

247. Maximilian P. Schmidt und Alfred Hagenböcker¹⁾:
Zur Kenntnis der Pseudoazimide. (I. Mitteilung.)

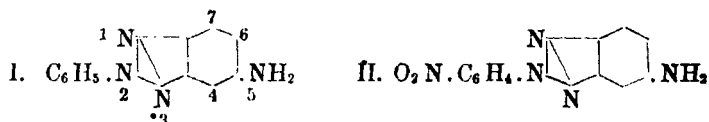
(Eingegangen am 21. Juli 1921.)

Theoretischer Teil.

o-Amino-azofarbstoffe gehen durch Oxydation in Pseudoazimide über²⁾. Die Bildung dieser eigenartigen Triazole erfolgt oft so leicht, daß sie schon als unerwünschte Nebenprodukte bei der Darstellung von Amino-azofarbstoffen entstehen³⁾.

Anders verhalten sich jedoch die Farbstoffe der Chrysoidin-Reihe, also Amino-azofarbstoffe, die außer der zur Azogruppe *ortho*-ständigen noch eine weitere Aminogruppe enthalten. Hier versagen die üblichen Methoden⁴⁾. Erst durch Anwendung der Kupferoxyd-ammoniak-salze als Oxydationsmittel gelang es dem einen von uns (Schmidt), glatt Amino-pseudoazimide zu erhalten⁵⁾.

So führte z. B. die Oxydation des Benzolazo-*m*-phenyldiamins zum 5-Amino-2-phenyl-1,3-benzotriazol⁶⁾ (I.), das



Willgerodt⁷⁾ neben einer Reihe substituierter Pseudoazimide auf anderem Wege schon erhalten hatte.

Weitere Oxydationsversuche mit Kupferoxyd-ammoniak an den Farbstoffen Benzol-*p*-sulfonsäure-azo-*m*-phenyldiamin und Benzolazo-*m*-toluylendiamin (Chrysoidin R) ergaben die entsprechend substituierten Pseudoazimide und deuteten auf eine weitgehende Anwendungsmöglichkeit des Kupferoxyd-ammoniaks in ähnlichen Fällen hin.

Diese einfachen Amino-pseudoazimide sind farblose, mit lebhafter Fluorescenz lösliche Körper, die diazotierbar sind. Auch fanden wir, daß sie mit Diazoverbindungen Azofarbstoffe geben.

¹⁾ Dissertation (Auszug), Frankfurt a. M. 1920.

²⁾ Meyer-Jacobson, *Org. Chemie* II, 3, S. 581 (Juni 1914).

³⁾ B. 21, 1638 [1888]; 27, 2870 [1894].

⁴⁾ D. R. P. 107498, *Fr. d. L.* 5, 635 [1897—1900]; D. R. P. 273443, *Fr. d. L.* 12, 424 [1916].

⁵⁾ Patentanm. K. 60493 IV/12p Kalle & Co. A.-G., Biebrich.

⁶⁾ Nomenklatur s. Richter, *Lexikon der Kohlenstoffverbindungen*.

⁷⁾ J. pr. [2] 40, 252 [1889]; 55, 391 [1897]; 60, 101 [1899].

Bei der Oxydation von Amino-*o*-aminoazofarbstoffen mit Kupferoxyd-ammoniak beobachteten wir ferner, daß 1 Mol. Farbstoff zunächst mit 4 Mol. Oxydationsmittel in Reaktion tritt. Die Theorie erfordert jedoch nur 2 Mol., wenn man die Oxydationswirkung des Kupferoxyd-ammoniak-salzes darin sieht, daß es in die Oxydulstufe übergeht. Den Verbrauch von Kupferoxyd-ammoniak verfolgten wir durch Tüpfelproben auf Fließpapier. Zunächst ist der Auslauf um den Farbstoff-Fleck farblos. Sobald aber etwas mehr als 4 Mol. Oxydationsmittel zugegeben sind, wird der Auslauf blau, ein Zeichen, daß ein Überschuß an Oxydationsmittel vorhanden ist. Nach einigem Kochen ist dann kein Farbstoff mehr nachweisbar. Es macht den Eindruck, als ob zunächst die Aminogruppen des Farbstoffs mit dem Kupfersalz in Reaktion treten würden. Dafür spricht, daß alkalilösliche *o*-Aminoazofarbstoffe, die nur die den Triazolring bildende Aminogruppe im Molekül enthalten, mit der theoretischen Menge Kupfersalzlösung oxydiert werden können.

