

**Einwirkung von Kaliumsulfid und Kaliumcyanid
auf Isoamylnitrat.**

Erwärmt man eine Mischung von 7 g Isoamylnitrat und 100 ccm $\frac{1}{2}$ -n. alkoholischer Kaliumsulfidlösung mit einer alkoholisch-wässrigen Lösung von 4 g Kaliumcyanid, so verläuft die Reaktion wie bei Äthylnitrat. Die zuerst entstandene tiefgelbe Lösung entfärbt sich wieder, mit viel Wasser scheidet sich Amylalkohol ab, sonst bleibt die Lösung klar und farblos, mit Salzsäure und Eisenchlorid tritt Tiefblutrotfärbung ein. Außerdem ist auch noch Nitrit nachweisbar.

Über den quantitativen Verlauf der Reaktion zwischen Arsenit und Salpetersäureestern werde ich an anderer Stelle eingehender berichten.

354. W. Scharwin und Kaljanov: Über die Eintrittsstelle der Diazogruppe bei der Bildung der Azofarbstoffe.

(Eingegangen am 5. Juni 1908.)

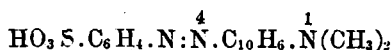
Der allgemeinen Regel nach tritt die Diazogruppe bei der Kombination der Diazoverbindungen mit Aminen und Phenolen gewöhnlich in die *p*-Stellung oder, sobald diese besetzt ist, in die *o*-Stellung zum künftigen Auxochrom. In der Naphthalinreihe vertritt die Diazogruppe manchmal auch bei unbesetzter *p*-Stelle den orthoständigen Wasserstoff. Das geschieht nämlich, wenn in nächster Nachbarschaft zur freien *p*-Stelle (also in *o*- oder *peri*-Stellung) eine Sulfogruppe steht¹⁾.

Diese allgemeine Regel ist aber, wie die unten beschriebenen Versuche zeigen, nicht immer gültig. In der Benzol-, sowie in der Naphthalinreihe tritt die Diazogruppe manchmal auch bei besetzter *p*-Stelle doch nicht in die freie *o*-Stellung. Das hängt vom Charakter des Auxochroms ab. Ist dasselbe z. B. eine dialkylierte Amidogruppe, so sucht die reagierende Diazogruppe den orthoständigen Platz meistens gar nicht auf. Entweder bleibt in solchen Fällen die Reaktion aus, und der erwartete Farbstoff bildet sich nicht, oder es wird die in der *p*-Stellung befindliche Gruppe durch die neu eintretende Diazogruppe verdrängt. Die von uns beobachteten Fälle erster Art werden wir unter 1., dieselben der zweiten Art unter 2. beschreiben.

¹⁾ Nietzki, Chemie der organ. Farbstoffe. 6. Aufl. [1906], S. 36. — Georgievics, Lehrbuch der Farbenchemie. 3. Aufl. [1907], S. 52.

1. Als erste diazotierbare Komponente haben wir die Sulfanilsäure verwendet. Die aus ihr in üblicher Weise dargestellte Diazobenzolsulfosäure wurde dann mit den folgenden eine Dimethylamido-Gruppe enthaltenden Verbindungen kombiniert: Dimethyl-*p*-toluidin, Dimethyl-*p*-bromanilin¹⁾, Dimethyl-sulfanilsäure²⁾, Dimethyl-*p*-amido-diphenylmethan³⁾, Tetramethyl-benzidin⁴⁾, Dimethyl- β -naphthylamin⁵⁾. Alle diese Verbindungen besitzen keine freien *p*-Stellen zur methylierten Amidogruppe. Die Diazogruppe sollte also im Falle der Kombination in die *o*-Stellung zur Dimethylamidogruppe treten. Das geschieht nicht, und es bildet sich dabei überhaupt kein Farbstoff.

