

118. Über cis- und trans-Formen von Stilben-farbstoffen

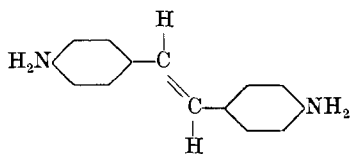
(18. Mitteilung über Azofarbstoffe und ihre Zwischenprodukte¹⁾)

von Paul Ruggli und Friedrich Lang.

(28. VII. 36.)

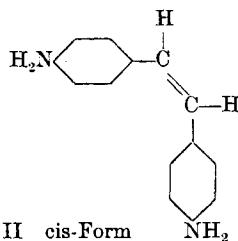
Unter den zahlreichen Theorien, welche die Substantivität von Baumwollfarbstoffen erklären sollen, geht eine von dem Gedanken aus, dass die Molekeln substantiver Farbstoffe aus langgestreckten geraden Ketten bestehen und diese sich an die langgestreckten Ketten der Cellulosemolekeln anlagern können. Obwohl diese Auffassung an sich recht plausibel ist, scheint sie mit Ausnahme einiger optischer Beobachtungen experimentell noch wenig gestützt zu sein. Massgebend war unter anderm wohl die übliche „langgestreckte“ Schreibweise der Benzidinfarbstoffe, bei welcher allerdings der Knick bei den (anti-)Azogruppen nicht berücksichtigt wurde. Es ist nach dieser Auffassung auch nicht ohne weiteres verständlich, warum die Farbstoffe aus o-Tolidin (3,3'-Dimethyl-4,4'-diamino-diphenyl) substantiv, die isomeren aus m-Tolidin (2,2'-Dimethyl-4,4'-diamino-diphenyl) hingegen nicht substantiv sind. Zur Erklärung wurde gelegentlich angenommen, dass in letzterem Fall die freie Drehbarkeit behindert ist²⁾, doch wissen wir darüber noch nichts Genaues.

Es erschien uns möglich, die Frage der sterischen Einflüsse bei den Stilbenfarbstoffen experimentell in Angriff zu nehmen. Die substantiven Farbstoffe aus p,p'-Diamino-stilben und seiner o,o'-Disulfosäure werden gewöhnlich in vereinfachter Schreibweise ebenfalls als gerade Ketten formuliert. Berücksichtigt man aber die Tatsache, dass in ihrer Mitte eine Äthylenbrücke — offenbar in trans-Konfiguration — vorliegt, so enthalten diese Farbstoffe auch in der Mitte noch einen Knick, entsprechend Formel I, in der man sich beidseitig noch die Azogruppe in Kupplung mit einem Naphthylamin- oder Naphtolderivat ergänzen muss. Immerhin mag man hier mit einigem guten Willen noch von einer mehr oder weniger geraden Kette reden.



I trans-Form

p,p'-Diamino-
stilben



II cis-Form

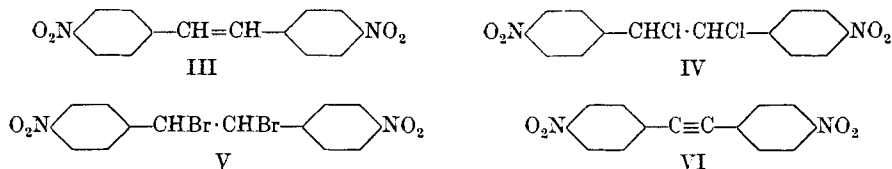
¹⁾ 16. und 17. Mitteilung Helv. **18**, 1414 (1935); **19**, 64 (1936).

²⁾ Vgl. z. B. *Hodgson*, J. Soc. Dyers Colour. **49**, 213 (1933); C. **1933**, II. 2004.

Dieses Argument fällt aber dahin, wenn es gelingt, das cis-p,p'-Diamino-stilben(II) und seine Disazofarbstoffe darzustellen; hier muss auf alle Fälle ein Winkel vorliegen; eine solche Molekel kann keinesfalls mehr als gerade oder langgestreckte Kette aufgefasst werden.

Wir stellten uns daher die Aufgabe, dieses cis-Diamin darzustellen. Vor kurzem haben *Ruggli* und *Zaestlin*¹⁾ bereits die cis-Form des ortho-ortho'-Diamino-stilbens durch Hydrierung von o,o'-Dinitro-tolan erhalten; da hier aber die räumlichen Verhältnisse hinsichtlich der Stellung der Aminogruppen zueinander weniger eindeutig sind, haben wir im vorliegenden Fall die einfacher gebaute p,p'-Reihe vorgezogen.

Das p,p'-Dinitro-stilben (III) ist bisher nur als trans-Form mit Sicherheit bekannt. *Walden* und *Kernbaum*²⁾ geben an, dass nach seiner Darstellung aus p-Nitro-benzylchlorid und Alkali aus dem rohen Präparat „niedrig schmelzende Teile“ mit Aceton extrahierbar sind, die aber keine scharfen Schmelzpunkte aufweisen und nicht ausdrücklich als cis-Form angesprochen werden. Ein bei 210—216° schmelzender Anteil gab auf Dinitro-stilben stimmende Zahlen; ein bei 165—174° schmelzender Körper war sauerstoffreicher. Nach unseren Erfahrungen betragen diese niederschmelzenden Anteile etwa 1%; einheitliche Substanzen lassen sich aber nur in minimaler Ausbeute gewinnen. Ein von uns beobachteter Körper vom Smp. 199° enthielt nach der Analyse 5 Sauerstoffatome. Auf diesem Wege war also ein zuverlässiges Material kaum zu gewinnen.



