

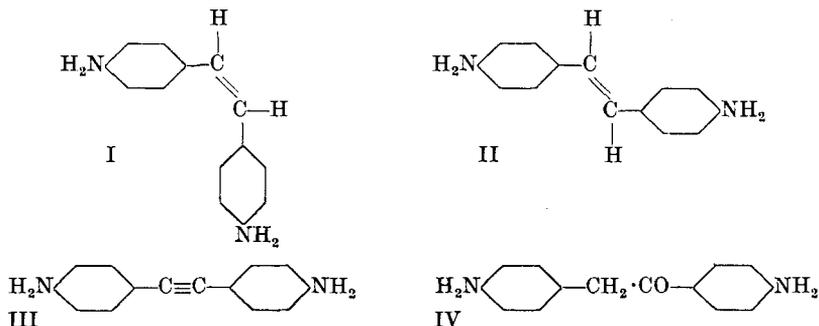
## 7. Tolan- und Desoxybenzoin-Farbstoffe

(19. Mitteilung über Azofarbstoffe und ihre Zwischenprodukte<sup>1)</sup>)

von Paul Ruggli und Friedrich Lang.

(23. XII. 37.)

In einer früheren Mitteilung<sup>1)</sup> haben wir die cis-Form des p,p'-Diamino-stilbens (I) beschrieben und zwei von ihr abgeleitete cis-Stilben-disazofarbstoffe mit den entsprechenden Farbstoffen aus trans-p,p'-Diamino-stilben (II) verglichen. Die cis-Farbstoffe erwiesen sich trotz ihrer angularen Bauart als kräftig substantiv gegen Baumwolle, wenn ihre Färbungen auch dem Auge heller erscheinen als die mit trans-Farbstoffen.



Zur Ergänzung dieser Reihe haben wir nunmehr auch Azofarbstoffe aus p,p'-Diamino-tolan (III) und p,p'-Diamino-desoxybenzoin (IV) untersucht.

Das p, p'-Diamino-tolan (III) wurde bisher durch chemische Reduktion der Dinitro-Verbindung erhalten<sup>2)</sup>. Wie schon *Zincke* und *Fries*<sup>3)</sup> beobachteten, ist es in gelöstem oder feuchtem Zustande ein ziemlich empfindlicher Körper, der schon durch längeres Kochen mit Alkohol teilweise verharzt, teilweise unter Hydratisierung der dreifachen Bindung in Diamino-desoxybenzoin (IV) übergeht; ähnlich reagiert es beim Kochen mit Mineralsäuren oder Eisessig. Infolgedessen war bei der bisherigen Darstellung, Aufarbeitung und Reinigung grosse Vorsicht erforderlich.

Wir haben die Reduktion katalytisch durchgeführt. Nachdem wir früher<sup>4)</sup> durch Hydrierung von Dinitro-tolan mit 7 Mol Wasser-

<sup>1)</sup> Letzte Mitteilung *Helv.* **19**, 996 (1936).

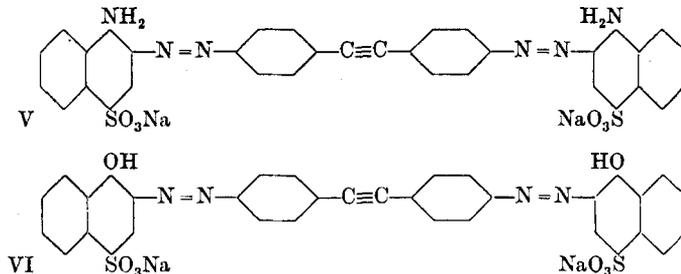
<sup>2)</sup> *H. Reinhardt*, *B.* **46**, 3599, 3600 (1913).

<sup>3)</sup> *A.* **325**, 73 (1902); *H. Reinhardt*, *B.* **46**, 3600 (1913).

<sup>4)</sup> *Helv.* **19**, 1002 (1936).

stoff unter Mithydrierung der Acetylenbindung cis-Diamino-stilben erhalten hatten, war allerdings der Erfolg bei Unterbrechung nach Aufnahme von 6 Mol Wasserstoff zunächst unsicher, da bei einigen andern Fällen<sup>1)</sup> die Reduktion der Nitrogruppen von der Hydrierung der ungesättigten Mittelgruppe nicht in glatten Stufen zu trennen war. Im vorliegenden Falle war das Ergebnis günstiger. Nach Aufnahme der berechneten Wasserstoffmenge krystallisierten 60% p,p'-Diamino-tolan direkt in reiner Form, weitere 22% waren etwas weniger rein. Erst in der letzten Mutterlauge waren 17% des viel leichter löslichen cis-p,p'-Diamino-stilbens (I) enthalten, die leicht abzutrennen waren.

Das p,p'-Diamino-tolan (III) wurde durch einige Derivate charakterisiert (vgl. den experimentellen Teil) und dann zur Darstellung zweier Farbstoffe verwendet<sup>2)</sup>. Die Kupplung der Tetrazoverbindung mit zwei Mol Naphtionsäure — ähnlich wie bei der Darstellung von Kongorot — ergab einen roten Farbstoff („Tolanrot“<sup>3)</sup>), der gut gereinigt werden konnte und der Formel (V) entsprach. Die Baumwollfärbung ist braunrot. Durch Kupplung von tetrazotiertem Diamino-tolan mit zwei Mol *Nevile-Winther*-Säure (1-Naphtol-4-sulfosäure) entstand ein „Tolanviolett“ (VI), das Baumwolle rotviolett färbt, aber nur in Gegenwart von Glaubersalz.



Die färberische Prüfung, deren Einzelheiten aus der folgenden Tabelle hervorgehen, ergab, dass beide Farbstoffe substantiv sind<sup>4)</sup>, obwohl die Färbungen heller aussehen als die der entsprechenden Stilbenfarbstoffe. Beim Tolanviolett zeigen die Zahlen eine Baumwollaffinität nur in Gegenwart von Salz, ein Fall, der auch bei ein-

<sup>1)</sup> P. Ruggli und O. Schmid, *Helv.* **18**, 1232 (1935); P. Ruggli und A. Staub, *Helv.* **19**, 1291 (1936); **20**, 38 (1937). Auch bei der Darstellung von o-Amino-tolan verlief die Hydrierung ungünstig, sodass wir zur chemischen Reduktion der Nitroverbindung zurückkehrten. *Helv.* **18**, 1220 (1935).