Es genügt jedoch auch schon $\frac{1}{4}$ der theoretischen Menge Kupfersalz zur Oxydation, wenn in Gegenwart von überschüssigem Ammoniak Luft durch das Reaktionsgemisch geblasen wird. Die Reaktion ist zu Ende, sobald die Flüssigkeit wieder eine tiefblaue Farbe angenommen hat.

Der Farbstoff *p*-Nitrobenzolazo-*m*-phenylendiamin, der in dem D. R. P. Nr. 64434¹⁾ als schwarzbrauner »unlöslicher« Niederschlag beschrieben wird, widersetzte sich der Einwirkung von Kupferoxyd-ammoniak-Lösungen auch beim Erhitzen unter Druck und nach Zusatz von Alkohol als Lösungsmittel. Das Mißlingen des Versuches führten wir auf die Schwerlöslichkeit des Farbstoffs in Wasser und verdünntem Alkohol zurück.

Da Pyridin mit Cuprisalzlösungen bekanntlich²⁾ dem Kupferoxyd-ammoniak ähnliche Verbindungen gibt, versuchten wir, das in Pyridin gut lösliche *p*-Nitro-chrysoidin mit Cupri-pyridin-salzlösungen zu oxydieren. Es entstand tatsächlich in guter Ausbeute das erwartete 5-Amino-2-(*p*-nitro-phenyl)-1.3-benzotriazol (II).

Dieses Nitro-amino-pseudoazimid wurde zu dem noch unbekanntem Diamin reduziert, das seinerseits durch das Diacetylderivat charakterisiert wurde.

In dem Diamin ließen sich beide Aminogruppen leicht diazotieren, und die Tetrazoverbindung kuppelte mit Azokomponenten zu direkt ziehenden Baumwollfarbstoffen.

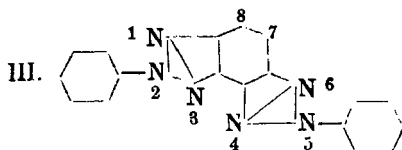
Wie bereits erwähnt, kuppeln 5-Amino-2-phenyl-1.3-benzotriazole mit Diazoverbindungen zu regulären Azofarbstoffen. Da das 5-Amino-

¹⁾ Frdl. 3, 742 [1890—94].

²⁾ B. 25, 3420 [1892].

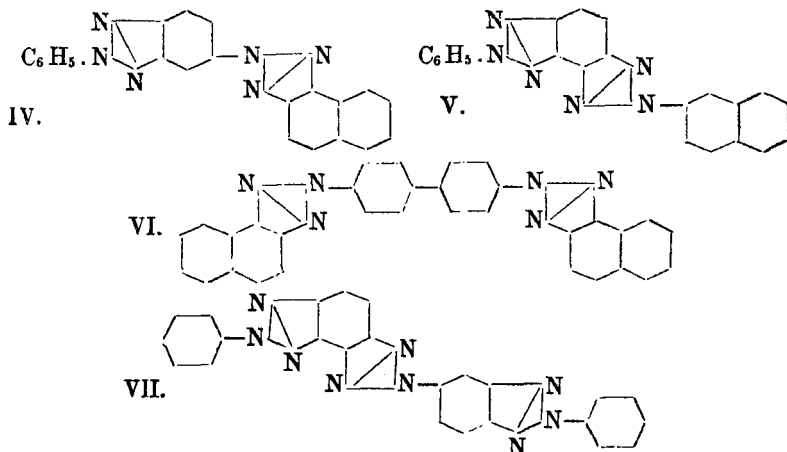
2-phenyl-1.3-benzotriazol¹⁾ ganz ähnliche Reaktionen wie das β -Naphthylamin gibt, nehmen wir an, daß dieses Pseudoazimid in Stellung 4 mit Diazoverbindungen kuppelt.

