindung gewonnen. Schmp. 195—196°.

$C_{27}H_{22}N_4S$ . Ber. C 74.57, H 5.10.

Gef. » 74.27, » 5.48.

Das Platindoppelsalz wurde in der üblichen Weise dargestellt. Schmelzpunkt über 300°.

Ber. Pt 31.07. Gef. Pt 31.17.

Azofarbstoffe aus *p*-Amido- $\alpha$ -Stilbazol und  
*p*-Amido- $\gamma$ -Stilbazol.

Die Darstellung dieser Körper erfolgte durch Diazotiren des entsprechenden Amido-Stilbazols und Kuppelung mit geeigneten Stoffen. Ausser den unten angeführten Farbstoffen wurden noch Versuche angestellt mit:  $\beta$ -Naphtholdisulfosäure G, Salicylsäure, Dimethylanilin, Sulfanilsäure. Auch der umgekehrte Weg, die Amido-Stilbazole mit diazotirter Sulfanilsäure zu kuppeln, wurde versucht. Alle diese Versuche ergaben positive Resultate; doch zeichneten sich die erhaltenen Farbstoffe sämmtliche durch grosse Unlöslichkeit und schlechte Krystallisationsfähigkeit aus, sodass es nicht gelang, sie analysenrein zu bekommen. Sie wären am besten als Farbstoffe zu verwerthen, die man auf der Faser entwickelt. Die erhaltenen Farbstoffe sind durch den Pyridinring befähigt, mit Säuren Salze zu bilden; diese basische Eigenschaft behalten sie auch, wenn sie Phenolgruppen enthalten. Sie zeigen eine dunklere Nuance als die mit denselben Kuppelungscomponenten aus Diazobenzol bereiteten Farbstoffe. Färbversuche wurden mit Seide, Wolle, gewöhnlicher und mit Tannin und Brechweinstein behandelter Baumwolle angestellt.

Diazotirung der *p*-Amido-Stilbazol-Chlorhydrate.

1.7 g des Zinndoppelsalzes des *p*-Amido- $\alpha$ -Stilbazols bezw. *p*-Amido- $\gamma$ -Stilbazols wurden in 50 g Wasser gelöst und die Lösung mit Schwefelwasserstoff gesättigt. Aus der nach dem Abfiltriren des Zinnsulfürs erhaltenen Lösung wurde der Schwefelwasserstoff verjagt und die kalte Lösung allmählich mit 2 g 10-proc. Natriumnitritlösung vermischt. Ein Zusatz von Salzsäure erübrigte sich, da durch die Zersetzung mit Schwefelwasserstoff gerade die nöthige Menge freie Salzsäure entstand. Die so erhaltene Diazolösung diente zur Darstellung der nachfolgenden Azofarbstoffe.

Salzsaures Salz des  $\alpha$ -Stilbazol-*p*-azo- $\beta$ -naphthols.

0.4 g  $\beta$ -Naphthol wurden in Natronlauge gelöst und zu dieser Lösung die nach vorstehender Vorschrift bereitete  $\alpha$ -Diazolösung hinzugegeben. Nach einigem Stehen wurde mit Salzsäure angesäuert, der sich abscheidende Farbstoff gesammelt, mit Wasser ausgewaschen und getrocknet. Durch Umkrystallisiren aus heissem, 90-procentigem Alkohol gereinigt, bildet er rothbraune Blättchen vom Schmp. 252—253°

$C_{23}H_{18}N_3OCl$ . Ber. C 71.19, H 4.65.

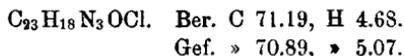
Gef.  $\bullet$  71.25,  $\bullet$  4.99.

Der Farbstoff ist in heissem Wasser nur wenig löslich, leichter löslich in verdünntem und reinem Alkohol. Seine Lösung färbt Seide,

Wolle, gewöhnliche und gebeizte Baumwolle roth. Wie das Benzol-azo- $\beta$ -naphthol zeigt er keinen Phenolcharakter, insofern er in Alkalien unlöslich ist.

Salzsaures Salz des  $\gamma$ -Stilbazol-*p*-azo- $\beta$ -naphthols.

Wurde in der gleichen Weise bereitet wie der vorstehende Körper, mit Benutzung von  $\gamma$ -Diazolösung. Er zeigt im wesentlichen dieselben Eigenschaften, nur ist die durch ihn hervorgerufene Färbung etwas dunkler. Schmp. 257—258<sup>o</sup>.