<sup>2)</sup> Schon von der Firma *Kalle & Co.* dargestellt. D. R. P. 45371; *Frdl.* **2**, 457. *H. Reinhardt*, *B.* **46**, 3601 (1913).

<sup>3)</sup> Nicht zu verwechseln mit einem Farbstoff dieses Namens, der aus diazotiertem Anilin und K-Säure entsteht; *Schultz'* Tabellen Nr. 42, 7. Auflage.

<sup>4)</sup> Schon bekannt durch das zitierte Patent der Firma *Kalle & Co.*

zelenen technischen Farbstoffen wie Diaminblau 2 B (Benzidin  $\rightarrow$  2 Mol H-Säure) gelegentlich vorkommt.

Tabelle.

	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> -Zusatz	Aufziehvermögen	Abziehbarkeit	Substantivität
Tolanrot . . . .	ohne	40	3	37
Tolanrot . . . .	mit	62	6	56
Tolanviolett . .	ohne	6	1	5
Tolanviolett . .	mit	38	8	30

Diese Ergebnisse wurden durch Diffusionsversuche bestätigt, wobei neben den Tolanfarbstoffen auch die früheren Präparate von cis- und trans-Stilbenfarbstoffen untersucht wurden. Zum Vergleich wurde noch Kongorot herangezogen. Durch neutrale 2-proz. Gelatinegallerte diffundieren alle diese Farbstoffe auch in Tagen nur um 1—2 mm, was sie auf gleiche Stufe mit dem Kongorot stellt und ihren kolloiden Charakter beweist.

Obwohl wir nicht an der Konstitution der Tolanfarbstoffe zweifeln, wurde versucht, durch reduktive Spaltung von Tolanrot (V) Diaminotolan zurückzuerhalten, um zu beweisen, dass während der Diazotierung und Kupplung nicht etwa Wasseranlagerung zu Diamino-desoxybenzoin stattgefunden hat. Da man allerdings hierzu mit stark salzsaurer Zinn(II)chloridlösung mehrere Minuten kochen muss, wurde Diamino-desoxybenzoin erhalten. In ähnlicher Weise erhielten *Zincke* und *Fries*<sup>1)</sup> bei dem Versuch, das p, p'-Diamino-tolan durch Verkochen seines Tetrazoniumsulfates mit Säure zum Dioxytolan zu gelangen, statt dessen in schlechter Ausbeute Dioxy-desoxybenzoin.

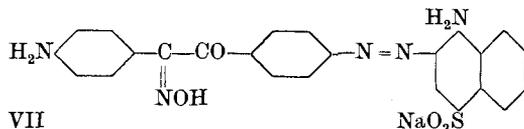
Wir mussten uns daher mit dem Nachweis begnügen, dass die Acetylenbindung zum mindesten bei der Tetrazotierung, die ja in diesem Sinn die gefährlichere Operation ist, intakt bleibt, indem wir aus tetrazotiertem Diamino-tolan durch Verkochen mit Alkohol unter Abstumpfen der Säure Tolan erhielten, das frei von Desoxybenzoin war.

Eine weitere Möglichkeit wäre in dem Vergleich mit den entsprechenden Desoxybenzoin-farbstoffen gelegen, die man durch Tetrazotieren von p, p'-Diamino-desoxybenzoin und nachfolgende Kupplung erhalten sollte. *H. Reinhardt*<sup>2)</sup> bemerkt dazu kurz, dass Diamino-desoxybenzoin keine substantiven Baumwollfarbstoffe, sondern nur Wollfarbstoffe gibt. Er weist auch darauf hin, dass Diamino-desoxybenzoin (IV) mit drei Mol salpetriger Säure reagiert.

<sup>1)</sup> A. 325, 75 (Anmerkung) (1902).

<sup>2)</sup> B. 46, 3601 (1913).

Wir haben *p,p'*-Diamino-desoxybenzoin (IV) mit genau zwei Mol salpetriger Säure umgesetzt, in der Meinung, dass wohl zunächst die beiden Aminogruppen diazotiert würden<sup>1)</sup>. Die Analyse des roten Kupplungsproduktes mit Naphtionsäure weist jedoch auf die Formel VII hin.

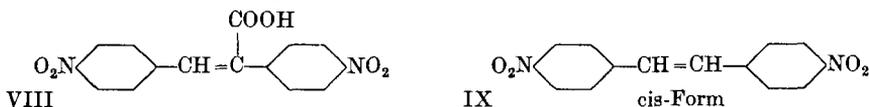


Das analytisch bestimmte Atomverhältnis N : S wie 5 : 1 zeigt, dass hier nur einseitige Kupplung, also offenbar auch nur einseitige Diazotierung stattgefunden hat, indem das zweite Mol salpetriger Säure zur Bildung der Isonitrosoverbindung verbraucht wurde.

Die freie Aminogruppe liess sich in dem Farbstoff nachweisen, indem die (schwache) orange Baumwollfärbung auf der Faser nachdiazotiert und alkalisch mit H-Säure zu Blauviolett entwickelt werden konnte. Auch präparativ liess sich der Farbstoff nochmals diazotieren und mit 6-Brom-2-naphtol kuppeln. Aus dem Bromgehalt des sorgfältig gereinigten Farbstoffs geht hervor, dass eine zweite Kupplung, wenn auch unvollständig (zu etwa 40%), eingetreten ist.

Zur Frage des *cis-p,p'*-Dinitro-stilbens (IX).

