

Bestimmung der optischen Drehung, ausgeführt in Wasser bei $t = 20^\circ$. $[\alpha]_D^{20} = v \cdot \alpha / p$.

$$v = 10, \quad \alpha = 1.06, \quad p = 0.0684, \quad [\alpha]_D^{20} = 153.9^\circ.$$

$$v = 10, \quad \alpha = 1.10, \quad p = 0.0710, \quad [\alpha]_D^{20} = 155.0^\circ.$$

$$v = 4.8370, \quad \alpha = 1.28, \quad p = 0.0400, \quad [\alpha]_D^{20} = 154.8^\circ.$$

Der Rockefeller Foundation sprechen wir für ihre Unterstützung unseren Dank aus.

179. W. König: Über die Diazo-Kupplung von Methylenbasen.

[Vorläufige Mitteilung;

aus d. Laborat. für Farbenchemie u. Färbereitechnik d. Techn. Hochschule Dresden.]
(Eingegangen am 16. April 1924.)

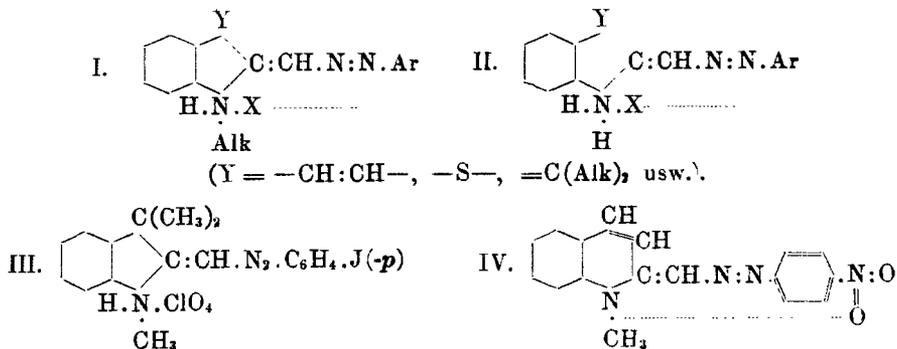
Ein kurzes Referat in einer der letzten Nummern der »Zeitschrift f. angew. Chemie«¹⁾ über einen von E. Rosenhauer in Erlangen gehaltenen Vortrag, worin u. a. berichtet wird, daß die aus *N*-Alkyl- α -methyl-*chinolanen* durch Bromierung zu gewinnenden ω -Brom-*chin*-aldiniumsalze durch Umsetzung mit Aryl-hydrazinen Farbstoffe der Formel I ($Y = -CH:CH-$) gäben, die identisch seien mit den unter »milden Bedingungen« erhältlichen Diazo-Kupplungsprodukten der genannten Methylenbasen, nötigt mich, etwas vorzeitig, zu der nachstehenden Mitteilung:

Das bereits angekündigte²⁾ weitere Studium der von mir entdeckten Diazo-Kupplung von Methylenbasen ist seit einiger Zeit von den HHrn. Dipl.-Ing. Klahre, Liebe und Tauber in Angriff genommen worden. Hierbei, sowie bei eigenen Versuchen, hat sich gezeigt, daß der Kupplungsprozeß in der früheren Ausführung (Umsetzung der Methylcyclammoniumjodide in ätz- bzw. soda-alkalischem wäßrigem Medium) leicht zu Komplikationen führt, insofern als, wie Hr. Dipl.-Ing. Tauber gefunden hat, die Diazoverbindungen durch die quartären Jodide, selbst bei Gegenwart überschüssigen Alkalis, in nicht unbeträchtlichem Maße in Jod-benzol-Derivate (z. B. *p*-Nitro-jod-benzol) übergeführt werden, die den in der Hauptreaktion gebildeten Azofarbstoffen hartnäckig anhaften. Ferner wurde beobachtet, daß bei der Kupplung, vor allem des bisher hauptsächlich benutzten diazotierten *p*-Nitranilins, mit den Methylenbasen der Chinolin- und Benzothiazol-Reihe, neben den in einigen Vertretern bereits früher beschriebenen Monoazofarbstoffen stets wechselnde Mengen von anderen, ebenfalls sehr schwer abtrennbaren, äußerlich jenen ganz ähnlichen, nur etwas leichter hydrolysierbaren Farbsalzen entstehen, die nicht, wie jene, in konz. Schwefelsäure rein rote, sondern rein blaue Onium-Halochromie zeigen. Da sich außerdem bei der inzwischen durchgeführten spektroskopischen Prüfung zahlreicher anderer farbiger Derivate von Methylenbasen ergeben hatte, daß die besondere Natur des am Stickstoff sitzenden Alkyls das Maximum der Lichtabsorption des betreffenden Farbstoffs so wenig beeinflußt, daß die Ablesungen innerhalb der Fehlergrenze liegen, lag die Vermutung nahe, daß die von meinen früheren Mitarbeitern A. Adam³⁾ und Joh. Müller⁴⁾ dargestellten Verbin-