Es erschien uns nun der Versuch interessant, ob durch Oxydation des aus Diazobenzolchlorid und 5-Amino-2-phenyl-1.3-benzotriazol dargestellten Farbstoffes ein Benzbitriazol der unsymmetrischen Konstitution III. entstehen würde:



Hier versagten zunächst alle Oxydationsversuche, wohl wieder infolge der Schwerlöslichkeit des Farbstoffes in wäßrigen Lösungsmitteln. Schließlich gelang die Oxydation mit Bleisuperoxyd in Xylol. In Anlehnung an die Nomenklatur in Richters Lexikon der Kohlenstoffverbindungen ist dieses Di-pseudoazimid als ein 2.5-Diphenyl-1.3,4.6-benzbitriazol zu bezeichnen.

Eine Disulfonsäure dieses Benzbitriazols erhielten wir, indem wir den Farbstoff aus diazotierter Sulfanilsäure und 5-Amino-2-(phenylen-*p*-sulfonsäure)-1.3-benzotriazol mit Kupferoxyd-ammoniak-salz-Lösung oxydierten. Bei der Oxydation ist bemerkenswert, daß hier mit der theoretischen Menge Oxydationsmittel die Oxydation nach kurzem Aufkochen beendet war. Schließlich stellten wir noch eine Anzahl Polytriazole nach der Bleisuperoxyd-Methode dar, die sich hierfür besonders brauchbar erwies.



¹⁾ A. 370, 297 [1909]; 389, 305 [1912].

Die Farbstoffe aus 1. diazotiertem 5-Amino-2-phenyl-1.3-benzotriazol und β -Naphthylamin, 2. diazotiertem β -Naphthylamin und 5-Amino-2-phenyl-1.3-benzotriazol, 3. tetrazotiertem Benzidin und β -Naphthylamin, 4. diazotiertem 5-Amino-2-phenyl-1.3-benzotriazol und 5-Amino-2-phenyl-1.3-benzotriazol gaben bei der Oxydation die Pseudoazimide IV.—VII.

Diese Pseudoazimide sind außerordentlich widerstandsfähige, farblose Körper. Sie schmelzen sehr hoch, ohne Zersetzung zu erleiden, und sind in allen Lösungsmitteln sehr schwer löslich. Ihre Fluorescenz ist nicht so stark wie die der Amino-pseudoazimide.

Versuche.

5-Amino-2-phenyl-1.3-benzotriazol (I.).

Eine Suspension von 21.2 g ($\frac{1}{10}$ Mol.) Benzolazo-*m*-phenylendiamin in 1150-proz. Alkohol wird mit der Lösung von 125 g Kupfervitriol in 150 ccm Wasser und 200 ccm konz. Ammoniak $\frac{1}{2}$ Stde. gekocht. Dann wird abgesaugt, der Niederschlag zerrieben und nochmals kurze Zeit mit dem Filtrat gekocht, um auch die durch Klumpenbildung eingeschlossenen Farbstoffreste zu oxydieren. Das nach dem Erkalten fast quantitativ abgeschiedene Pseudoazimid wird filtriert und nacheinander mit Ammoniak, verd. Essigsäure und Wasser gewaschen. Das so erhaltene Rohprodukt ist schon ziemlich rein; ein fast weißes, analysenreines Produkt wird durch Umkrystallisieren aus Eisessig unter Zinkstaub-Zusatz und darauffolgendes Umlösen aus Xylol erhalten. Schmp. 182.5°. Die sonstigen Eigenschaften stimmen vollständig mit den Angaben von Willgerodt¹⁾ überein.

Bei ständigem Durchblasen von Luft genügt schon $\frac{1}{20}$ Mol. = $\frac{1}{4}$ der theoretischen Menge Oxydationsmittel. Das weggeblasene Ammoniak muß ständig erneuert werden. Die etwa 10 Stdn. dauernde Oxydation ist beendet, wenn das Reaktionsgemisch wieder tiefblau gefärbt ist.