In der vorigen Arbeit<sup>2)</sup> haben wir das *cis-p,p'*-Diamino-stilben (I) durch Hydrierung von Dinitro-tolan in glatter Reaktion dargestellt; auch jetzt bleibt diese Darstellung die beste. Immerhin sollte dieses *cis*-Diamin (I) natürlich auch aus *cis-p,p'*-Dinitro-stilben (IX) durch Reduktion zugänglich sein. Wir haben daher einige Versuche zur Darstellung dieses letzteren ausgeführt.



Die Möglichkeit, in den niedriger schmelzenden Nebenprodukten der Darstellung von *trans-p,p'*-Dinitro-stilben<sup>3)</sup> die *cis*-Form zu finden, hatte sich nicht verwirklicht<sup>4)</sup>. Dagegen sollte der *cis*-Dinitro-körper (IX) nach neueren Erfahrungen<sup>5)</sup> durch Kondensa-

<sup>1)</sup> Eine Andeutung hierfür ergibt sich aus der Angabe von *Zincke* und *Fries*, dass sie durch Tetrazotieren von Diamino-desoxybenzoin-sulfat in 50-proz. Schwefelsäure und nachfolgendes Verkochen Dioxy-desoxybenzoin erhielten, allerdings in schlechter Ausbeute. A. 325, 75 (1902). Vgl. auch *Reinhardt*, B. 46, 3601 (1913).

<sup>2)</sup> *Helv.* 19, 996 (1936).

<sup>3)</sup> *Walden* und *Kernbaum*, B. 23, 1960 (1890).

<sup>4)</sup> *Helv.* 19, 997 (1936).

<sup>5)</sup> *T. W. J. Taylor* und *P. M. Hobson*, Soc. 1936, 181; *P. Ruggli* und *A. Staub*, *Helv.* 20, 37 (1937).

tion von p-Nitro-benzaldehyd mit p-Nitrophenyl-essigsäure und Decarboxylierung der entstehenden p,p'-Dinitro-stilben- $\mu$ -carbonsäure ( $\alpha$ -p-Nitrophenyl-p-nitro-zimtsäure, Formel VIII) erhalten werden. N. M. Cullinane<sup>1)</sup> hat bei der Kondensation der genannten beiden Komponenten mit Piperidin unter spontaner Decarboxylierung blasse gelbe Nadeln vom Smp. 234° erhalten<sup>2)</sup>, die als 4,4'-Dinitro-stilben (ohne sterische Bezeichnung) angesprochen wurden. Wir erhielten nach dieser Vorschrift nur höher schmelzende Produkte, teils vom Smp. 260—270°, teils 285°, die im wesentlichen aus trans-Form bestanden.

Wir haben dann durch Kondensation von p-Nitro-benzaldehyd und p-nitrophenyl-essigsäurem Natrium mit Essigsäure-anhydrid und Zinkchlorid die Säure VIII in Substanz dargestellt<sup>3)</sup> und sie anschließend mit Chinolin und Kupferpulver decarboxyliert. Dabei liess sich — neben etwas trans-Form — eine einheitliche Substanz vom konstanten Smp. 185° gewinnen, die wir als cis-p,p'-Dinitro-stilben ansprechen. Sie liess sich einerseits durch Erhitzen mit Nitrobenzol und etwas Jod<sup>4)</sup> in die bekannte trans-Form umlagern, andererseits ergab sie bei der katalytischen Reduktion in der erwarteten Weise das cis-p,p'-Diamino-stilben.

## Experimenteller Teil.

### p, p'-Dinitro-tolan.

Da wir grössere Mengen dieser Substanz darzustellen hatten, haben wir einige weitere Verbesserungen an der früheren Darstellung<sup>5)</sup> angebracht.

a) Über Dinitro-stilben-dichlorid. Die übliche Chlorierung des p,p'-Dinitro-stilbens in Chloroform-Suspension erfordert mehrtägiges Belichten, was wohl hauptsächlich auf die Schwerlöslichkeit zurückzuführen ist.

5 g reines Dinitro-stilben wurden in 200 cm<sup>3</sup> siedendem Eisessig, der etwa 1,5 g löst, ½ Stunde an einer starken Glühlampe mit einem lebhaften Chlorstrom behandelt, wobei die gelbe Substanz in eine farblose milchige Trübung überging, die nach Erkalten in Wasser gegossen wurde. Der viel zu tiefe Schmelzpunkt der Substanz (7 g) wies auf ein Gemisch hin, das auch durch Krystallisation nicht trennbar war. Trotzdem erhielt man daraus 3,2 g halogenfreies Dinitro-tolan.

5 g Dinitro-stilben wurden in 50 cm<sup>3</sup> heissem Nitrobenzol gelöst und nahe an einer starken Lampe mit Chlor gesättigt, bis gelbe Dämpfe über der Flüssigkeit erschienen; dann liess man eine weitere halbe Stunde im Licht stehen, worauf beim Erkalten Krystallisation eintrat. Smp. 282—286° (Ruggli und Lang 288°, Pfeiffer und Kramer 302°).

b) Über Dinitro-stilben-dibromid, jetzt die beste Methode. Bisher musste die fein gepulverte Substanz 4 Tage in einer Bromatmosphäre belichtet werden. Da das Pulver nicht völlig durchreagiert und das schwer lösliche Dibromid praktisch kaum

<sup>1)</sup> Soc. **123**, 2060 (1923).

<sup>2)</sup> Die trans-Form des Dinitro-stilbens schmilzt bei 288°.

<sup>3)</sup> W. Borsche hatte bereits den Ester durch Kondensation mit Piperidin erhalten und ihn zur Säure verseift. B. **42**, 3598 (1909).

<sup>4)</sup> Methode von Ruggli und Staub, Helv. **20**, 39, 44 (1937).

<sup>5)</sup> Helv. **19**, 1001 (1936); vgl. dort die frühere Literatur.

unzukrystallisieren ist, musste das rohe Bromierungsprodukt auf Dinitro-tolan verarbeitet werden, wobei eine gewisse Menge Dinitro-stilben abzutrennen war, was allerdings durch die Löslichkeitsunterschiede erleichtert wird.