¹⁾ Z. Ang. 37, 152 [1924]. ²⁾ B. 56, 1550 [1923].

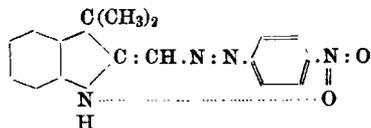
³⁾ B. 56, 1543 [1923]. ⁴⁾ B. 57, 144 [1924].

dungen nicht ganz rein gewesen sein könnten, mit anderen Worten: daß die Kupplungsprodukte nicht die von mir auf Grund der zahlreichen Analysen dieser Mitarbeiter als gesichert angesehene Struktur II, sondern die an sich ja wahrscheinlichere Struktur I besäßen.



Zur Entscheidung wurde zunächst in der Indolin-Reihe die Kupplung des *N*, β , β -Trimethyl- α -methylen-indolins mit diazotiertem *p*-Jod-anilin durchgeführt, weil sich hier eine außerhalb der Analysenfehler liegende Differenz für C und H bei dem methylierten und dem unmethylierten Produkt geltend macht. Um volle Gewähr für die Einheitlichkeit des Kupplungsproduktes zu haben, wurde in diesem Falle ein ganz besonders sorgsames Darstellungs- und Reinigungs-Verfahren angewandt: Kupplung des leicht ganz rein zu gewinnenden Perchlorats der »Fischerschen Base« in pyridinisch-sodaalkalischer Lösung, Ausfällung des Farbstoffs als Perchlorat und vielfaches Umkrystallisieren des letzteren abwechselnd aus Nitro-benzol und Eisessig. Das so erhaltene kupferfarbene Salz gab bei der Mikro-Analyse, die ich dem Assistenten am hiesigen Organisch-chemischen Laboratorium, Hrn. Dr.-Ing. Boetius, verdanke, Werte, die zweifelsfrei auf die Formel III stimmen. Die Analyse der zugehörigen, hell zinnoberroten, in organischen Solvenzien rein grün-gelb, also ohne »Basochromie« löslichen Farbbase bestätigte das Vorhandensein des Methyls am Stickstoff. Dieser Befund war insofern schon nicht mehr überraschend, als bereits vorher durch eine Wiederholung der Makro-Analyse festgestellt worden war, daß das in der letzten Mitteilung beschriebene, von Joh. Müller dargestellte Kupplungsprodukt von diazotiertem *p*-Nitranilin mit der Fischerschen Base mehr C und H enthält, als sich für das methyl-freie Derivat berechnet. Dem Farbstoff dürfte also in Abänderung der früher aufgestellten Formel⁵⁾

⁵⁾ B. 57, 144 [1924]. Es handelt sich um die dort angegebene Formel IV (Alk = CH₃). Bei ihr ist übrigens leider seinerzeit ein sinnstörender Druckfehler untergelaufen, der hiermit berichtigt sei, nachdem er bereits in dem »Zentrablatt«-Referat von dem betreffenden Referenten richtiggestellt worden ist. Die Formel muß natürlich folgendermaßen aussehen:



die Struktur eines 1.3.3-Trimethyl-2-[(4'-nitro-benzolazo)-methylen]-indolins zuzuerteilen sein.