Wir wählten daher den Weg über das p,p'-Dinitro-tolan (VI). *Pfeiffer* und *Kramer*³⁾ haben dieses aus Dinitro-stilben (III) über sein Dichlorid (IV), *Reinhardt*⁴⁾ über das Dibromid (V) erhalten. Wir haben beide Darstellungen noch etwas ausgearbeitet. Die erstere Reaktion erschien uns zunächst sicherer, da die Chlorwasserstoffabspaltung oft zuverlässiger zur Acetylenbindung führt als die Bromwasserstoffabspaltung; doch lassen sich auch nach dem etwas bequemeren Verfahren über das Dibromid bei richtigem Arbeiten einwandfreie Dinitro-tolan-Präparate erzielen.

Das p,p'-Dinitro-tolan lässt sich nun durch Hydrierung in Gegenwart von Nickelkatalysator glatt in die cis-

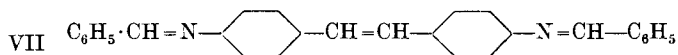
¹⁾ Helv. 18, 853 (1935).

³⁾ B. 46, 3658, 3659 (1913).

²⁾ B. 23, 1960 (1890).

⁴⁾ B. 46, 3598 (1913).

Form (II) des p,p'-Diamino-stilbens überführen; bei reinem Ausgangsmaterial wird daneben keine trans-Form beobachtet. Das cis-Diamin ist durch seinen Smp. 121⁰ und seine viel leichtere Löslichkeit vom trans-Diamin (Smp. 226⁰) leicht zu unterscheiden. Auch die Diacetyl- und Dibenzoyl-derivate sowie die durch Kondensation mit Benzaldehyd zugänglichen Di-benzalverbindungen (Azomethine, VII) zeigen grosse Schmelzpunktsunterschiede.

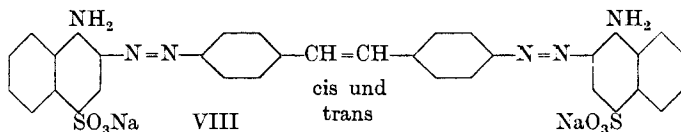


Desgleichen ist der Schmelzpunktsunterschied gegenüber p,p'-Diamino-tolan (Smp. 236⁰) sehr erheblich. Dass kein p,p'-Diaminodibenzyl (Smp. 136⁰) vorliegt, geht daraus hervor, dass sich unser cis-Amin durch Kochen mit Salzsäure in die bekannte trans-Form (I) umlagern lässt. Auch ist die Bildung der cis-Formen bei der partiellen Hydrierung von Tolanen durch Arbeiten von *E. Ott* wie von uns genügend belegt.

Das Di-chlorhydrat des cis-Diamins (II) ist in kaltem Wasser leicht löslich, das des trans-Diamins (I) schwerlöslich. Dies ermöglicht eine leichte Trennung der Amine für den Fall, dass man durch Anwendung unreiner (stilben-haltiger) Tolanderivate bei der Hydrierung ein Gemisch von cis- und trans-Form erhalten sollte, was aber vermieden werden kann.

Vor der Diazotierung war noch die Beständigkeit gegen Salzsäure zu prüfen. Das cis-Diamin kann 24 Stunden in n. Salzsäure gelöst stehen bleiben und dann sogar noch kurz aufgeköcht werden, ohne sich umzulagern; bei einstündigem Kochen mit 10-proz. Salzsäure geht es aber in die trans-Form über, deren schwerlösliches Chlorhydrat alsdann beim Erkalten auskrystallisiert.

Die Tetrazotierung der beiden stereoisomeren Amine wurde unter sorgfältigster Kühlung durchgeführt; die Kupplung mit zwei Mol Naphtionsäure zum „Stilbenrot G“ (VIII) erfolgte unter ähnlichen Bedingungen wie bei der Darstellung von Kongorot. Die Farbstoffe wurden ausgesalzen und nach einer von *C. Robinson* und *H. A. T. Mills*¹⁾ angegebenen Methode von Salz befreit. trans-Stilbenrot ist ein braunstichig rotes Pulver, das in Wasser eine trübe braunstichig rote Lösung gibt. cis-Stilbenrot ist ein rein rotes Pulver, in Wasser klar mit rein roter Farbe löslich.



¹⁾ Proc. Royal Soc. [A] 131, 576, 596 (1931).