6-Methyl-5-amino-2-phenyl-1.3-benzotriazol

entsteht aus dem Farbstoff Benzolazo-*m*-toluylendiamin unter denselben Bedingungen wie im vorigen Beispiel. Es schmilzt bei 215° und zeigt fast die gleiche Löslichkeit und ähnliche Fluorescenz-Erscheinungen wie das einfache Amino-pseudoazimid.

0.1536 g Sbst.: 0.3928 g CO₂, 0.0746 g H₂O. — 0.1028 g Sbst.: 22 ccm N (15°, 753 mm).

C₁₃H₁₂N₄ (224.21). Ber. C 69.61, H 5.40, N 24.99.

Gef. » 69.77, » 5.44, » 25.13.

¹⁾ J. pr. [2] 46, 130 [1892].

Natriumsalz des 5-Amino-2-(phenyl-*p*-sulfonsäure)-
1.3-benzotriazols.

31.4 g Benzol-*p*-sulfonsäure-azo-*m*-phenylendiamin in 1 l 5-proz. Ammoniak werden mit der Lösung von 125 g Kupfervitriol in 500 ccm Wasser und 150 ccm konz. Ammoniak etwa 1 Stde. gekocht. Das Pseudoazimid scheidet sich quantitativ als Ammoniumsalz ab. Dieses wird durch Kochen mit verd. Sodalösung in das in heißem Wasser ziemlich leicht lösliche Natriumsalz übergeführt, das aus der erkalteten Lösung in Nadeln auskristallisiert. Die wäßrige und besonders die alkoholisch-wäßrige Lösung fluoresciert lebhaft gelbgrün. Essigsäure-fällt aus Lösungen des Natriumsalzes die Sulfonsäure zu meist amorph aus. Säuert man die siedend-alkoholische Lösung des Natriumsalzes an, so erhält man die freie Säure in feinen Nadelchen.

0.1522 g Sbst.: 0.2540 g CO₂, 0.0488 g H₂O. — 0.1534 g Sbst.: 24.0 ccm N (24°, 761 mm). — 0.4936 g Sbst.: 0.1082 g Na₂SO₄. — 0.1090 g Sbst.: 0.1408 g BaSO₄.

C₁₂H₉O₃N₄SNa (312.23). Ber. C 46.14, H 2.91, N 17.95, S 10.27, Na 7.37.
Gef. » 45.52, » 3.59, » 18.00, » 10.41, » 7.10.

p-Nitrobenzolazo-*m*-phenylendiamin¹⁾.

Bei der normal verlaufenden Kupplung von *p*-Nitro-benzoldiazoniumchlorid mit *m*-Phenylendiamin scheidet sich der Farbstoff als Chlorhydrat ab. Durch Erwärmen mit verd. Alkali setzt man die Farbstoffbase in Freiheit. Diese ist kaum löslich in Alkohol und Äther, leicht in Aceton, Pyridin und Eisessig. Nitrobenzol und die Benzol-Homologen, aus denen sie in langen roten Nadeln mit grünem Metallschimmer auskristallisiert, sind die geeigneten Umlösungsmittel.

Sie schmilzt bei 230°.

0.0956 g Sbst.: 21.6 ccm N (15°, 764 mm).

C₁₂H₁₁O₂N₅ (257.20). Ber. N 27.23. Gef. N 26.92.

5-Amino-2-(*p*-nitro-phenyl)-1.3-benzotriazol (II).

Zu einer unter Rückfluß kochenden Lösung von 50 g Kupfervitriol in 100 ccm Wasser und 100 ccm Pyridinbasen wird die Lösung von 52 g *p*-Nitro-chrysoidin in 100 ccm Pyridin gegeben. Dann wird etwa 6—8 Stdn. Luft durch das siedende Reaktionsgemisch geblasen, bis sich eine Probe nur noch mit schwachgelber Farbe in Eisessig löst. Hierauf wird mit Wasser verdünnt, abgesaugt, gewaschen, ge-

¹⁾ Zur Vervollständigung der Literaturangabe D. R. P. 64434.

trocknet und aus Nitro-benzol umkrystallisiert. Der Körper krystallisiert aus Eisessig in langen, wetzsteinförmigen, rotbraunen Nadeln vom Schmp. 331°. Er ist schwer löslich in Alkohol und Äther, etwas leichter in heißem Xylol und Eisessig.