Um einen erwarteten Gegensatz im Verhalten des keinen freien *p*-Wasserstoff enthaltenden Dimethyl- β -naphthylamins gegenüber dem α -Isomeren deutlich zu beobachten, haben wir auch Dimethyl- α -naphthylamin⁶⁾ dargestellt und in genau derselben Weise mit Diazobenzolsulfosäure kombiniert. In diesem Falle bekommt man sofort einen Farbstoff, der seinem Aussehen nach dem Helianthin äußerst ähnlich ist und augenscheinlich die Formel



besitzt. Da der Farbstoff noch nicht dargestellt zu sein scheint, haben wir seine Analyse ausgeführt.

0.2503 g Sbst.: 23.5 ccm N (18.5°, 765 mm).

$\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{N}_3\text{O}_3\text{SNa}$. Ber. N 11.16. Gef. N 10.89.

Das Natriumsalz stellt goldgelbe, in Wasser sehr gut lösliche Blättchen dar. Beim Ansäuern seiner Lösung scheidet sich die freie Sulfosäure ab, die aus heißem Wasser in Gestalt violetter, stablglänzender Nadeln krystallisiert. Der Farbstoff färbt Seide und Wolle, die letztere sehr echt in den Nuancen von rotbraun bis orange; auf tannierter Baumwolle entsteht auch eine violette, aber seifenunechte Färbung.

¹⁾ Aus Dimethylanilin dargestellt. A. Weber, diese Berichte **8**, 715 [1875].

²⁾ Aus Dimethyl-*p*-bromanilin dargestellt. W. Michler und Wald, diese Berichte **14**, 2177 [1881].

³⁾ Aus Dimethylanilin und Benzylchlorid dargestellt. W. Michler und A. Gredmann, diese Berichte **10**, 2078 [1877].

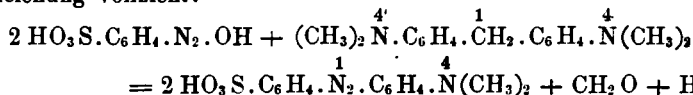
⁴⁾ Aus Dimethylanilin dargestellt. F. Ullmann und P. Dieterle, diese Berichte **37**, 29 [1904].

⁵⁾ Aus Naphthylamin, Methylalkohol und Salzsäure dargestellt. Hantzsch, diese Berichte **13**, 1348 [1880].

⁶⁾ Hantzsch, diese Berichte **13**, 1348 [1880].

2. Diazobenzolsulfosäure und Tetramethyl-*p,p*-diamido-diphenylmethan.

2 Mole in üblicher Weise diazotierter Sulfanilsäure läßt man auf 1 Mol der oben genannten, in Salzsäure gelösten Base einwirken. Nach der Neutralisation fällt ein gelber, krystallinischer Farbstoff aus, der nach späterer Untersuchung sich als reines Helianthin erwies. Die Tatsache war schon früher bekannt¹⁾; wir haben aber die Reaktion näher untersucht und gefunden, daß sie sich nach der folgenden Gleichung vollzieht:



Nach dem Abdestillieren des Reaktionsgemisches mit Wasserdampf bekommt man wirklich im Destillat eine Lösung, die intensiv nach Formaldehyd riecht und die übrigen charakteristischen Merkmale dieser Substanz zeigt. Die Kombination ist niemals vollständig, und das gebildete Helianthin bleibt deswegen mit etwas unveränderter Base verunreinigt. Diese ist aber leicht durch Auswaschen mit Äther zu entfernen. Das so dargestellte Helianthin haben wir analysiert und einer reduzierenden Spaltung unterworfen. Es erwies sich als rein.

0.2984 g Sbst.: 33.5 ccm N (19°, 758.5 mm). — 0.4057 g Sbst.: 45.1 ccm N (18.5°, 758 mm).

$\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{N}_3\text{O}_3\text{SNa}$. Ber. N 12.87. Gef. N 12.86, 12.78.

