

139. W. Bielenberg, H. Goldhahn und Hilde Pluskal: Über die Darstellung einiger Fluorenazofarbstoffe.

[Aus d. Institut f. Organ. Chemie u. Chemie d. Kohle d. Bergakademie Freiberg i. Sa.]

(Eingegangen am 10. Juli 1940.)

Vor längerer Zeit hat Diels¹⁾ auf die leichte Bildung von Azofarbstoffen aus Fluorendiazoniumchlorid-(2) und Phenolen hingewiesen und weitere Mitteilung hierüber in Aussicht gestellt²⁾.

Da wir für unsere Arbeiten solche Farbstoffe benötigten, haben wir eine größere Anzahl von ihnen hergestellt. Die Darstellung ist im allgemeinen sehr einfach. Gibt man die wäßrigen Lösungen von Fluorendiazoniumchlorid und eines Oxybenzols zusammen, so fällt bei entsprechender Konzentration der jeweilige Oxyazokörper aus, allerdings nur selten einigermaßen rein. Gute Ergebnisse erzielt man beim Arbeiten in alkoholischer Lösung unter Zusatz von Kaliumacetat. Man gibt z. B. 1 g Diazoniumchlorid, gelöst in 150 ccm 96-proz. Alkohol, zu der Lösung einer äquivalenten Menge Oxybenzol in ebenfalls 150 ccm Alkohol, der mit mindestens 3 Äquivalenten Kaliumacetat versetzt ist; dabei tritt eine starke Farbvertiefung auf, während sich langsam Kaliumchlorid abzuscheiden beginnt. Nach 24 Stdn. (häufig auch schon eher) kann man filtrieren, wobei neben Kaliumchlorid meistens noch etwas schwärzliche Verunreinigung zurückbleibt. Das klare Filtrat verdünnt man mit viel Wasser und erwärmt anschließend noch einige Stunden auf dem Wasserbad unter zeitweiligem Umrühren. Der Farbstoff ballt sich hierbei allmählich zusammen oder wird krystallin; man filtriert ihn, ohne zu saugen, noch heiß durch ein grobes Filter, wäscht mit heißem Wasser nach, löst in warmem oder heißem Alkohol (wenn erforderlich), filtriert und wiederholt die Ausfällung mit viel Wasser. Mitunter ist ein mehrmaliges Umfällen erforderlich, bis das Produkt einen konstanten Schmelzpunkt zeigt. Die nachstehend beschriebenen Farbstoffe wurden, soweit nicht anders vermerkt, nach dieser Methode gewonnen. Die Ausbeute an Farbstoff bewegt sich zwischen 50 und 90%. Die Farbstoffe zeigen keine intensive Farbe mit Ausnahme der aus Resorcin, Orcin und Thymol gewonnenen, die prächtig rot sind, und liefern mit konz. Schwefelsäure charakteristische Färbungen zwischen Kirschrot und Violett, die indes bei Wasserzusatz wieder verschwinden. Zur analytischen Kontrolle diente neben der Schmelzpunktbestimmung noch die Bestimmung des Stickstoffgehaltes, die nach Ter Meulen-Heslinga³⁾ ausgeführt wurde, nachdem mit Azobenzol als Testsubstanz die Brauchbarkeit dieser Methode für die Untersuchung von Azokörpern erwiesen war.

Fluorenazophenol: Amorphes gelbbraunes Pulver vom Schmp. 187.5—191⁰, der sich auch nach mehrmaligem Umfällen nicht mehr ändert. In konz. Schwefelsäure löst es sich mit Violett-, in Alkohol und Aceton mit Orange-Farbe, die auf Zusatz von Natronlauge nach Rotorange umschlägt.

0.200 g Sbst.: 1.39 ccm 0.1-n. HCl.

 $C_{13}H_9N_2 \cdot C_6H_4 \cdot OH$. Ber. N 9.79. Gef. N 9.74.

¹⁾ Diels, B. **34**, 1758 [1901].

²⁾ Nach einer Privatmitteil. d. Hrn. Prof. Diels hat er inzwischen von einer weiteren Bearbeitung des Gebietes abgesehen.

³⁾ Weygand, Organisch-chemische Experimentierkunst, Leipzig 1938, S. 616.