0.0843 g Sbst.: 19.8 ccm N (15°, 747 mm).

$C_{12}H_9O_2N_5$ (255.18). Ber. N 27.45. Gef. N 27.36.

5-Amino-2-(*p*-amino-phenyl)-1.3-benztriazol.

10 g des Nitro-amino-pseudoazimids werden mit 100 ccm Eisessig und 30 g Zinkstaub bis zur Entfärbung gekocht. Nach dem Filtrieren vom Zinkrückstand scheidet sich die freie Base beim Verdünnen mit Wasser ab. Sie löst sich leicht und mit grügelber Fluorescenz in Alkohol, schwer in Wasser und ebenfalls schwer und mit blauvioletter Fluorescenz in Äther und den cyclischen Kohlenwasserstoffen. Sie schmilzt bei 194°. In verd. Salzsäure löst sie sich leicht und ohne Fluorescenz, durch Zugabe starker Salzsäure scheidet sich daraus das Chlorhydrat ab. Das Sulfat ist sehr schwer löslich. Die Base kuppelt mit Diazoverbindungen zu Azofarbstoffen und läßt sich normal diazotieren.

0.1174 g Sbst.: 0.2752 g CO_2 , 0.0515 g H_2O . — 0.0959 g Sbst.: 25.6 ccm N (14°, 744 mm).

$C_{12}H_{11}N_5$ (225.14). Ber. C 63.96, H 4.93, N 31.11.

Gef. » 63.93, » 4.91, » 31.08.

5-Acetylamino-2-(*p*-acetylamino-phenyl)-1.3-benztriazol.

5 g des Diamins werden mit 25 ccm Essigsäure-anhydrid solange gekocht, bis eine Probe sich nicht mehr diazotieren läßt. Dann wird mit Wasser verdünnt und abgeseugt. Die Diacetylverbindung ist schwer löslich in Äther, Benzol und seinen Homologen, Chloroform und Wasser. Leicht löslich ist sie dagegen in Alkohol, auch in wäßrigem, aus dem sie umkrystallisiert wurde. Die Fluorescenz der Verbindung ist bedeutend schwächer als die der bisher beschriebenen Amino-pseudoazimide.

0.1592 g Sbst.: 0.3613 g CO_2 , 0.0710 g H_2O .

$C_{16}H_{15}O_2N_5$ (309.25). Ber. C 62.11, H 4.89.

Gef. » 61.91, » 4.99.

4-Benzolazo-5-amino-2-phenyl-1.3-benztriazol.

Zu 21.2 g 5-Amino-2-phenyl-1.3-benztriazol in 1 l Alkohol wird bei einer Temperatur unter 5° eine sehr konzentrierte Diazolösung aus 13 g Anilin Chlorhydrat gegeben. Die freie Salzsäure wird dann mit festem Natriumacetat abgestumpft. Es bildet sich das in Alkohol leicht und in Wasser schwer lösliche Chlorhydrat des Farbstoffs. Durch Zugeben von Alkali zur alkoholischen Lösung erhält man die

gelbrote freie Farbstoffbase. Diese löst sich nicht in Wasser, wenig in verd. Alkohol und Äther, sehr leicht in Chloroform, Benzol und Eisessig. Aus Alkohol krystallisiert sie in Nadeln vom Schmp. 112°.

0.1628 g Sbst.: 36.65 ccm N (13°, 761 mm).

$C_{18}H_{14}N_6$ (314.26). Ber. N 26.75. Gef. N 26.91.

2.5-Diphenyl-1.3, 4.6-benzbitriazol (III).