Auch hier bewährte sich die Anwendung eines Lösungsmittels. 10 g Dinitro-stilben, das durch Auskochen mit Aceton gereinigt ist, werden in 100 cm<sup>3</sup> siedendem Nitrobenzol<sup>1)</sup> gelöst. Dann lässt man ohne weitere Erwärmung unter Belichtung mit einer möglichst nahe gestellten starken Osramlampe in 10 Minuten eine Mischung von 2 cm<sup>3</sup> Brom und 5 cm<sup>3</sup> Nitrobenzol zutropfen, wobei das Ende des Tropftrichters unter die Lösung getaucht wird. Nach kurzer Zeit krystallisiert das Dibromid in glänzenden farblosen Nadelchen aus. Falls die Ausscheidung gelb ist, muss sie durch Erwärmen wieder gelöst werden. Dann lässt man im Licht erkalten und kühlt schliesslich, worauf die Substanz abgesaugt und gut mit Alkohol gewaschen wird. Ausbeute 13 g Dibromid (81% der Theorie) vom Smp. 283°.

In Anbetracht der hier erhaltenen grösseren Krystalle ist auf gutes Pulverisieren Wert zu legen. Dann werden je 10 g in 100 cm<sup>3</sup> kochendem Alkohol unter gutem Rühren mit 2,6 g Kaliumhydroxyd (gelöst in Methanol, berechnete Menge) umgesetzt und ergeben 5,8 g Rohprodukt. Dieses wird in 200 cm<sup>3</sup> heissem Eisessig gelöst, worauf zuerst 1,4 g eines unreinen Gemisches in kurzen rotbraunen Nadelchen krystallisiert<sup>2)</sup>. Nun wird vorteilhaft dekantiert und die Lösung durch nochmaliges Erhitzen geklärt, worauf beim Erkalten die Hauptmenge des Dinitro-tolans in langen Nadeln krystallisiert, die durch Umkrystallisieren völlig rein werden. Smp. 210—212° (Reinhardt 208°, Pfeiffer und Kramer 211°). Reinausbeute 61,5% der Theorie.

### p, p'-Diamino-tolan (III).

Das zur katalytischen Reduktion verwendete Dinitro-tolan muss rein (Smp. 210—212°) und dinitro-stilben-frei sein, da eine Trennung der Reduktionsprodukte schwierig wäre<sup>3)</sup>. 3 g werden in 100 cm<sup>3</sup> Essigester, 100 cm<sup>3</sup> Alkohol und 20 cm<sup>3</sup> Wasser suspendiert<sup>4)</sup> und mit 5 g Nickelkatalysator nach *H. Rupe* im Wasserstoff geschüttelt, bis die für 12 Atome berechnete Menge von 1500 cm<sup>3</sup> aufgenommen ist. Dabei tritt völlige Lösung ein; die Aufnahme erfolgt rasch und gleichmässig und wird erst gegen Schluss etwas langsamer, sodass sie nach 1—2 Stunden beendet ist.

Nach Absaugen des Katalysators werden die Lösungsmittel im Vakuum bei einer Badtemperatur von 30—40° bis auf 100 cm<sup>3</sup> abdestilliert, worauf Krystallisation eintritt, die durch gute Kühlung vervollständigt wird. Durch Absaugen erhält man 1,4 g oder 60% der Theorie gelbe Krystalle von reinem Diamino-tolan, Smp. 234 bis 235° (statt 236°). Durch Einengen der Mutterlauge erhält man weitere 0,5 g in weniger reiner Form (Smp. 220—230°), die nach Umlösen bei 232° schmelzen. Das letzte Krystallisat aus der Hydrierlösung ergab 0,4 g oder 17% der Theorie cis-p,p'-Diamino-stilben

<sup>1)</sup> Pfeiffer und Eistert (J. pr. [2] 124, 176 (1930)) haben in kochendem Eisessig bromiert, doch ist die Löslichkeit in Nitrobenzol besser.

<sup>2)</sup> Die bei 210—230° schmelzende Substanz enthält Dinitro-stilben, doch lässt sich mit Eisessig etwas Dinitro-tolan ausziehen.

<sup>3)</sup> Vgl. *H. Reinhardt*, B. 46, 3601 (1913).

<sup>4)</sup> Eine Verringerung der Lösungsmittelmenge führt zu rot gefärbten, nicht einheitlichen Produkten, die vielleicht durch Selbstkondensation entstanden sind.

vom Rohsmp. 110—115°. Die Gesamtausbeute entspricht also der theoretischen (2,3 g).

Ein Versuch, bei dem nur 95% der berechneten Wasserstoffmenge verwendet wurde, ergab ebenfalls als Nebenprodukt etwas cis-Diamino-stilben<sup>1)</sup>. Bei Anwendung von 90% Wasserstoff liess sich die Bildung des letzteren vermeiden, doch sank dann die Gesamtausbeute auf 78%, sodass wir die Verwendung der berechneten Wasserstoffmenge vorziehen. Nebenbei bestätigten wir die von *H. Rupe* oft beobachtete Erscheinung, dass solche Hydrierungen bei Abwesenheit von Wasser nur sehr langsam verlaufen. Zum Umkrystallisieren des Diamino-tolans gebrauchen *Zincke* und *Fries* heissen absoluten Alkohol; auch *H. Reinhardt* empfiehlt grosse Mengen siedenden Spirit. Wir bevorzugten Anisol (1 g: 30 cm<sup>3</sup>), aus dem beim Erkalten grosse schwachgelbe Prismen vom Smp. 236° erhalten wurden, die sich an der Luft braun färben. In Pyridin, Dioxan und Anilin ist die Base leicht löslich, in Chloroform schwerlöslich.

#### Derivate des p, p'-Diamino-tolans.

Das Chlorhydrat und Sulfat ist bereits von *Zincke* und *Fries* beschrieben<sup>2)</sup>.

Das Diacetyl-derivat, das diese Forscher als weisse Nadeln vom Smp. über 270° beschreiben, bildet nach Umkrystallisieren aus Eisessig farblose durchscheinende Nadelchen vom Smp. 281°, deren Reinheit wir durch Analyse bestätigten, um sicher zu sein, dass die Acetylenbindung intakt geblieben ist.