In diesem Falle vollzieht sich die Kombination ungeachtet der freien *o*-Stelle in *p*-Stellung zur Dimethylamidogruppe unter Verdrängung der dort stehenden Methylengruppe. Das Gleiche geschieht auch beim Einwirken anderer Diazoverbindungen auf Tetramethyldiamido-diphenylmethan. Bei der Anwendung des *p*-Nitro-diazobenzols haben wir z. B. einen Farbstoff von Bordeaux-Nuance bekommen, der aus heißem Alkohol in Nadeln krystallisiert und seinen Eigenschaften, sowie der Analyse und reduzierenden Spaltung nach mit dem aus diazotiertem *p*-Nitranilin und Dimethylanilin sich bildenden²⁾ identisch ist.

Diazobenzolsulfosäure und Dimethyl-*p*-amido-benzoessäure.

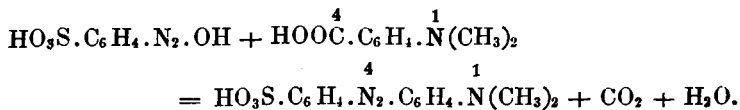
Diazobenzolsulfosäure reagiert mit der Dimethyl-*p*-amidobenzoessäure³⁾ in alkalischer Lösung unter Bildung eines gelben, krystalli-

¹⁾ J. Pinnow, diese Berichte **27**, 3167 [1894].

²⁾ E. Noelting, diese Berichte **20**, 2994 [1887]. — E. Bamberger, *ibid.* **28**, 842 [1895].

³⁾ Aus Michlerschem Keton dargestellt. E. Bischoff, diese Berichte **22**, 341 [1889].

nischen Farbstoffs. Der Farbstoff wurde abfiltriert, aus Wasser umkrystallisiert und erwies sich nach der Untersuchung als reines Helianthin. In diesem Falle wird also die *p*-ständige Carboxylgruppe eliminiert, und die Reaktion verläuft nach der Gleichung:



Eine ähnliche Verdrängung haben schon früher Limpricht und Fitze bei Einwirkung von Diazoverbindungen auf die *p*-Oxybenzoesäure beobachtet¹⁾. Dabei bildet sich aber, wie die jüngst ausgeführten Untersuchungen von Grandmougin und Freimann²⁾ zeigen, auch die Benzol-azo-*p*-oxybenzoesäure. Der Prozeß verläuft also teilweise normal, und der Eintritt der Diazogruppe findet in *o*-Stellung zum Hydroxyl statt. In dem von uns untersuchten Beispiele haben wir keine anderen Produkte als Helianthin beobachtet.

0.2004 g Sbst.: 22.7 ccm N (20°, 763 mm).

$\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{N}_4\text{O}_3\text{SNa}$. Ber. N 12.87. Gef. N 13.01.

Durch die Versuche über die Verdrängung der Diazogruppe in Azofarbstoffen³⁾ angeregt, haben wir auch die Einwirkung des *p*-Nitrodiazobenzols auf Helianthin erprobt in der Erwartung, daß die in den oben beschriebenen Fällen beobachtete Abneigung der Diazogruppe gegen die *o*-Stellung zur Dimethylamidogruppe auch in diesem Falle zur Verdrängung der in *p*-Stellung befindlichen Gruppe führen wird. Die Reaktion blieb aber aus.

Die beschriebenen Tatsachen können leicht zu den Beispielen der sogenannten »sterischen Hinderung« gerechnet werden. Daß eine Diazogruppe bei ihrem Eintritt in einen Benzol- oder Naphthalinkern durch die nebenstehenden substituierenden Gruppen beeinflusst wird, folgt schon aus dem Vorzug, den dieselbe der *p*-Stelle gegenüber der *o*-Stellung zum Auxochrom erweist. »Es ist auch gar keinem Zweifel unterworfen, daß in der Tat die Azogruppe einen gewissen Widerwillen vor allzu enger Zusammenstellung mit den genannten bestimmenden Seitenketten besitzt«, haben E. Noelting und O. N. Witt schon im Jahre 1885 geschrieben⁴⁾.