Fluorenazo-*m*-kresol: Krystallines orangebraunes Pulver. Der Schmelzpunkt liegt scharf bei 200°. In konz. Schwefelsäure löst es sich mit kirschroter und in Alkohol mit gelber Farbe, die bei Zusatz von Natronlauge nach Orange umschlägt.

0.0199 g Sbst.: 1.31 ccm 0.1-*n*. HCl.

$C_{13}H_9N_2 \cdot C_6H_3(OH) \cdot CH_3$. Ber. N 9.34. Gef. N 9.22.

Fluorenazo-*o*-kresol: Amorphes Pulver von schmutzig-olivbrauner Farbe, Schmp. 173—174°. Konz. Schwefelsäure löst mit violetter und Alkohol mit gelber Farbe, die mit Natronlauge nach Orange umschlägt.

0.0209 g Sbst.: 1.39 ccm 0.1-*n*. HCl.

$C_{13}H_9N_2 \cdot C_6H_3(OH) \cdot CH_3$. Ber. N 9.34. Gef. N 9.32.

Fluorenazo-*p*-kresol wurde nach dem beschriebenen Verfahren nur sehr unrein und in schlechter Ausbeute erhalten. Als zweckmäßig erwies sich folgende Darstellung: Das *p*-Kresol wird in verd. Ammoniak gelöst und mit einer wäßrigen Lösung des Diazoniumchlorids zusammengebracht. Der sofort ausfallende Farbstoff wird abfiltriert, in viel Wasser suspendiert und Kohlendioxyd eingeleitet. Nach dem Filtrieren wird in üblicher Weise in Alkohol gelöst und mit Wasser gefällt. Mehrmaliges Umfällen ist vorteilhaft. Der Farbstoff bildet nach dem Trocknen ein gelbes Pulver vom Schmp. 143—144°. In konz. Schwefelsäure löst er sich mit rotlila und in Alkohol mit rein gelber Farbe. Natronlauge bewirkt eine geringe Farbvertiefung nach Rot.

0.0173 g Sbst.: 1.16 ccm 0.1-*n*. HCl.

$C_{13}H_9N_2 \cdot C_6H_3(OH) \cdot CH_3$. Ber. N 9.34. Gef. N 9.39.

Fluorenazothymol: Beim Eingießen der filtrierten alkohol. Reaktionslösung in viel Wasser entsteht zunächst eine orangefarbene Emulsion, die beim Erhitzen auf dem Wasserbad allmählich tiefdunkelrote Flocken ausscheidet. Nach einigen Stunden färben sich diese prächtig feuerrot und werden dabei krystallin. Nach wiederholtem Auflösen in Alkohol, Füllen mit Wasser und längerem Erhitzen auf dem Wasserbad wird der Farbstoff schließlich in prächtig roten Krystallen erhalten vom scharfen Schmp. 164° bis 164.5°. In konz. Schwefelsäure löst er sich mit Violett-, in Alkohol mit Orange-Farbe; Natronlauge vertieft nach Rotorange.

0.0499 g Sbst.: 0.1474 g CO₂, 0.0288 g H₂O. — 0.0218 g Sbst.: 1.24 ccm 0.1-*n*. HCl.

$C_{13}H_9N_2 \cdot C_6H_2(CH_3)(OH) \cdot CH(CH_3)_2$. Ber. C 80.66, H 6.48, N 8.19, O 4.68.

Gef. „ 80.57, „ 6.47, „ 7.97.

Fluorenazogujacol: Glitzernde orangefarbene Nadelchen vom Schmp. 145—146°. In konz. Schwefelsäure mit violetter Farbe löslich; die alkoholische Lösung ist gelb, die natronalkalische rotorange.

0.0194 g Sbst.: 1.24 ccm 0.1-*n*. HCl.

$C_{13}H_9N_2 \cdot C_6H_3(OH) \cdot O \cdot CH_3$. Ber. N 8.86. Gef. N 8.95.

Fluorenazoresorcin: Feine rote Nadelchen mit bronzegrünem Oberflächenglanz, welche in kaltem Alkohol bedeutend schwerer löslich sind als in warmem. Schmp. 204—204.5°; wenig oberhalb tritt bereits Zersetzung ein. In konz. Schwefelsäure lösen sie sich mit kirschroter Farbe. Alkohol und Aceton liefern orangefarbene Lösungen, Natronlauge dagegen rote.