Die Absorptionsspektren in wässriger Lösung (Fig. 1) wurden von Hrn. Stadtchemiker Dr. *H. Mohler* in Zürich aufgenommen, dem wir auch an dieser Stelle verbindlichst danken. Nach seinem Befund sind die Absorptionskurven im sichtbaren Gebiet des Spektrums einander ähnlich, doch ist diejenige des *cis*-Farbstoffs um etwa 200 Å nach kürzeren Wellen verschoben. Ähnliche Unterschiede sind bei *cis-trans*-Isomeren anderer Substanzklassen von *Errera* und von *Donle* beobachtet worden¹⁾. Bemerkenswert ist die geringere Absorption von *trans*-Stilbenrot im Ultraviolett.

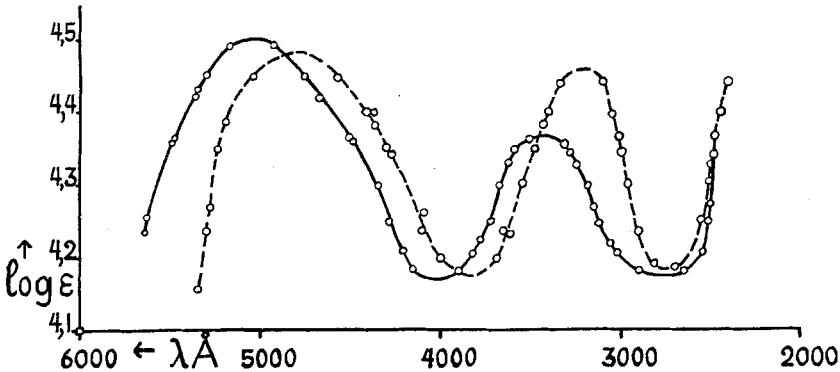


Fig. 1.

Ausgezogene Kurve: *trans*-Stilbenrot, Maxima bei 5040 und 3440 Å; Minima bei 4040 und 2760 Å.

Gestrichelte Kurve: *cis*-Stilbenrot, Maxima bei 4800 und 3200 Å; Minima bei 3800 und 2740 Å.

Es tritt also im sichtbaren Gebiet und im U. V. je eine Absorptionsbande auf. Als Abszissen wurden die Wellenlängen in Å aufgetragen, als Ordinaten die Logarithmen des molaren Extinktionskoeffizienten.

$$\epsilon = \frac{1}{c \cdot d} \cdot \log \frac{J_0}{J}$$

c = Konzentration in Mol/L; d = Schichtdicke in cm.

Beide Farbstoffe erwiesen sich als substantiv. Eine zahlenmässige Bestimmung der Substantivität gegenüber Baumwolle wurde nach der von *P. Ruggli*²⁾ früher angegebenen Methode ausgeführt³⁾. Die Substantivität wird dabei in Prozent des gesamten vorhandenen Farbstoffs als Differenz zwischen Aufziehvermögen und Abziehbarkeit bestimmt, und zwar nach bestimmten Standardbedingungen ohne und mit Glaubersalz, so dass sich für jeden Farbstoff zwei Werte bzw. zwei Gleichungen ergeben. Aus der untenstehenden Tabelle geht hervor, dass der *cis*-Farbstoff sogar erheblich substantiver ist. Die *cis*-Färbung ist allerdings heller

¹⁾ *Errera*, J. Physique Rad. 7, 215 (1926); *Donle*, Z. physikal. Ch. [B] 18, 146 (1932).

²⁾ *P. Ruggli*, Mell. Textilber. 15, 68 (1934).

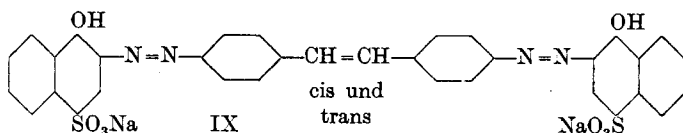
³⁾ Der Versuch wurde hier entsprechend verkleinert und die Gehaltsbestimmung der Restflotten kolorimetrisch statt titrimetrisch vorgenommen.

wegen der geringeren Ergiebigkeit, ein Zeichen, dass für die Bestimmung der Adsorption eine blosser Betrachtung der Färbung irreführend ist.

Da der cis-Farbstoff bestimmt angular gebaut ist, geht aus den Versuchen hervor, dass die Molekel eines substantiven Farbstoffs keine lange, gerade Kette zu bilden braucht. Über die Form und Grösse der Kolloidteilchen ist damit noch nichts gesagt.

Um sicher zu sein, dass der cis-Farbstoff sich nicht im Verlaufe seiner Darstellung umgelagert habe, wurde das Präparat noch einer reduzierenden Spaltung mit Stannochlorid unterworfen und ergab reines cis-p,p'-Diamino-stilben zurück.

Als zweites Beispiel haben wir die Tetrazoverbindungen des cis- und trans-Diamins noch mit *Nevile-Winther-Säure* (1-Naphtol-4-sulfosäure) gekuppelt und die Farbstoffe IX gereinigt; sie sollen der Kürze halber als „Stilbenviolett“ bezeichnet werden, da die Lösung des trans-Farbstoffs bordeauxviolett, die des cis-Farbstoffs rotviolett ist.