Eine Bestätigung fanden diese, von den früheren abweichenden Ergebnisse in der Chinolin-Reihe. Durch ein dem obigen ähnliches Kupplungsverfahren des Additionsproduktes von Dimethylsulfat an Chinaldin mit *p*-Nitranilin-diazoniumsulfat (dieses Salz wurde zur Vermeidung der Beimengung von Nitro-chlor-benzol gewählt) entstand eine schwarzviolette Farbbase, die sich durch Behandlung mit Salzsäure in ein Gemisch von zwei Chloriden überführen ließ. Das in geringerer Menge vorhandene, schwerer lösliche Salz wurde durch wiederholtes Auskochen mit unzureichenden Mengen Wassers allmählich als braunviolett Pulver abgetrennt, das sich in konz. Schwefelsäure rein blau löst (Absorptionsstreifen bei ca. 637 und 588 $\mu\mu$) und offenbar neben dem Chlorid gewisse Mengen freier Farbbase enthält. Mit seiner völligen Reindarstellung, die Schwierigkeiten macht, sind wir noch beschäftigt. Aus den wäßrigen gelben Extrakten gelang es dagegen, nach 4-maligem Ausfällen mit Kochsalz und Umlösen aus heißem Wasser ein hellrotbraunes, leichter lösliches Chlorid zu isolieren, das bereits spektralrein war (seine rein rote Lösung in konz. Schwefelsäure weist eine Bande bei ca. 527 $\mu\mu$ auf). Schmelzpunkts- und analysenrein wurde dieses Chlorid durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus mit Chlorwasserstoff gesättigtem Eisessig in Gestalt bläulich schimmernder, orangefarbener Nadelchen erhalten. Bei der Mikro-Analyse lieferte es Werte, die ebenfalls gut auf das methyl-haltige Farbsalz stimmten. Die zugehörige Farbbase bildet bronzeglänzende, violettschwarze Nadelchen, die bei 190° (unt. Zers.) schmelzen. Sie ist offenbar identisch mit der bei 186° schmelzenden Base, die Hr. Rosenhauer, wie er mir privatim mitgeteilt hat, inzwischen nach seiner Methode aus *o*-Brom-chinaldin-Brommethylat und *p*-Nitrophenyl-hydrazin gewonnen hat⁶). Ihr kommt also an Stelle der früher von mir angegebenen⁷) die Formel IV zu, welche der für die Verbindung so charakteristischen »Basochromie« ebenfalls Rechnung trägt.

Damit erhebt sich nun die Frage, ob überhaupt in irgend einem Falle bei der Kupplung von Methylenbasen eine Entalkylierung, wie sie auf Grund der früheren Arbeiten festgestellt schien, stattfindet. Möglicherweise verhält es sich damit so, daß die oben erwähnten, in konz. Schwefelsäure blaue Onium-Halochromie zeigenden Farbsalze die alkyl-freien Produkte sind, die sich neben den alkyl-haltigen genau so gebildet haben könnten, wie gewisse freie Oxy-azofarbstoffe neben ihren *O*-Alkylderivaten bei der Diazokupplung von Enoläthern, falls es sich nicht etwa — wofür auch gewisse Anzeichen sprechen — um Formazyl-chinoline usw. bzw. um Disazofarbstoffe handelt. Die im Gange befindlichen Untersuchungen meiner jetzigen Mitarbeiter, die nicht nur die Kupplung der aus Chinaldinium- und Indoleniniumsalzen hervorgehenden Methylenbasen, son-

⁶) Die Rosenhauersche Arbeit wird demnächst im »Journal f. prakt. Chemie« erscheinen.