4,437 mg Subst.	gaben 12,900 mg CO <sub>2</sub>	und 2,465 mg H <sub>2</sub> O
4,743 mg Subst.	gaben 0,413 cm <sup>3</sup> N <sub>2</sub>	(22,6°, 742 mm)
C <sub>18</sub> H <sub>16</sub> O <sub>2</sub> N <sub>2</sub>	Ber. C 73,95	H 5,52 N 9,59%
	Gef. „ 74,27	„ 5,82 „ 9,81%

Das Di-benzoylderivat, mit Benzoylchlorid in gekühltem Pyridin erhalten, bildet nach Umkrystallisieren aus Nitrobenzol kleine farblose durchscheinende Blättchen vom Smp. 332°.

3,476 mg Subst.	gaben 10,290 mg CO <sub>2</sub>	und 1,445 mg H <sub>2</sub> O
5,087 mg Subst.	gaben 0,317 cm <sup>3</sup> N <sub>2</sub>	(22,5°, 738 mm)
C <sub>28</sub> H <sub>20</sub> O <sub>2</sub> N <sub>2</sub>	Ber. C 80,74	H 4,84 N 6,73%
	Gef. „ 80,74	„ 4,65 „ 6,98%

Das Di-benzalderivat wird erhalten, indem man die heisse Lösung von 0,2 g Diamino-tolan in 30 cm<sup>3</sup> absolutem Alkohol mit 0,2 g Benzaldehyd versetzt. Das bald ausfallende gelbe Azomethin schmilzt nach Umkrystallisieren aus Benzol, Toluol oder Pyridin unter Zusatz von Tierkohle grösstenteils bei 207°, enthält aber noch eine kleine Menge einer höherschmelzenden Verunreinigung, die nicht entfernt werden konnte und sich auch in dem zu hohen Kohlenstoffwert zeigt.

C <sub>28</sub> H <sub>20</sub> N <sub>2</sub>	Ber. C 87,46	H 5,24	N 7,28%
	Gef. „ 88,17	„ 5,57	„ 7,54%

<sup>1)</sup> Der im Wasserstoffstrom reduzierte Katalysator gibt von sich aus etwas Wasserstoff ab.

<sup>2)</sup> A. 325, 73 (1902).

Farbstoff aus p, p'-Diamino-tolan („Tolanrot“ V).

1,04 g Diamino-tolan (5 Millimol) wurden in 28 cm<sup>3</sup> n. Salzsäure (28 Millimol) aufgeschlämmt, auf -5° gekühlt und unter gutem Rühren und Zusatz von etwas Eis auf einmal mit 11 cm<sup>3</sup> n. Natriumnitritlösung (11 Millimol) versetzt. Nach kurzer Zeit ging das ziemlich schwerlösliche Chlorhydrat in eine klare, schwach orange gefärbte Tetrazoniumchloridlösung über, die noch kurze Zeit weiter gerührt wurde.

Diese Lösung wurde innert 10 Minuten unter Rühren und Kühlen in eine Kupplungslösung eingetropf, die aus 3,5 g Natriumnaphthionat-tetrahydrat (11 Millimol) und 4 g Natriumacetat-trihydrat (30 Millimol) bereitet war. Die blauschwarze Farbsäure fiel alsbald aus und wurde zur vollständigen Kupplung noch einige Stunden weiter gerührt und über Nacht stehen gelassen. Die dunkelblaue Suspension wurde unter Erwärmen auf dem Wasserbad durch Zusatz von 3 g wasserfreiem Natriumcarbonat in das rote Farbsalz übergeführt, das mit feingepulvertem Kochsalz oder Kochsalzlösung ausgesalzen wurde. Nach Trocknen auf Ton betrug die Rohausbeute 5,8 g.

Zur Reinigung wurden je 2 g des rohen Farbstoffs in 50 cm<sup>3</sup> heissem Wasser gelöst, mit 100 cm<sup>3</sup> heissem Alkohol versetzt und rasch durch ein Faltenfilter gegossen. Beim Erkalten krystallisierten 1,2 g Farbstoff (nahezu der berechneten Ausbeute entsprechend), die im Exsikkator über Calciumchlorid getrocknet wurden. Das rotbraune Pulver war frei von Chlorionen. Eine 0,15-proz. Lösung zeigt dunkelrote Farbe.

5,885 mg Subst. gaben 0,604 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (21°, 726 mm)

0,1490 g Subst. gaben 0,0953 g BaSO<sub>4</sub>

C<sub>34</sub>H<sub>22</sub>O<sub>6</sub>N<sub>6</sub>S<sub>2</sub>Na<sub>2</sub> Ber. N 11,67 S 8,90%

Gef. „ 11,54 „ 8,76%

Atomverhältnis N : S Ber. 6 : 2 Gef. 6 : 1,99.

Farbstoff aus p, p'-Diamino-tolan und 2 Mol 1-Naphtol-4-sulfosäure („Tolanviolett“ (VI).

Zur Bereitung der Kupplungslösung wurden 4 g 1-Naphtol-4-sulfosaures Zink (mit 8 Mol H<sub>2</sub>O), entsprechend 6,1 Millimol, in 20 cm<sup>3</sup> Wasser gelöst und das Zink durch Zugabe einer Lösung von 1,75 g krystallisierter Soda (6,1 Millimol) in 5 cm<sup>3</sup> Wasser gefällt. In dem vom basischen Zinkcarbonat abgesaugten Filtrat wurden weitere 6 g krystallisierte Soda (20 Millimol) gelöst, worauf man eine wie oben bereitete Tetrazoniumsalzlösung aus Diamino-tolan unter Kühlung und Rühren zutropfte. Der ausfallende violette Farbstoff wurde in der schwach alkalischen Lösung einige Stunden weiter gerührt, über Nacht stehen gelassen und auf dem Wasserbad er-

wärmt. Nach Erkalten wurden 4,35 g schwarzviolett Pulver abgesaugt.