Wie aus untenstehender Tabelle hervorgeht, ist hier der cis-Farbstoff beim Versuch mit Glaubersalz ungefähr gleich substantiv wie trans. Die Färbungen sind verhältnismässig wenig ergiebig, verglichen mit der Farbe der Lösungen, was bei Farbstoffen in diesem wie im umgekehrten Sinn öfters vorkommt. Auch wenn man den Zahlen in Anbetracht der Kleinheit der Versuche keine grosse Genauigkeit beimisst, bleibt die qualitative Tatsache der Substantivität bestehen. — Wir gedenken zunächst die Eigenschaften dieser Farbstoffe unter Hinzuziehung der entsprechenden Tolan- und Dibenzyl-Verbindungen noch weiter zu vergleichen.

Tabelle.

	Na ₂ SO ₄ -Zusatz	Aufziehvermögen	Abziehbarkeit	Substantivität
trans-Stilbenrot . . .	ohne	10	0,2	9,8
	mit	34	8	26
cis-Stilbenrot	ohne	50	4	46
	mit	70	14	56
trans-Stilbenviolett . .	ohne	19	0,4	18,6
	mit	95	10	85
cis-Stilbenviolett . . .	ohne	25	0,4	24,6
	mit	94	10	84

Experimenteller Teil.

p,p'-Dinitro-tolan (VI).

a) Über das Dichlorid¹⁾. Je 10 g pulverisiertes *p,p'*-Dinitrostilben²⁾ werden in 100 cm³ Chloroform suspendiert und 30 Minuten lang ein lebhafter Chlorstrom bis zur Sättigung eingeleitet. Dann exponiert man 3—4 Tage am hellen Sonnenlicht oder an einer 300 Watt-Osramlampe, wobei im letzteren Falle auch über Nacht belichtet wird und zwar unter Berieselung der Gefässe mit Wasser. Dabei verwandelt sich das schwimmende gelbe Pulver in das farblose schwere Dichlorid, das sich absetzt. Die Rohausbeute beträgt 5 g; das Chloroform enthält daneben nur Harz. Die abgesaugten Krystalle werden mit Alkohol verrieben. Zur Weiterverarbeitung ist Umkrystallisieren erforderlich, und zwar am besten aus Acetylen-tetrachlorid (10 g:200 cm³), das die Substanz besser löst als Eisessig. Die Reinausbeute beträgt 3,5 g Dichlorid; unsere Präparate zeigten den Smp. 288° (unkorr.).

Die Überführung in *p,p'*-Dinitro-tolan gab in der bisherigen Ausführungsform bei grösseren Ansätzen bisweilen einen uneinheitlichen Reaktionsverlauf unter Bildung von Produkten mit zu hohem Schmelzpunkt; wir haben daher das Kaliumhydroxyd vorsichtiger einwirken lassen. 10 g feingepulvertes Dichlorid werden mit 100 cm³ Alkohol zum Sieden erhitzt und die Suspension unter Rühren inert 45 Minuten tropfenweise mit einer Lösung von 3 g Kaliumhydroxyd in 7,5 cm³ Wasser und 50 cm³ Alkohol versetzt. Die rotbraun gewordene Suspension wird weitere fünf Stunden unter Rückfluss gekocht und heiss abgesaugt. Man entfernt das Kaliumchlorid durch Waschen mit heissem Wasser, spült mit kaltem Alkohol nach und trocknet auf dem Wasserbad; die Ausbeute beträgt 7,5 g chlorfreies Produkt. Das Dinitro-tolan wird wiederholt aus Eisessig umkrystallisiert und ergibt 4,5 g (57% d. Th.) reine Substanz vom Smp. 202—203° (unkorr., Lit. 211°).

b) Über das Dibromid³⁾. 35 g gepulvertes *p,p'*-Dinitrostilben werden auf Glasplatten unter einer grossen Glasglocke in dünner Schicht neben einer Schale mit 15 g Brom zwei Tage dem hellen Sonnenlicht ausgesetzt, darauf frisch pulverisiert und mit weiteren 15 g Brom erneut zwei Tage belichtet. Eine dritte Belichtung mit frischem Brom bewirkt keine Gewichtszunahme mehr; diese betrug 17 g anstatt 20,8 g. Nach Waschen mit wenig Alkohol wird auf dem Wasserbad getrocknet. Die Bromierung verläuft ganz analog bei Verwendung einer 300 Watt-Osramlampe, die möglichst nahe gerückt werden muss.

¹⁾ Vgl. *Pfeiffer und Kramer*, B. **46**, 3658, 3659 (1913).

²⁾ *Walden und Kernbaum*, B. **23**, 1959 (1890).

³⁾ *Elbs und Bauer*, J. pr. [2] **34**, 344 (1886); *Reinhardt*, B. **46**, 3598 (1913).