Salzsaures Salz des  $\alpha$ -Stilbazol-*p*-azo-resorcins.

0.3 g Resorcin wurden in Natronlauge gelöst und langsam  $\alpha$ -Diazolösung hinzugegeben, mit Salzsäure angesäuert, der entstandene Farbstoff abfiltrirt und aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt. Er bildete ein braunes Pulver.



Der Farbstoff ist in heissem Wasser nur wenig löslich, leichter löslich in verdünntem und reinem Alkohol mit gelbbrauner Farbe. In Natronlauge löst er sich mit rother Farbe, zeigt demnach Phenolcharakter. Seine Lösung färbt Seide und Baumwolle gelbbraun, Wolle und gebeizte Baumwolle kaffeebraun.

Salzsaures Salz des  $\gamma$ -Stilbazol-*p*-azo-resorcins.

Wurde in der gleichen Weise wie der vorstehende Körper mit Benutzung von  $\gamma$ -Diazolösung bereitet und zeigte ähnliche Eigenschaften. Die durch ihn hervorgerufene Färbung war etwas röthlicher, als die der entsprechenden  $\alpha$ -Verbindung.



Natriumsalz

der  $\alpha$ -Stilbazol-*p*-azo- $\beta$ -naphthol-monosulfosäure.

0.6 g  $\beta$ -Naphtholmonosulfosäure, sogenannte Schäffer'sche oder  $\beta$ -Säure, wurden in überschüssiger Natronlauge gelöst und  $\alpha$ -Diazolösung langsam hinzugegeben. Der in rothen Flocken ausgeschiedene Farbstoff wurde abfiltrirt, mit Wasser gewaschen und in einer grossen Menge 90-procentigem, heissem Alkohol gelöst. Beim Eindampfen dieser Lösung erhielt man den Körper in grünen, metallisch glänzenden Blättchen.



Der Farbstoff löst sich nur wenig in kochendem Wasser, leichter löslich ist er in verdünntem und reinem Alkohol. Seine Lösung färbt Seide, Wolle, sowie gewöhnliche und gebeizte Baumwolle hellroth.

#### Natriumsalz

der  $\gamma$ -Stilbazol-*p*-azo- $\beta$ -naphthol-monosulfosäure.

Wurde in der gleichen Weise bereitet wie der vorstehende Körper, mit Benutzung von  $\gamma$ -Diazolösung und zeigte im wesentlichen dieselben Eigenschaften.

$C_{23}H_{16}N_3SO_4Na$ . Ber. Na 5.1. Gef. Na 4.7.

#### Di-Natriumsalz

der  $\alpha$ -Stilbazol-*p*-azo- $\beta$ -naphthol-disulfosäure.

0.8 g  $\beta$ -Naphtholdisulfosäure, sogenannte R-Säure, wurden in Natronlauge gelöst und langsam  $\alpha$ -Diazolösung hinzugegeben; nach einigem Stehen wurde eine genügende Menge Kochsalz zugefügt, der sich ausscheidende Farbstoff abfiltrirt, abgesaugt und getrocknet. Nach zweimaligem Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol bildete der Farbstoff braunrothe, grünschillernde Blättchen.

$C_{23}H_{15}N_3S_2O_7Na_2$ . Ber. Na 8.3. Gef. Na 8.2.

Der Farbstoff löst sich in Wasser mit violetter Farbe. In Alkohol ist er nur sehr wenig löslich. Seine Lösung färbt Seide, Wolle, gewöhnliche Baumwolle roth mit einem Stich ins Bläuliche, gebeizte Baumwolle violett.

#### Di-Natriumsalz

der  $\gamma$ -Stilbazol-*p*-azo- $\beta$ -naphthol-disulfosäure.

Wurde wie der vorstehende Körper mit Benutzung von  $\gamma$ -Diazolösung bereitet. Er wurde aus Wasser umkrystallisirt und zeigte dieselben Eigenschaften, wie die entsprechende  $\alpha$ -Verbindung; nur die auf gebeizter Baumwolle hervorgerufene Färbung war mehr roth als violett.

$C_{23}H_{15}N_3S_2O_7Na_2$ . Ber. Na 8.3. Gef. Na 8.47.