Zur Reinigung wurde je 1 g Rohfarbstoff in 80 cm<sup>3</sup> heissem Wasser gelöst, durch ein Faltenfilter gegossen und mit einer Lösung von 5 g Natriumacetat in 150 cm<sup>3</sup> heissem Alkohol versetzt. Die nach Erkalten abgesaugten 0,57 g Farbstoff wurden durch dreimaliges Auskochen mit 50 cm<sup>3</sup> Alkohol von anhaftendem Natriumacetat befreit.

5,920 mg Subst. gaben 0,358 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (21,6°, 738 mm)

0,1906 g Subst. gaben 0,1094 g BaSO<sub>4</sub>

C<sub>34</sub>H<sub>20</sub>O<sub>8</sub>N<sub>4</sub>S<sub>2</sub>Na<sub>2</sub> Ber. N 7,76 S 8,88%

Gef. „ 6,80 „ 7,88%

Atomverhältnis N : S Ber. 4 : 2 Gef. 4 : 2,02.

Nach der Analyse war der Farbstoff 88-proz.

Die Lösung ist dunkelrotviolett, die Baumwollfärbung rotviolett.

#### Färberische Untersuchung der Farbstoffe.

In der früher beschriebenen Weise wurden 3-proz. Färbungen auf 1 g Baumwollstrang in 20-facher Flotte ausgeführt, teils ohne Glaubersalz, teils mit 0,2 g Glaubersalz, entsprechend 20% des Baumwollgewichtes.

Zur kolorimetrischen Bestimmung wurden die Flotten mit bestimmten Mengen Alkohol und Pyridin verdünnt, wodurch klare, gut messbare Lösungen erhalten wurden.

#### Abbau von tetrazotiertem p,p'-Diamino-tolan zu Tolan.

Wie im theoretischen Teil erwähnt, bezweckte dieser Versuch den Nachweis, dass beim Tetrazotieren von Diamino-tolan kein Wasser an die dreifache Bindung angelagert wird, dass also kein Tetrazo-desoxybenzoin entsteht.

1 g Diamino-tolan wurde in der bei den Farbstoffen angegebenen Weise tetrazotiert und die saure Lösung nach einstündigem Stehen unter Rühren in 150 cm<sup>3</sup> siedenden Alkohol eingetropt, der zur Abstumpfung der Mineralsäure 2 g Natriumacetat enthielt. Nach kurzem Kochen und Beendigung der Stickstoffentwicklung wurde die braunrote essigsäure Lösung mit 2 g Natriumbicarbonat neutralisiert und der Alkohol im Vakuum möglichst vollständig abdestilliert. Der braune Niederschlag wurde in Äther aufgenommen und dieser nach dem Trocknen bis auf 2 cm<sup>3</sup> abdestilliert. Beim Kühlen krystallisierten 0,77 g (90% der Theorie) braungefärbte Krystalle vom Rohsmp. 55—60°.

Durch fraktionierte Sublimation im Vakuum und Umkrystallisieren aus Methanol wurde Tolan vom Smp. 60° erhalten, das mit einem Vergleichspräparat vom Smp. 60—61° keine Depression ergab.

Beim Mischen mit Desoxybenzoin (Smp. 57°) fiel jedoch der Smp. auf 35—40°; letzteres war also nicht anwesend. Allerdings gab die vollständige Sublimation unseres Rohtolans im Vakuum auch Anteile von etwas höherem Smp. (von 61—70°), doch dürfte dies auf einer geringen Beimischung von Stilben beruhen, das bekanntlich mit Tolan Mischkrystalle bildet. So haben beispielsweise *Pascal* und *Normand*<sup>1)</sup> für Mischungen von 94% Tolan und 6% Stilben ein Erstarrungsintervall von 70—62,5° gefunden.

Zur Ergänzung haben wir das Tolan noch durch sein bekanntes Dibromid identifiziert. Nach Umkrystallisieren aus Toluol Smp. 200—205° (*Limpricht* und *Schwanert* 200—205°, *Staudinger* und *Rathsam* 205—208°).

#### Darstellung von Stilben und Tolan.

Für die Darstellung dieser oft gebrauchten Substanzen geben wir im Folgenden einige Ergänzungen.

Stilben. 8 g Magnesium, das mit etwas Jod aktiviert ist, wird mit 100 cm<sup>3</sup> Äther überschichtet, worauf man unter Rühren allmählich 40 g Benzylchlorid zugibt, sodass der Äther im Sieden bleibt. Danach erwärmt man weitere drei Stunden auf dem Wasserbad. Hierauf gibt man langsam 30 g Benzaldehyd zu, rührt noch einige Zeit und zerlegt mit Eis und 350 cm<sup>3</sup> 10-proz. Schwefelsäure. Nach Ausäthern, Trocknen und Abdestillieren hinterbleibt das Phenyl-benzyl-carbinol in fast quantitativer Ausbeute. An Stelle der wenig zweckmässigen Destillation haben wir ein drei- bis vierstündiges Erhitzen im Ölbad auf 220—230° vorgezogen (Steigrohr), worauf beim Kühlen die Hauptmenge Stilben auskrystallisiert. Der ölige Anteil wird durch Verreiben mit 60 cm<sup>3</sup> eiskaltem Methanol ausgezogen und nach Abdestillieren des Methanols wieder 3 Stunden auf die angegebene Temperatur erhitzt, worauf beim Kühlen eine zweite Fraktion krystallisiert, die wieder mit Methanol gewaschen wird. Ausbeute 64%. Das Stilben wird aus der 20-fachen Menge Alkohol umkrystallisiert und kann nach *Meisenheimer* und *Heim*<sup>2)</sup> von Dibenzyl befreit werden.

Dibromid. 5 g Stilben in 50 cm<sup>3</sup> Schwefelkohlenstoff werden in 5—10 Minuten mit 2 cm<sup>3</sup> Brom in 5 cm<sup>3</sup> Schwefelkohlenstoff tropfenweise versetzt, wobei man nur mässig kühlt, damit sich kein Stilben ausscheidet. Nach Stehen in Eiswasser wird das Dibromid abgesaugt und mit Alkohol gut gewaschen; Ausbeute 9 g.