40 g gewaschenes und gepulvertes Dibromid, das wegen seiner Schwerlöslichkeit nicht gut umkrystallisiert werden kann, werden in 400 cm³ Alkohol unter Rühren zum Sieden erhitzt und 55,5 cm³ methylalkoholisches Kaliumhydroxyd, enthaltend 10,4 g KOH, in 45 Minuten zugetropft, worauf man noch eine halbe Stunde weiterkocht. Die Aufarbeitung erfolgt wie oben und ergibt 22 g bromfreies Rohprodukt. Dieses wird mit 500 cm³ Eisessig ausgekocht, wobei einige Gramm Dinitro-stilben zurückbleiben, deren Anwesenheit wohl hauptsächlich auf die vorherige unvollständige Bromierung zurückzuführen ist. Das leichter lösliche Dinitro-tolan wird aus Eisessig in einer Reinausbeute von 14 g erhalten und schmilzt bei 211—214°, also etwas höher als das über das Dichlorid dargestellte Präparat.

Während die erstere Methode über das umkrystallisierbare Dichlorid sicherer zu einwandfreien Präparaten führt, gibt die zweite bessere Ausbeuten an Dibromid wie an Dinitro-tolan und ist präparativ bequemer, doch muss die letztere Substanz öfter umkrystallisiert werden.

cis-p,p'-Diamino-stilben (II).

10 g gepulvertes p,p'-Dinitro-tolan werden in 300 cm³ Essigester, 200 cm³ Alkohol und 40 cm³ Wasser suspendiert und mit 20 g Nickelkatalysator nach *H. Rupe* (gewogen als Rohkatalysator plus Tonpulver) bei Zimmertemperatur mit Wasserstoff geschüttelt. Je nach Güte des Katalysators ist die Aufnahme nach drei bis sieben Stunden beendet; sie betrug 5,5 Liter, während sich 5,8 Liter für die Reduktion der beiden Nitrogruppen und die Hydrierung der Acetylenbindung zur Äthylenbindung berechnen. Die vom Katalysator abgesaugte Lösung wird im Vakuum bei 20—30° auf etwa 80 cm³ abdestilliert, worauf beim Kühlen mit Eiswasser die Hauptmenge des cis-p,p'-Diamino-stilbens auskrystallisiert; der Rest wird durch weiteres Eindampfen gewonnen. Ausbeute 7 g oder 89% der Theorie. Die Substanz krystallisiert nach Umlösen aus Methylalkohol in grossen säulenförmigen hellgelben Prismen vom Smp. 121⁰¹). Sie ist in den meisten organischen Lösungsmitteln leicht löslich.

4,350 mg Subst. gaben 12,775 mg CO₂ und 2,715 mg H₂O

3,060 mg Subst. gaben 0,369 cm³ N₂ (18,8°, 732 mm)

C ₁₄ H ₁₄ N ₂	Ber. C 79,95	H 6,71	N 13,33%
	Gef. „ 80,09	„ 6,89	„ 13,57%

Verwendet man als Ausgangsmaterial für die Hydrierung ein nicht genügend umkrystallisiertes, über das Dibromid bereitetes Dinitro-tolan, so kann infolge Anwesenheit von Dinitro-stilben etwas

¹) Die Base kann nicht mit Diamino-tolan verwechselt werden, da dieses den Smp. 236° hat. Vgl. *Reinhardt*, B. 46, 3600 (1913).

trans-p,p'-Diamino-stilben vom Smp. 226° als Nebenprodukt auftreten. Dieses krystallisiert wegen seiner schweren Löslichkeit zuerst aus und kann leicht erkannt und entfernt werden. Eine weitere Reinigungsmethode besteht im Verreiben mit kalter verdünnter Salzsäure, worin das Chlorhydrat der cis-Form spielend löslich, dasjenige der trans-Form in der Kälte sehr schwer löslich ist. Mit Ammoniak erhält man die freien Basen zurück. Bei Verwendung reiner Ausgangsmaterialien für die Hydrierung haben wir ausschliesslich cis-p,p'-Diamino-stilben gefunden.

trans-p,p'-Diamino-stilben (I).

Man geht vom reinen trans-p,p'-Dinitro-stilben aus, das durch Auskochen mit Aceton von geringen Mengen niedriger schmelzender Produkte befreit ist. Bisher erfolgte die Reduktion mit Zinn und Salzsäure¹⁾, die man auch durch Stannochloridlösung ersetzen kann. Bequemer ist die katalytische Reduktion mit Nickelkatalysator in der oben beschriebenen Weise, wobei auf gründliches Auskochen des Katalysators zu achten ist. Hellgelbe Krystalle vom Smp. 226°. Die reinsten Präparate sollen nach C. Vernet²⁾ bei 231° schmelzen.

Umlagerung von cis- in trans-p,p'-Diamino-stilben.

Die cis-Form lässt sich stundenlang mit Alkohol allein ohne Veränderung kochen. Um die Beständigkeit gegen Säure zu prüfen, wurde eine Probe in n. Salzsäure gelöst 24 Stunden stehen gelassen und dann kurz aufgeköcht. Die Lösung blieb klar, also war kein schwerlösliches trans-Amin entstanden; mit Ammoniak wurde wieder die cis-Form erhalten. Kocht man jedoch die klare Lösung mit 10-proz. Salzsäure eine Stunde, so krystallisiert beim Erkalten das schwerlösliche trans-Amin-chlorhydrat. Nach dessen Zerlegung mit Ammoniak und Umkrystallisieren aus Alkohol zeigt die trans-Base den richtigen Smp. 226°.