⁷) B. 56, 1545 [1923] (Formel IX). An den dort gemachten Ausführungen über Basochromie und über die Verwandtschaft der Alkalisalze des Chinaldin-aldehyd-*p*-nitrophenylhydrazons mit dem Kupplungsprodukt — das genannte Hydrazon läßt sich übrigens in ein mit der violetten Farbbase isomeres, grünelbes *N*-Methylderivat überführen — ändert sich durch die neue Formel grundsätzlich nichts.

dern auch die der entsprechenden Lepidin-, 4-Methyl-acridin- und α -Methyl-benzothiazol-Derivate in Arbeit genommen haben, werden hoffentlich bald völlige Klarheit über diese Dinge verbreiten.

Beschreibung der Versuche.

1.3.3-Trimethyl-2-[(4'-jod-benzolazo)-methyl]-indolin.

Das Perchlorat dieser Farbbase (III) ließ sich folgendermaßen analysenrein gewinnen:

Zu der Lösung von 2,8g fein gepulvertem 1,2,3,3-Tetramethyl-indoleninium-Perchlorat⁸⁾ in 50ccm Pyridin wurden unter intensivem Rühren und Eiskühlung im Laufe einer Viertelstunde gleichzeitig 50ccm 10-proz. Soda-lösung und die aus 2,2g *p*-Jod-anilin in der üblichen Weise mit Salzsäure und Nitrit unter Eiszusatz, hergestellte Diazolösung zufließen gelassen. Das alsbald gelbrot gewordene Reaktionsgemisch wurde nach $\frac{1}{2}$ -stdg. Weiterrühren mit viel Wasser versetzt. Das hierbei zum größten Teil in noch etwas schmieriger Form ausgeschiedene Kupplungsprodukt lieferte nach dem Abdekantieren und Verreiben mit überschüssiger wäßriger Überchlorsäure ein sehr gut filtrierbares, braunrotes Pulver des Perchlorats. Dies wurde zunächst mit sehr viel Wasser ausgekocht, wobei der größte Teil in Lösung ging, aus der das Salz dann durch Natriumperchlorat wieder ausgeflockt werden konnte. Das in dieser Weise vorgereinigte Produkt wurde darauf getrocknet und mehrmals aus Nitro-benzol und Eisessig umkrystallisiert.

Das so erhaltene Farbstoff-Perchlorat bildet dünne, gut ausgebildete langgezogene rhombische Tafeln, die makroskopisch etwa den Eindruck von Kuperbronze machen. Es besitzt den Zers.-Pkt. oberh. 270°, ist unlöslich in Äther, ziemlich schwer löslich in Aceton und Alkohol, leichter mit gelber Farbe in heißem Wasser, gut löslich in heißem Eisessig, besonders reichlich aber in siedendem Nitro-benzol. Konz. Schwefelsäure nimmt es zunächst mit gelbgrüner, später blaugrün werdender Farbe auf, die beim Verdünnen mit Wasser in Orange umschlägt. In wäßrigem Bade wird tannierte Baumwolle in klarem Goldgelb angefärbt, das bei Verwendung von 1% Farbstoff ungefähr dem Ton 17 der Ostwald-Skala entspricht.

3.944 mg Sbst.: 6.213 mg CO₂, 1.207 mg H₂O.

C₁₈H₁₉O₄N₃ClJ. Ber. C 42.90, H 3.80, Gef. C 42.96, H 3.42.

(Für die methyl-freie Verbindung C₁₇H₁₇O₄N₃ClJ berechnen sich: C 41.67, H 3.50.)

Zur Darstellung der freien Farbbase wird zweckmäßig das Perchlorat in der ca. 50-fachen Menge Pyridin heiß gelöst und die Lösung mit konz. Kalilauge durchgeschüttelt. Man trennt im Scheidetrichter ab, fällt mit Wasser, filtriert, nimmt nochmals mit Pyridin auf und wiederholt das Durchschütteln mit Kalilauge und das Ausfällen. Den orangefarbenen Niederschlag krystallisiert man nach sorgfältigem Trocknen aus Benzin (Sdp. ca. 90°) um. Man erhält unter dem Mikroskop prachtvoll ausgebildet erscheinende, bernsteingelbe, rhomboedrische Krystalle, die makroskopisch hell zinnoberrot aussehen, in Wasser unlöslich sind und sich in organischen Solvenzien leicht mit grünstichig gelber Farbe lösen. Schmp. 183°.