Tolan wird daraus am besten nach der Vorschrift von *Söderbäck*<sup>3)</sup> dargestellt. Beim Umkrystallisieren ist zunächst ein Überschuss an Lösungsmittel empfehlenswert (auf 5 g 100 cm<sup>3</sup> Methanol), dann fällt beim Erkalten zunächst eine geringe Menge stilbenhaltiges Tolan aus (0,2 g vom Smp. 68—70°). Die Mutterlauge gibt nach teilweisem Abdestillieren und Kühlen reines Tolan vom Smp. 61°.

#### p,p'-Diamino-desoxybenzoin (IV).

*Zincke* und *Fries*<sup>4)</sup> erhielten das Präparat durch Hydratisierung von p,p'-Diamino-tolan bei zweistündigem Kochen mit verdünnter Salzsäure; sie beschreiben weiter sein Chlorhydrat, Sulfat, Diacetyl-derivat sowie die Überführung in p,p'-Dioxy-desoxybenzoin. Auch *Reinhardt* hatte Diamino-desoxybenzoin in Händen<sup>5)</sup>.

<sup>1)</sup> Bl. [4] 13, 154 (1913).

<sup>2)</sup> A. 355, 275 (1907).

<sup>4)</sup> A. 325, 74, 75 (1902).

<sup>3)</sup> A. 443, 161 (1925).

<sup>5)</sup> B. 46, 3600 (1913).

Da wir bei der Hydratisierung reichlich Verharzung beobachteten, wählten wir die Bedingungen etwas milder und erwärmten das Diamino-tolan mit verdünnter Salzsäure (1 Vol. konz. Säure auf 2 Vol. Wasser) 30 Minuten auf dem Wasserbad, worauf weitere 30 Minuten gekocht wurde und die Base bzw. ihr Chlorhydrat völlig in Lösung ging. Die beim Erkalten ausgeschiedenen farblosen Nadelchen von Diamino-desoxybenzoin-chlorhydrat werden abgesaugt, in wenig heissem Wasser gelöst und mit Sodalösung die Base ausgefällt. Aus kochendem Wasser krystallisiert das reine Diamino-desoxybenzoin vom Smp. 145°; Ausbeute 50% der Theorie.

Die im Wasser unlöslichen harzigen Reste können in Alkohol gelöst und mit Wasser gefällt werden; auch das ursprüngliche salzsaure Filtrat gibt mit Alkali noch eine geringe Menge der Base.

#### Derivate des p,p'-Diamino-desoxybenzoins.

Di-benzalderivat. 0,3 g Diamino-desoxybenzoin werden in 5 cm<sup>3</sup> warmem Alkohol gelöst und mit 0,3 cm<sup>3</sup> Benzaldehyd versetzt, worauf alsbald schwachgelbe Krystalle ausfallen. Sie sind auch in kochendem Alkohol schwerlöslich, lassen sich aber aus Toluol (1 g: 50 cm<sup>3</sup>) gut umkrystallisieren und bilden schwachgelbe Krystallkörnchen vom Smp. 181°.

5,347 mg Subst. gaben 16,370 mg CO<sub>2</sub> und 2,685 mg H<sub>2</sub>O

5,070 mg Subst. gaben 0,326 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (21,5°, 725 mm)

C <sub>22</sub> H <sub>22</sub> ON <sub>2</sub>	Ber. C 83,54	H 5,52	N 6,97%
Gef. „	83,50	„ 5,62	„ 7,11%

Oxim. Man erwärmt die Lösung von 0,5 g Diamino-desoxybenzoin in 5 cm<sup>3</sup> Alkohol mit der wässrigen Lösung von 0,2 g Hydroxylamin-chlorhydrat und 0,25 g Natriumacetat 2 Stunden auf dem Wasserbad. Das Oxim wird durch Wasser gefällt und aus Wasser unter Zusatz von Tierkohle umkrystallisiert, Smp. 146°. Mit dem bei gleicher Temperatur schmelzenden Diamino-desoxybenzoin gibt es eine starke Depression. Das Oxim ist in Natronlauge löslich und mit Essigsäure wieder fällbar.

1,917 mg Subst. gaben 0,298 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (24°, 729 mm)

C<sub>14</sub>H<sub>15</sub>ON<sub>3</sub> Ber. N 17,43 Gef. 17,14%

Das Di-acetylderivat ist bereits von *Zincke* und *Fries* beschrieben; Smp. 272°.

#### Roter Farbstoff aus p,p'-Diamino-desoxybenzoin und Naphthionsäure (VII)<sup>1)</sup>.

Einwirkung von 2 Mol salpetriger Säure: 1,13 g Diamino-desoxybenzoin (5 Millimol) wurden in 28 cm<sup>3</sup> n. Salzsäure (28 Millimol) klar gelöst, auf 0° gekühlt, mit etwas Eis versetzt und unter Rühren auf einmal 10 cm<sup>3</sup> n. Natriumnitritlösung (10 Millimol) zugegeben, wobei die Lösung dunkelrot wurde, aber klar blieb.

<sup>1)</sup> Vgl. auch *H. Reinhardt*, B. 46, 3601 (1913).

Nach einstündigem Stehen bei 0° wurde sie tropfenweise zu einer Kupplungslösung gegeben, die aus 3,5 g Natriumnaphthionat-tetrahydrat (11 Millimol) und 4 g Natriumacetat-trihydrat (30 Millimol) in 50 cm<sup>3</sup> Wasser bereitet war. Die dunkelblaue Suspension der Farbsäure wurde nach mehrstündigem Rühren und Stehen über Nacht unter Erwärmen auf dem Wasserbad mit 6 g krystallisiertem Soda in das rote Farbsalz verwandelt, mit 10 g Kochsalz ausgesalzen und nach Absaugen auf Ton getrocknet. Die Reinigung erfolgte ähnlich wie früher.