0.0187 g Sbst.: 1.25 ccm 0.1-*n*. HCl.

$C_{13}H_9N_2 \cdot C_6H_3(OH)_2$. Ber. N 9.27. Gef. N 9.36.

Fluorenazoocin: Der Farbstoff fällt bereits beim Zusammenbringen der alkohol. Komponenten fast vollständig aus. Mehrfaches Lösen in heißem Alkohol, Fällen des Filtrates mit viel Wasser und Trocknen über konz. Schwefelsäure liefert ein rotes Pulver vom Schmp. 220—221°, das in konz. Schwefelsäure mit lilaroter, in Natronlauge und Alkohol mit roter Farbe löslich ist. Die Löslichkeit in Alkohol ist gering.

0.0186 g Sbst.: 1.18 ccm 0.1-*n*. HCl.

$C_{13}H_9N_2 \cdot C_6H_2(OH)_2 \cdot CH_3$. Ber. N 8.86. Gef. N 8.88.

Fluorenazo-[4-oxy-1.3-dimethyl-benzol]: Bei Zugabe von Wasser zum Reaktionsgemisch erhält man fast fleischfarbene Flocken, die nach mehrmaligem Umlösen aus Alkohol/Wasser in trockenem Zustand ein gelbbraunes Pulver vom Schmp. 179—180° darstellen. Der Farbstoff löst sich in konz. Schwefelsäure mit Lila-, in Alkohol und Aceton mit Orangefarbe. Natronlauge verändert nach Orangerot.

0.0203 g Sbst.: 1.31 ccm 0.1-*n*. HCl.

$C_{13}H_9N_2 \cdot C_6H_2(OH)(CH_3)_2$. Ber. N 8.97. Gef. N 9.04.

Fluorenazobrenzcatechin: Die Darstellung dieses Farbstoffes nach oben beschriebenem Verfahren lieferte ein braunes Produkt vom Schmp. 172° bis 173°, das jedoch nur einen N-Gehalt von 6.10% statt 9.27% aufwies und nicht weiter untersucht wurde. Auch die Umsetzung von Brenzcatechindiacetat⁴⁾ mit Fluorendiazoniumchlorid in alkohol. Lösung lieferte kein befriedigendes Ergebnis. Es wurde ein fast weißer Niederschlag erhalten, dessen Schmelzpunkt nach mehrmaligem Lösen und Wiederausfällen mit Wasser ziemlich konstant bei 112—113° lag. Das Produkt zeigte jedoch nur einen Stickstoffgehalt von 1.09% und gab mit konz. Schwefelsäure nur eine sehr schwache rotviolette Färbung.

Zum Ziele führte schließlich der Umweg über das Brenzcatechinmono-*benzoat*, das, wie schon Witt und Mayer⁵⁾ angaben, leicht mit Diazoniumsalz kuppelt. Das *Benzoat* des Fluorenazobrenzcatechins bildet (aus wäbr. Aceton) schöne, glitzernde, gelbbraune Nadelchen vom Schmp. 223°. Beim Verseifen mit 20-proz. Natronlauge auf dem Wasserbad, Filtrieren und Fällen mit verd. Salzsäure scheidet sich der gewünschte Farbstoff in braunroten Flocken ab, die erneut in viel siedendem Alkohol gelöst und wiederum mit Wasser ausgefällt werden. Im trockenem Zustand bildet der Farbstoff ein grünlich-braunes Pulver vom Schmp. 175°. In konz. Schwefelsäure löst er sich mit rotvioletter, in Alkohol und Aceton mit gelber Farbe. Er bildet ein außerordentlich intensiv, prachtvoll carminrotes Natriumsalz mit violettem Stich. In Alkohol ist er mäßig löslich.

0.0160 g Sbst.: 1.06 ccm 0.1-*n*. HCl.

$C_{13}H_9N_2 \cdot C_6H_2(OH)_2$. Ber. N 9.27. Gef. N 9.28.

Fluorenazophloroglucin entsteht in ziemlicher Reinheit nur, wenn die alkohol. Komponenten bei Gegenwart von viel Kaliumacetat zusammengebracht und ohne Rücksicht auf etwa Ausgefallenes einige Stunden auf dem Wasserbad erhitzt werden. Nach dem Filtrieren der dunkelrotorangefarbenen Lösung wird so viel Alkohol abgedampft, daß an der Wand des Becherglases eine Abscheidung erkennbar wird. Man filtriert, säuert an und verdünnt mit

⁴⁾ Bauer, A. **107**, 246 [1858].