10 g 4-Benzolazo-5-amino-2-phenyl-1.3-benztriazol werden mit 100 ccm Xylol und 10 g Bleisuperoxyd gekocht, bis an auf Fließpapier gebrachten Proben beim Betüpfeln mit Eisessig kein Farbstoff mehr sichtbar ist. Dann wird heiß vom Bleisuperoxyd filtriert, das Xylol abdestilliert und der schmutzibraune Rückstand mit kaltem Eisessig gewaschen. Schließlich wird alles in siedendem Eisessig gelöst und geringe Reste von Farbstoff durch Zugabe kleiner Mengen Zinkstaub zerstört. Nach dem Filtrieren krystallisiert das Bitriazol in viereckigen, silberglänzenden Tafeln oder in kleinen Nadelbüscheln aus, die bei 221° schmelzen. Für die Analyse wird nochmals aus Xylol krystallisiert. Das Benzbitriazol ist schwer löslich in Alkohol und Äther, gut löst es sich dagegen heiß in Pyridin, Eisessig und den aromatischen Kohlenwasserstoffen. Es fluoresciert in den verschiedenen Lösungsmitteln nur sehr schwach.

0.1272 g Sbst.: 0.3230 g CO_2 , 0.0454 g H_2O . — 0.1032 g Sbst.: 23.35 ccm N (17°, 765 mm).

$C_{18}H_{12}N_6$ (312.25). Ber. C 69.20, H 3.88, N 26.92.

Gef. » 69.26, » 3.99, » 26.81.

Molekulargewichts-Bestimmung in siedendem Benzol (K = 27):

0.4590 g Sbst. in 12.08 g Benzol: Sdp.-Erhöh. 0.35°.

Ber. Mol.-Gew. 312.25. Gef. Mol.-Gew. 293.2.

Farbstoff aus diazotierter Sulfanilsäure und 5-Amino-2-(phenyl-*p*-sulfonsäure)-1.3-benztriazol.

In die gekühlte Lösung von 31.2 g Natriumsalz der genannten Säure in 1 l Wasser wird die neutral gewaschene Paste aus 17.3 g diazotierter Sulfanilsäure eingetragen. Nach beendigter Kupplung wird das Reaktionsgemisch schwach alkalisch gestellt und der Farbstoff aus der siedenden Lösung mit Kochsalz ausgesalzen. Er ist in heißem Wasser sehr leicht löslich und scheidet sich beim Erkalten gallertig ab. Zur Analyse wurde ein in derben Nadeln krystallisierendes Produkt dadurch erhalten, daß man das Natriumsalz in mehr als der erforderlichen Menge Wasser löste und siedend in die gleiche Menge heißen Alkohols goß.

0.1424 g Sbst.: 20.2 ccm N (22°, 757 mm). — 0.1510 g Sbst.: 0.0400 g Na_2SO_4 .

$\text{C}_{18}\text{H}_{12}\text{O}_6\text{N}_6\text{S}_2\text{Na}_2$ (518.28). Ber. N 16.22, Na 8.88.

Gef. » 16.32, » 8.58.

Natriumsalz des 2.5-(Phenyl-*p*-sulfonsäure)-
1.3,4.6-benzbitriazols.

Durch kurzes Kochen von $\frac{1}{10}$ Mol des vorstehenden Farbstoffs mit der ammoniakalischen Lösung von $\frac{2}{10}$ Mol Cupriammoniaksulfat entsteht das Kupfersalz der Benzbitriazol-disulfonsäure. Es wird filtriert, der Rückstand mit heißer sehr verdünnter Salzsäure aufgenommen, das Kupfer mit Schwefelwasserstoff gefällt und siedend vom Schwefelkupfer filtriert. Das Filtrat, aus dem sich die Disulfonsäure als Gallerte ausscheidet, wird schwach alkalisch gestellt und siedend in heißen Alkohol gegossen. Aus dem gelbgrün fluorescierenden Alkohol scheidet sich das Dinatriumsalz der Benzbitriazol-disulfonsäure krystallinisch ab. Es wird abgesaugt, mit 50-proz. Alkohol gewaschen und bei 120° getrocknet.

0.1726 g Sbst.: 0.2627 g CO_2 , 0.0339 g H_2O . — 0.1146 g Sbst.: 15.4 ccm N (15°, 765 mm). — 0.2050 g Sbst.: 0.0572 g Na_2SO_4 .

$\text{C}_{18}\text{H}_{10}\text{O}_6\text{N}_6\text{S}_2\text{Na}_2$ (516.35). Ber. C 41.85, H 2.95, N 16.28, Na 8.91.