2.789 mg Sbst.: 0.24892 ccm N (16°, 750 mm).

C₁₈H₁₈N₃J. Ber. N 10.42. Gef. N 10.40.

Das aus der reinen Farbbase hergestellte, aus Eisessig umkrystallisierte Chlorhydrat bildet rote Nadelchen vom Aussehen des Chromtrioxyds, Schmp. unscharf bei ca. 226°.

⁸⁾ B. 57, 146 [1924].

1-Methyl-2-[(4'-nitro-benzolazo)-methylene]-1,2-dihydro-chinolin (IV).

14g des in 150ccm Pyridin gelösten Additionsproduktes von Dimethylsulfat an Chinaldin wurden unter gutem Umrühren, ähnlich wie beim vorigen Beispiel, gleichzeitig allmählich mit 150ccm 10-proz. Sodalösung und einer aus 7g *p*-Nitranilin und der nötigen Menge Schwefelsäure bereiteten, mit Acetat abgestumpften Diazolösung unter Kühlung reagieren gelassen. Das Gemisch färbte sich rasch intensiv violettblau. Nach $\frac{1}{2}$ -stdg. Rühren wurde soviel verd. Natronlauge hinzugefügt, daß sich der entstandene violettschwarze Niederschlag gut abfiltrieren ließ. Er wurde in wenig Eisessig heiß gelöst und durch Eingießen dieser Lösung in überschüssige salzsäure-haltige Chlornatrium-Lösung in einen rotbraunen Brei des Chlorids übergeführt, das nach dem Absaugen längere Zeit mit 1l Wasser ausgekocht wurde, wobei ein dunkler Rückstand verblieb. Aus dem Filtrat wurde das Farbsalz durch NaCl wieder ausgeschieden und danach mehrmals aus Eisessig-Chlorwasserstoff umkrystallisiert, wobei orangefarbene Nadeln erhalten wurden, die sich rein rot in konz. Schwefelsäure lösen und nach vorausgegangener Schwarzfärbung nicht ganz scharf bei 240° schmelzen. Im übrigen zeigte die Verbindung die bereits früher geschilderten Eigenschaften.

3.946 mg Sbst.: 8.565 mg CO₂, 1.578 mg H₂O.

C₁₇H₁₅O₂N₄Cl. Ber. C 59.53, H 4.41. Gef. C 59.20, H 4.48.

Die aus dem ganz reinen Chlorid in alkohol. Lösung durch Ammoniak abgetrennte und aus verd. Alkohol umkrystallisierte Base bildet bronzeglänzende, violettschwarze Nadelchen, deren Schmp. bei 190° gefunden wurde, also wesentlich höher als bei dem früher dargestellten Kupplungsprodukt (171°), mit dem die Substanz im übrigen nach ihren Farbenreaktionen identisch ist.

Beim Auskochen des rohen Chlorids mit Wasser (s.o.) war ein dunkelbrauner Anteil ungelöst zurückgeblieben. Dieser wurde noch mehrfach mit Wasser extrahiert und dann aus wenig Eisessig + HCl umkrystallisiert, wobei undeutlich krystalline Aggregate erhalten wurden, die noch der weiteren Reinigung bedürfen. Diese Substanz löst sich mit rein blauer Farbe in konz. Schwefelsäure und zeigt ebenfalls Basochromie. Die Lösung der Farbbase in Pyridin und Natronlauge ist grünstichiger blau gefärbt als die des oben beschriebenen Monoazofarbstoffs.

Berichtigung.

Jahrg. 57, Heft 4, S. 748, 26 mm v. o. ist nach »Anilin« einzufügen: »Natriumnitrit«.