⁵⁾ Witt u. Mayer, B. **26**, 1076 [1893].

Wasser. Der Farbstoff scheidet sich dabei in roten Flocken ab, die filtriert und auf bekannte Weise mehrfach umgefällt werden. Im trocknen Zustand bildet der Farbstoff ein braunrotes Pulver, das im Röhrchen bei 215° erweicht, aber keinen eigentlichen Schmelzpunkt aufweist. Bei noch höherer Temperatur tritt Zersetzung ein. In konz. Schwefelsäure löst sich der Farbstoff violett, in Alkohol (schwer) orangefarben. Leichter löslich ist er in Aceton. Natronlauge vertieft die Farbe nach orangerot⁶⁾.

0.0213 g Sbst.: 1.33 ccm 0.1-n. HCl.

$C_{13}H_9N_2 \cdot C_6H_2(OH)_3$. Ber. N 8.81. Gef. N 8.76.

Fluorenazopyrogallol: Aus der alkohol. Reaktionslösung fällt der Farbstoff beim Verdünnen mit Wasser in braunen Flocken aus. Nach mehrmaligem Umfällen bildet er im trocknen Zustand ein braunes Pulver, das ebenfalls keinen Schmelzpunkt aufweist. In konz. Schwefelsäure löst er sich mit rotvioletter, in Alkohol und Aceton mit orangeroter Farbe, die mit Natronlauge nach Weinrot umschlägt.

0.0202 g Sbst.: 1.26 ccm 0.1-n. HCl.

$C_{13}H_9N_2 \cdot C_6H_2(OH)_3$. Ber. N 8.81. Gef. N 8.74.

140. Ernst Späth und Josef Schläger: Über die Inhaltsstoffe des roten Sandelholzes. II. Mittel.: Die Konstitution des Pterostilbens.

[Aus d. II. Chem. Laborat. d. Universität Wien.]

(Eingegangen am 24. Juli 1940.)

Nach den bisherigen Arbeiten über das rote Sandelholz besteht der ätherische Auszug dieses Pflanzenmaterials aus einer größeren Anzahl von farblosen und farbigen, phenolischen und nichtphenolischen, überwiegend aromatischen Stoffen, deren Abtrennung und Reindarstellung beträchtliche Schwierigkeiten bereiten. Es ist daher begreiflich, daß erst wenige definierte Verbindungen aus dem Sandelholz isoliert worden sind. Dazu gehören die farblosen Stoffe: Homopterocarpin, Pterocarpin und Santal und das intensiv farbige Santalin. Andere Verbindungen, die beschrieben worden sind, dürften voraussichtlich als Gemische anzusprechen sein.

Im Zuge unserer Untersuchungen über diese Pflanzenstoffe haben wir¹⁾ letzthin die Konstitution des Homopterocarpins aufgeklärt. In der vorliegenden Abhandlung beschäftigen wir uns mit der Struktur eines phenolischen Inhaltsstoffes des Sandelholzes, den wir als Pterostilben bezeichnet haben. Die Isolierung geschah in der folgenden Weise: Der in Äther leicht lösliche Teil des ätherischen Extraktes des roten Sandelholzes wurde mit heißem Tetrachlorkohlenstoff ausgezogen. Der beim Abdampfen dieses Lösungsmittels verbleibende Rückstand wurde in Äther gelöst und mit wäßriger Kalilauge fraktioniert ausgezogen. Die später auftretenden helleren Auszüge wurden nach dem Ansäuern mit Äther ausgeschüttelt und der Rückstand der ätherischen Extrakte aus Benzin krystallisieren gelassen. Nach dem Umlösen

⁶⁾ Arbeitet man in wäßriger Lösung, so fällt ein dunkelvioletttes Produkt aus, das jedoch nur einen N-Gehalt von 7.99 % zeigt. Die überstehende Flüssigkeit ist farblos. Dieses nicht näher untersuchte Produkt ist auch in heißem Alkohol kaum löslich, dagegen in Toluol mit purpurner und in Benzol mit tieferer Farbe.

¹⁾ E. Späth u. J. Schläger, B. **73**, 1 [1940].