Gef. » 41.52, » 2.20, » 16.03, » 9.04.

2-Phenyl-1.3-benztriazol-5-azo- β -naphthylamin.

21.2 g 5-Amino-2-phenyl-1.3-benztriazol werden nach der Vorschrift von Fries¹⁾ diazotiert. Das Diazoniumsulfat wird zu der Lösung von 14.3 g β -Naphthylamin in 1 l Alkohol gegeben. Der als Sulfat abgeschiedene Farbstoff wird durch Digerieren mit Natriumacetat-Lösung auf dem Dampfbad in die freie Farbstoffbase übergeführt, die aus Xylol oder Nitro-benzol in kleinen, aus Nadeln zusammengesetzten Wärzchen vom Schmp. 258° krystallisiert.

0.1384 g Sbst.: 27.8 ccm N (20°, 756 mm).

$\text{C}_{22}\text{H}_{16}\text{N}_6$ (364.30). Ber. N 23.08. Gef. N 23.29.

5-(2.1'.3'-Naphthtriazolyl)-2-phenyl-1.3-benztriazol (IV.).

10 g Farbstoff 2-Phenyl-1.3-benztriazol-5-azo- β -naphthylamin werden etwa 4 Stdn. mit der gleichen Gewichtsmenge Bleisuperoxyd in Xylol bis zur Entfärbung gekocht. Das in etwa 80-proz. Ausbeute entstehende Di-pseudoazimid wird aus dem Bleisuperoxyd-Gemisch mit siedendem Xylol herausgelöst. Es ist schwer löslich in Xylol, woraus es in silbrig glänzenden Schüppchen vom Schmp. 235° krystallisiert.

¹⁾ A. 389, 324 [1912].

0.0732 g Sbst.: 0.1949 g CO₂, 0.0270 g H₂O. — 0.1162 g Sbst.: 23.0 ccm N (20°, 757 mm).

C₂₂H₁₄N₆ (362.28). Ber. C 72.90, H 3.89, N 23.21.
Gef. » 72.64, » 4.13, » 22.97.

4-β-Naphthalinazo-5-amino-2-phenyl-1.3-benztriazol.

Zu der Lösung von 21.2 g 5-Amino-2-phenyl-1.3-benztriazol in 1 l Alkohol gibt man die konzentrierte Lösung von 14.3 g diazotiertem β-Naphthylamin. Die freie Mineralsäure wird durch festes Natriumacetat abgestumpft. Der Farbstoff scheidet sich als braunrotes Salz aus der Lösung aus und wird nach dem Filtrieren durch Digerieren mit Alkali in die ziegelrote freie Base übergeführt. Sie krystallisiert aus Xylol oder Nitro-benzol in Nadeln vom Schmp. 155—158°.

0.0998 g Sbst.: 19.6 ccm N (15°, 751 mm).

C₂₂H₁₆N₆ (364.30). Ber. N 23.08. Gef. N 23.00.

2-Phenyl-5-β-naphthyl-1.3,4.6-benzbitriazol (V).

10 g 4-β-Naphthylazo-5-amino-2-phenyl-1.3-benztriazol werden mit 10 g Bleisuperoxyd in 300 ccm Xylol 5 Stdn. gekocht. Dann wird heiß vom Bleisuperoxyd filtriert und das sich ausscheidende Benzbitriazol aus Eisessig oder Nitro-benzol umkrystallisiert. Schmp. 220°.

0.1553 g Sbst.: 0.4141 g CO₂, 0.0567 g H₂O. — 0.1041 g Sbst.: 20.6 ccm N (14°, 756 mm).

C₂₂H₁₄N₆ (362.28). Ber. C 72.90, H 3.89, N 23.21.
Gef. » 72.75, » 4.09, » 23.42.

Farbstoff aus tetrazotiertem Benzidin und β-Naphthylamin.