Derivate des cis-p,p'-Diamino-stilbens.

Di-benzalverbindung (VII). 0,6 g cis-Amin in 2 cm³ heissem Alkohol wurden mit 2 cm³ Benzaldehyd versetzt, worauf sich bald gelbe Krystallblättchen abschieden. Der Rest wurde durch Eindunsten und Weglösen der Benzoesäure mit Bicarbonat erhalten. Beim Umkrystallisieren aus heissem Toluol schieden sich zuerst wenige Kryställchen des trans-Azomethins ab; Smp. 254°³⁾. Durch Petroläther wurde das cis-Azomethin als Hauptprodukt gefällt; es schmolz nach Umkrystallisieren aus Alkohol bei 104°.

¹⁾ Elbs und Hoermann, J. pr. [2] 39, 502 (1889); 47, 66 (1893).

²⁾ C. 1913, I. 2130; Arch. Gen. [4] 35, 148 (1913).

³⁾ C. Vernet, Arch. Gen. [4] 35, 148 ff.; C. 1913, I. 2130.

5,122 mg Subst. gaben 16,270 mg CO₂ und 2,660 mg H₂O
 4,432 mg Subst. gaben 0,308 cm³ N₂ (22,5°, 732 mm)
 $C_{28}H_{22}N_2$ Ber. C 87,00 H 5,75 N 7,25%
 Gef. „ 86,63 „ 5,81 „ 7,73%

Di-acetylverbindung. Aus cis-Diamin mit kaltem Pyridin-Essigsäure-anhydrid unter schwacher Selbsterwärmung¹⁾. Beim Kühlen mit Eiswasser krystallisieren zunächst einige farblose Schuppen des trans-Di-acetylderivates²⁾; beim Fällen der Mutterlauge mit Wasser erhält man das cis-Di-acetylderivat (Hauptprodukt), das aus Alkohol unter Zusatz von wenig Wasser in feinen farblosen Nadeln vom Smp. 172° krystallisiert.

4,910 mg Subst. gaben 13,135 mg CO₂ und 2,680 mg H₂O
 3,946 mg Subst. gaben 0,358 cm³ N₂ (24°, 732 mm)
 $C_{18}H_{16}O_2N_2$ Ber. C 73,43 H 6,17 N 9,52%
 Gef. „ 73,10 „ 6,12 „ 10,03%

Di-benzoylderivat. 0,5 g cis-Amin wurden in 10 cm³ kaltem Pyridin gelöst und mit 2 cm³ Benzoylchlorid versetzt, wobei die Temperatur auf 40° stieg. Nach Kühlung mit Eiswasser krystallisierten 0,15 g trans-Di-benzoylderivat (siehe unten); die Mutterlauge gab beim Fällen mit Wasser 0,9 g cis-Di-benzoylverbindung, die nach Umkrystallisieren aus Anisol farblose verfilzte Nadelchen vom Smp. 253° bildet.

3,908 mg Subst. gaben 11,501 mg CO₂ und 1,965 mg H₂O
 3,420 mg Subst. gaben 0,210 cm³ N₂ (20,2°, 737 mm)
 $C_{28}H_{22}O_2N_2$ Ber. C 80,34 H 5,30 N 6,71%
 Gef. „ 80,27 „ 5,63 „ 6,93%

Das noch unbekannte Di-benzoylderivat des trans-Diamins wurde analog dargestellt und ergab aus Nitrobenzol farblose glänzende Nadelchen vom Smp. 352°.

2,503 mg Subst. gaben 0,155 cm³ N₂ (20,1°, 740 mm)
 $C_{28}H_{22}O_2N_2$ Ber. N 6,71 Gef. N 7,02%

Die Pikrate der Basen haben wenig charakteristische Zersetzungspunkte.

cis- und trans-Stilbenrot (p,p'-Diamino-stilben → 2 Mol Naphthionsäure) (VIII).

cis-Form. 1,05 g cis-p,p'-Diamino-stilben (0,5 Centimol) wurden in 27 cm³ kalter n. Salzsäure (2,7 Centimol) gelöst, auf 0 bis -5° gekühlt und nach Zusatz von etwas Eis unter gutem Rühren auf einmal mit einer Lösung von 11 cm³ n. Natriumnitritlösung (1,1 Centimol) versetzt. Die hellrote Tetrazoniumsalzlösung wurde noch eine Stunde bei 0° gerührt.

¹⁾ Beim Erwärmen mit Essigsäure-anhydrid allein entstehen hochschmelzende Gemische, die wohl vorwiegend die trans-Form enthalten. Aus demselben Grunde haben Stoermer und Oehlert beim cis-p-Mono-amino-stilben die Acetylierung in Pyridin vorgezogen, B. 55, 1240 (1922).

²⁾ Bender und Schultz, B. 19, 3237 (1886).