$C_{24}H_{18}O_5N_5SNa$	Ber. N 13,7	S 6,3%
	Gef. „ 12,2	„ 5,9%

Atomverhältnis N : S Ber. 5 : 1 Gef. 5 : 1,06.

Der Farbstoff war etwa 92-proz.

Bei einer Wiederholung wurde die Diazotierung unter sehr vorsichtigem tropfenweisem Zusatz des Nitrits vorgenommen, doch erhielt man den gleichen Farbstoff. Atomverhältnis N : S Gef. 5 : 0,96.

Die freie Aminogruppe des Farbstoffs wurde nachgewiesen, indem die mangels genügender Substantivität nur schwach orangefarbene Baumwollfärbung nachdiazotiert und mit alkalischer H-Säure zu Blauviolett entwickelt wurde.

In einem präparativen Versuch wurde die konz. Farbstofflösung mit einem Mol salpetriger Säure diazotiert und aus analytischen Gründen mit alkalischem 6-Brom-2-naphthol gekuppelt. Das aus Wasser-Alkohol umkrystallisierte Präparat unterschied sich vom Ausgangsmaterial durch seine dunkel rotbraune Farbe und seine geringere Löslichkeit in Wasser, doch wies der zu niedrige Bromgehalt auf nur teilweise Kupplung (etwa 40%) hin.

Mit den beschriebenen Ergebnissen stimmt auch unsere weitere Beobachtung überein, dass sich aus dem Einwirkungsprodukt von 2 Mol salpetriger Säure auf Diamino-desoxybenzoin durch Verkochen mit Natriumacetat-haltigem Alkohol kein Desoxybenzoin erhalten liess (vgl. den beschriebenen Abbau von tetrazotiertem Diaminotolan zu Tolan). Es entstand unter nur geringer Stickstoffentwicklung ein brauner, über 300° verkohlender, stickstoffhaltiger amorpher Körper, der vielleicht das Isonitroso-derivat einer polymolekularen Diazoaminoverbindung ist.

#### cis-p,p'-Dinitro-stilben (IX).

p,p'-Dinitro-stilben- $\mu$ -carbonsäure (VIII). 27 g Natriumsalz der p-Nitrophenyl-essigsäure, das längere Zeit bei 110 bis 120° getrocknet war, wurde mit 22 g p-Nitro-benzaldehyd (geringer Überschuss), 100 cm<sup>3</sup> Essigsäure-anhydrid und 4 g frisch geschmolzenem Zinkchlorid 20 Stunden im Ölbad auf 80—90° erhitzt, dann in 600 cm<sup>3</sup> Wasser gegossen und erwärmt. Nach Erkalten wurde der braune Niederschlag mit wenig Alkohol gewaschen und getrocknet; 41 g. Daraus wurde durch Aufkochen mit 300 cm<sup>3</sup> 5-proz. Sodalösung die Dinitro-stilben- $\mu$ -carbonsäure ausgezogen, heiss filtriert und mit verdünnter Essig- oder Salzsäure gefällt. Ausbeute 30 g, nach Umkrystallisieren aus heissem Eisessig 24 g vom Smp. 265—267° (W. Borsche<sup>1</sup>) 264°).

<sup>1</sup>) B. 42, 3598 (1909).

cis-p,p'-Dinitro-stilben (IX). Zur Decarboxylierung wurden je 20 g Chinolin im Ölbad auf 210° erhitzt, worauf man 1 g Naturkupfer C und 5 g der soeben beschriebenen Säure in einer Minute portionsweise zugab, wobei jeweils starke Kohlendioxydentwicklung eintrat. Nach weiteren 3 Minuten wurde in eine Schale gegossen und das Chinolin mit 150 cm<sup>3</sup> 10-proz. Salzsäure weggelöst. Das abgeseugte und getrocknete dunkelbraune Reaktionsprodukt wurde durch Verreiben mit wenig Aceton von harzigen Anteilen befreit und zur Entfernung des Kupfers mit siedendem Eisessig ausgezogen (30 cm<sup>3</sup>: 5 g). Beim Erkalten krystallisierte die Hauptmenge des cis-Dinitro-stilbens, der Rest wurde mit Wasser gefällt. Beim Umkrystallisieren des Rohproduktes aus der 10-fachen Menge Eisessig blieben schwerlösliche, hochschmelzende braune Produkte ungelöst, aus denen sich trans-Dinitro-stilben isolieren liess. Das Hauptprodukt wurde mit 30—40% Ausbeute erhalten; es schmolz konstant bei 185—186°.

3,456 mg Subst. gaben 7,845 mg CO<sub>2</sub> und 1,280 mg H<sub>2</sub>O

3,040 mg Subst. gaben 0,285 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (19,7°, 725 mm)

C<sub>14</sub>H<sub>10</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub> Ber. C 62,22 H 3,71 N 10,37%

Gef. „ 61,91 „ 4,14 „ 10,43%

Umlagerung. 0,3 g cis-Form wurden in 3 cm<sup>3</sup> Nitrobenzol mit einem Körnchen Jod 10 Minuten auf 200° erhitzt. Beim Erkalten krystallisierten 0,3 g trans-Dinitro-stilben in gelben Nadelchen vom Smp. 286—287°, nach Umkrystallisieren aus Nitrobenzol 288° (Mischprobe).

Reduktion. 2 g wurden in 200 cm<sup>3</sup> Essigester-Alkohol-Wasser mit Nickelkatalysator reduziert und nahmen erst in 5½ Stunden 95% der berechneten Wasserstoffmenge auf. Das Filtrat gab nach Abdestillieren bis auf 40 cm<sup>3</sup> 0,2 g höher schmelzende Produkte (208—220°), bei weiterem Eindunsten unter allmählichem Wasserzusatz 1,2 g oder 90% der Theorie rohes cis-Diamino-stilben, aus dem sich durch Umlösen aus Methanol-Wasser noch etwas trans-Form abtrennen liess. Die cis-Form schmolz bei 115—118° und gab mit einem reinen Präparat (Smp. 121°) keine Depression.

Universität Basel, Anstalt für organische Chemie.