$\frac{1}{10}$ Mol tetrazotiertes Benzidin wird zu der Lösung von $\frac{2}{10}$ Mol β-Naphthylamin in 1 l Alkohol gegeben. Die Kupplung wird durch Zugabe wäßriger Acetatlösung zu Ende gebracht. Die abgeschiedene rote Farbbase löst sich mit stahlblauer Farbe in konz. Schwefelsäure; auf Zusatz von Wasser fällt das violette Sulfat aus. Das geeignete Mittel zum Umkrystallisieren der Base ist Nitro-benzol, aus dem sie in metallisch glänzenden Nadeln vom Schmp. 315° krystallisiert.

0.1080 g Sbst.: 16.2 ccm N (24°, 758 mm).

C₂₂H₂₄N₆ (492.41). Ber. N 17.07. Gef. N 17.07.

Di-pseudoazimid VI. aus vorstehendem Farbstoff.

10 g Farbstoff aus tetrazotiertem Benzidin und β-Naphthylamin werden etwa 5 Stdn. in 300 ccm Nitrobenzol mit 0.1 g Kupferpulver bis zum Verschwinden der Farbreaktion gekocht. Schon beim Sieden

scheiden sich kleine, farblose Krystallblättchen des in allen Lösungsmitteln schwer löslichen Di-pseudoazimids ab, das zur Analyse zweimal aus siedendem Nitro-toluol umkrystallisiert wurde. Mit Bleisuperoxyd in Nitro-benzol ist die Oxydation schon in 2 Stdn. zu Ende, doch ist hier durch das Bleisuperoxyd das Filtrieren sehr erschwert und deshalb das Verfahren nach D. R. P. 273443 vorzuziehen. Der bei 317° schmelzende Körper kann auch aus siedendem Naphthalin umkrystallisiert werden, in dem er blauviolett fluoresciert.

0.0665 g Sbst.: 0.1908 g CO₂, 0.0267 g H₂O. — 0.0882 g Sbst.: 12.8 ccm N (14°, 758 mm).

C₂₂H₂₀N₆ (488.38). Ber. C 78.66, H 4.13, N 17.21.

Gef. » 78.24, » 4.49, » 17.22.

Farbstoff aus 2-Phenyl-1.3-benztriazol-5-diazoniumsulfat und 5-Amino-2-phenyl-1.3-benztriazol.

31.9 g 2-Phenyl-1.3-benztriazol-5-diazoniumsulfat werden bei gewöhnlicher Temperatur in die Lösung von 21.2 g 5-Amino-2-phenyl-1.3-benztriazol in 1 l Alkohol eingetragen. Der Farbstoff scheidet sich als violettes Sulfat ab. Nach dem Abfiltrieren entsteht durch Digerieren mit Alkali auf dem Dampfbade die ziegelrote Farbbase. Dieselbe löst sich wenig in Benzol, etwas mehr in seinen Homologen, gut in Eisessig, Nitro-benzol und Anilin. Aus Xylol, aus dem sie in knolligen Aggregaten herauskommt, zweimal umkrystallisiert, schmilzt sie bei 245° unter Zersetzung.

0.1443 g Sbst.: 37.0 ccm N (22°, 754 mm).

C₂₄H₁₇N₃ (431.85). Ber. N 29.23. Gef. N 29.43.

2-Phenyl-5-(2'-phenyl-1'.3'-benztriazolyl-5')-1.3,4.6-benzbitriazol (VII).

5 g des vorstehenden Farbstoffes werden in 200 ccm Xylol mit 5 g Bleisuperoxyd etwa 3 Stdn. gekocht. Dann wird siedend vom Bleisuperoxyd filtriert. Beim Erkalten krystallisiert das Tri-triazol in kleinen Blättchen aus. Das Rohprodukt wird mit Eisessig und wenig Zinkstaub behandelt und zuletzt noch zweimal aus viel Xylol umkrystallisiert. Es schmilzt bei 231°.

0.1058 g Sbst.: 0.2598 g CO₂, 0.0294 g H₂O. — 0.0913 g Sbst.: 23.3 ccm N (22°, 759 mm).

C₂₄H₁₅N₃ (429.33) Ber. C 67.11, H 3.52, N 29.37.

Gef. » 66.99, » 3.11, » 29.49.

Biebrich a. Rh., Kalle & Co., Aktiengesellschaft.