Anderseits wurden 3,8 g Natrium-naphtionat-tetrahydrat (1,2 Centimol) und 4 g krystallisiertes Natriumacetat in 50 cm³ Wasser gelöst. Nach Kühlung auf 0° wurde die obige eiskalte Tetrazolösung unter Rühren in 10—15 Minuten zugetropft, worauf weitere 12 Stunden bei 0° gerührt und dann 48 Stunden lang stehen gelassen wurde. Die entstehende Suspension, welche die Farbsäure als dunkelblauen Niederschlag enthielt, wurde auf 70° erwärmt und durch Zusatz von etwa 2,7 g wasserfreier Soda in eine Lösung des roten Farbsalzes verwandelt. Dieses wurde durch allmählichen Zusatz von 15 g pulverisiertem Kochsalz ausgesalzen, abgesaugt und auf Ton getrocknet. Rohausbeute 5,3 g; berechnet 5,2 g.

Zur Reinigung wurden 3,5 g Rohfarbstoff mit 30 cm³ Wasser aufgeköcht, nach Zusatz von 100 cm³ kochendem Alkohol durch ein Filter gegossen und durch Zugabe von 5 g krystallisiertem Natriumacetat in 30 cm³ Alkohol und Kühlung zur Krystallisation gebracht. Der Farbstoff war nunmehr frei von Chlorionen; zur Entfernung von Natriumacetat wurde er noch mit 100 cm³ Alkohol ausgeköcht; Kakodylprobe negativ. Reinausbeute 50%. Zur Analyse wurde drei Stunden auf dem Wasserbad zur Konstanz getrocknet, wodurch bekanntlich meist keine absolute Trocknung erzielt wird.

$C_{34}H_{24}O_6N_6S_2Na_2$	Ber. N 11,64	S 8,83%
	Gef. „ 9,92	„ 7,95%

Atomverhältnis N : S Ber. 6 : 2 Gef. 6 : 2,1

Der Farbstoff war etwa 88-prozentig und enthielt nur etwas Wasser.

trans-Form. Der bereits bekannte¹⁾ trans-Farbstoff wurde in analoger Weise dargestellt. Ein Unterschied zeigte sich am Anfang in der Schwerlöslichkeit des trans-p,p'-Diamino-stilben-dichlorhydrats, das aber bei Zusatz von Natriumnitrit eine leichtlösliche Tetrazoverbindung gibt. Zum Umkrystallisieren des roten Rohfarbstoffs war etwas mehr Lösungsmittel erforderlich, z. B. auf 7,5 g Farbstoff 100 cm³ heisses Wasser und 300 cm³ Alkohol, dann 7 g krystallisiertes Natriumacetat in 50 cm³ Alkohol. Auch hier wurde das Natriumacetat durch Auskochen mit Alkohol, in dem der Farbstoff sehr wenig löslich ist, entfernt.

$C_{34}H_{24}O_6N_6S_2Na_2$	Ber. N 11,64	S 8,83%
	Gef. „ 9,48	„ 7,06%

Atomverhältnis N : S Ber. 6 : 2 Gef. 6 : 1,95

Der Farbstoff war etwa 81-prozentig.

Reduktive Spaltung des cis-Stilbenrots.

Nach einigen Vorversuchen in der trans-Reihe wurde 1 g cis-Farbstoff in 20 cm³ heissem Wasser gelöst und mit 1,5 g reinem krystallisiertem Stannochlorid in 2 cm³ Salzsäure (d = 1,19) ver-

¹⁾ Nr. 731 („Stilbenrot G“) der Farbstofftabellen von *Schultz-Lehmann*, Leipzig, 7. Aufl. (1931).

setzt, wobei teilweise die blaue Farbsäure ausfiel. Nun erwärmte man kurz zum Sieden und gab tropfenweise 1,75 cm³ Salzsäure zu, wodurch eine klare Reduktionslösung erhalten wurde. Beim Kühlen krystallisierten 1,2-Naphtylen-diamin-4-sulfosäure aus. Das Filtrat wurde mit verdünnter Natronlauge gefällt und gab 0,15 g cis-p,p'-Diamino-stilben, die nach Umlösen aus Alkohol den Smp. 118° zeigten.

In ähnlicher Weise gab die Reduktion des trans-Farbstoffs neben Naphtylen-diamin-sulfosäure das trans-Diamin zurück.

cis- und trans-Stilbenviolett (p,p'-Diamino-stilben → 2 Mol 1-Naphtol-4-sulfosäure) (IX).

Technisches *Nevile-Winther-Salz* wurde durch Umkrystallisieren seines Zinksalzes (+ 8 H₂O) gereinigt und als solches dosiert¹⁾. Durch Zerlegen mit Soda und Filtration erhielt man eine Stamm-lösung, von der eine entsprechende Menge mit der zur Neutralisation der sauren Tetrazolösung berechneten Menge Soda plus 60% Überschuss versetzt wurde. Solche Lösungen wurden mit den wie oben bereiteten Tetrazolösungen gekuppelt, wobei wieder ein 20-proz. Überschuss an Naphtol-sulfosäure verwendet wurde; nach mehrstündigem Rühren und Stehen über Nacht wurde auf dem Wasserbad erwärmt und mit 20 g Kochsalz ausgesalzen. Die auf Ton getrockneten noch salzhaltigen Farbstoffe wurden umkrystallisiert, indem je 1 g mit 100 cm³ Wasser heiss gelöst und mit 200 cm³ kochendem Alkohol versetzt wurde. Die heisse, durch eine Glasinternutsche filtrierte Lösung gab beim Kühlen auf 0° 0,47 g salz-freies Farbstoffpulver, das im Vakuum bei Zimmertemperatur getrocknet wurde und noch Wasser enthielt.

cis-Farbstoff.