Die schützende Wirkung, welche die benachbarten Sulfogruppen auf die freie *p*-Stelle zur Amido- oder Oxygruppe in der Naphthalinreihe ausüben, gehört auch zu den Erscheinungen derselben Ordnung.

¹⁾ Ann. d. Chem. **263**, 236 [1884]. ²⁾ Diese Berichte **40**, 3453 [1907].

³⁾ Noelting und Grandmougin, diese Berichte **24**, 1602 [1891]. — L. woff, *ibid.* **41**, 1096 [1908].

⁴⁾ Diese Berichte **17**, 77 [1884].

In solchem Sinne wirkt auch die Dimethylamidogruppe, und zwar viel kräftiger, als eine einfache Amido- oder Oxygruppe. Der Unterschied liegt natürlich im Grunde genommen nur in der Reaktionsgeschwindigkeit. Im ersten Falle ist sie aber so klein, daß sie praktisch gar nicht mehr in Betracht kommen kann.

Es ist uns nur ein Beispiel bekannt, wo eine Diazogruppe in die *o*-Stellung zur Dimethylamidogruppe tritt. Das geschieht nämlich, wenn dabei gleichzeitig auch die *p*-Stelle zum anderen Auxochrom eingenommen werden kann. So hat O. N. Witt durch die Kombination des Diazobenzols mit Tetramethyl-*m*-phenylendiamin das Tetramethyl-chrysoidin dargestellt¹⁾.

Wir selbst haben die Sulfosäure desselben Farbstoffs bei Einwirkung der Diazobenzolsulfosäure auf Tetramethyl-*m*-phenylendiamin²⁾ erhalten. Beim Vermischen der Lösung von 8.3 g in üblicher Weise diazotierter Sulfanilsäure mit 6.5 g des in Salzsäure gelösten Tetramethyl-*m*-phenylendiamins färbt sich die Flüssigkeit sofort dunkelrot und scheidet dann beim Stehen allmählich einen bordeauxfarbigen Niederschlag ab. Dieser Niederschlag besteht aus mikroskopischen Nadeln und stellt die freie Sulfosäure des Tetramethyl-chrysoidins dar.

0.1637 g Sbst.: 22.3 ccm N (20°, 760 mm). — 0.1754 g Sbst.: 23.3 ccm N (20.5°, 763 mm).

$C_{16}H_{20}O_3N_4S + H_2O$. Ber. N 15.3. Gef. N 15.4, 15.25.

Die freie Sulfosäure ist in Wasser sehr wenig löslich, doch läßt sie sich daraus umkrystallisieren. Ihre orangefarbigen Alkalisalze lösen sich dagegen äußerst leicht und lassen sich in Krystallen nur durch konzentrierte Lösungen der betreffenden Salze abscheiden.

Vor kurzem haben F. Sachs und E. Appenzeller noch einige Farbstoffe aus derselben Base und verschiedenen Diazoverbindungen darzustellen versucht. Die Farbstoffsalze waren meist verschmiert und nur eines ließ sich umkrystallisieren³⁾.

In diesem Falle wird also die hemmende Wirkung der *o*-ständigen Dimethylamidogruppe durch die Neigung der Diazogruppe, in die *p*-Stellung zum Auxochrom zu treten, paralysiert⁴⁾.

Laboratorium der Technischen Hochschule zu Moskau.

¹⁾ Diese Berichte 10, 657 [1877].

²⁾ Dargestellt aus *m*-Phenylendiamin, Methylalkohol und Salzsäure. Wurster und Morley, diese Berichte 12, 1814 [1879].

³⁾ Diese Berichte 41, 109 [1908].

⁴⁾ Zur letzten Kategorie der Erscheinungen gehört auch das von C. Bülow und Theodor Sproesser in dem letzthin erschienenen Heft dieser Berichte angeführte Beispiel der Kombination des Benzyl-äthyl-*m*-amido-phenols mit Diazoverbindungen. Diese Berichte 41, 1684 [1908].