4,200 mg Subst. gaben 0,295 cm³ N₂ (24,1°, 741 mm)

0,0920 g Subst. gaben 0,0570 g BaSO₄

C₃₄H₂₂O₈N₄S₂Na₂ Ber. N 7,74 S 8,85%

Gef. „ 7,87 „ 8,51%

Atomverhältnis N : S Ber. 4 : 2 Gef. 4 : 1,9

Der Farbstoff war etwa 98-prozentig.

trans-Farbstoff.

6,160 mg Subst. gaben 0,385 cm³ N₂ (27°, 742 mm)

0,1473 g Subst. gaben 0,0824 g BaSO₄

C₃₄H₂₂O₈N₄S₂Na₂ Ber. N 7,74 S 8,85%

Gef. „ 6,94 „ 7,68%

Atomverhältnis N : S Ber. 4 : 2 Gef. 4 : 1,94

Der Farbstoff war ungefähr 88-prozentig.

Färberische Versuche.

Die Färbeversuche wurden entsprechend den früheren Angaben²⁾, aber auf ein Fünftel verkleinert ausgeführt. Es wurden 3-proz. Färbungen in 20-facher Flotte her-

¹⁾ Friedländer und Taussig, B. 30, 1458 (1897).

²⁾ P. Ruggli, Mell. Textilber. 15, 68 (1934).

gestellt, indem je 0,03 g 100-proz. Farbstoff (bzw. von den niederprozentigen Präparaten eine entsprechend grössere Menge) in 20 cm³ heissem Wasser gelöst wurden. Zum Färben diente 1 g Baumwollgarn; in den Versuchen mit Salz wurden 0,2 g wasserfreies Natriumsulfat zugesetzt und eine Stunde bei 100° am Rückflusskühler gefärbt. Zur Bestimmung der aufgezogenen Menge wurde ein aliquoter Teil der gebrauchten Flotte gegen eine Standardlösung kolorimetriert. Da die gebrauchten Flotten etwas trüb und im Farbton bisweilen ein wenig verschoben waren¹⁾, wurde vor der Messung mit gleicher Menge Pyridin und dreifacher Menge Alkohol verdünnt. Über die Messung der Abziehbarkeit ist den früheren Angaben nichts hinzuzufügen.

Universität Basel, Anstalt für organische Chemie.

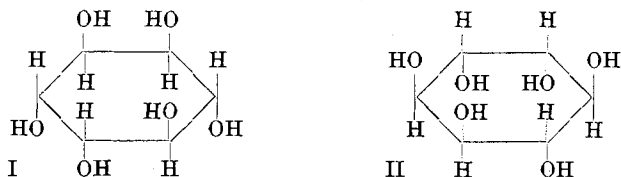
119. Recherches dans la série des cyclites²⁾ III³⁾.

Sur la configuration des inosites actives

par Théodore Posternak.

(30. VII. 36.)

Dans le règne végétal, on rencontre, comme on sait, assez fréquemment, sous forme d'éthers monométhyliques⁴⁾, deux antipodes optiques: la *d*-inosite et la *l*-inosite. Comme l'a fait observer *Bouveault*⁵⁾, un cyclo-hexane-hexol peut exister sous neuf formes stéréoisomères; deux d'entre elles (I et II) ne possèdent ni plan, ni centre de symétrie et sont énantiomorphes: elles représentent par conséquent la *d*- et la *l*-inosite.



Mais la configuration des inosites actives n'est pas complètement déterminée par ces considérations classiques de *Bouveault*; on peut, en effet, se demander à laquelle des deux formules I et II correspondent resp. l'inosite droite et l'inosite gauche. Pour résoudre cette question, nous avons tenté de transformer l'inosite

¹⁾ Dies wird bei Benzoazurin-ähnlichen Farbstoffen oft beobachtet; vgl. *P. Ruggli* und *A. Fischli*, *Helv.* **7**, 1013 (1924).

²⁾ Conformément à la nomenclature proposée par *Micheel*, *A.* **496**, 77 (1932), nous désignons sous le nom de *cyclites* les polyalcools cycliques de la famille des inosites et quercites.

³⁾ Communication I: *S. et Th. Posternak*, *Helv.* **12**, 1165 (1929); communication II: *Th. Posternak*, *Helv.* **15**, 948 (1932).

⁴⁾ L'éther monométhylrique de la *d*-inosite se nomme *pinite*, celui de la *l*-inosite *québrachite*.

⁵⁾ *Bl.* [3] **11**, 144 (1894).