

In analoger Weise wird in methylalkoholischer Lösung der Methyläther dargestellt.
Smp. 104^o.

$C_{19}H_{20}O_5$	Ber. C 69,51	H 6,09	OCH ₃ 37,80%
	Gef. „ 69,39	„ 6,03	„ 37,55%

Oxydation des Methyläthers zum 3-Oxy-7,4'-dimethoxyflavon.

Man löste 0,6 g des Methyläthers in wenig Benzol und setzte 10 cm³ einer ätherischen Lösung von Phtalpersäure zu, welche das doppelte der theoretischen Menge (2 Äquivalente) aktiven Sauerstoff enthält. Die Lösung blieb mehrere Stunden bei Zimmertemperatur stehen und wurde hierauf mit Natriumbicarbonatlösung ausgeschüttelt. Der Natriumbicarbonatauszug färbte sich gelb und nach einiger Zeit schied sich aus ihm ein bräunlicher Niederschlag ab, der sich aus Alkohol krystallisieren liess. Das gelbe Krystallpulver löste sich in warmer Natronlauge mit grüngelber Farbe; beim Erkalten schied sich das schwerlösliche Natriumsalz aus. Die Lösung der Verbindung in Methanol fluoreszierte grün, diejenige in konz. Schwefelsäure zuerst grün, dann violett. Diese Eigenschaften stimmen mit jenen des 3-Oxy-7,4'-dimethoxyflavons überein¹⁾. Smp. 193^o (unkorr.).

$C_{17}H_{14}O_5$	Ber. C 68,45	H 4,69	OCH ₃ 20,80%
	Gef. „ 68,18	„ 4,98	„ 20,88%

Zürich, Chemisches Institut der Universität.

57. Über die Struktur von Toluylenbraun G

(28. Mitteilung über Azoverbindungen und ihre Zwischenprodukte²⁾)

von Paul Ruggli und Roland Fischer.

(2. III. 45.)

Bei der Durchsicht der Formeln substantiver Azofarbstoffe fallen einige Strukturformeln mit unwahrscheinlichen Ringsystemen auf, die in verschiedene Lehr- und Handbücher übergegangen sind und einmal revidiert werden sollten. So dürfte den Formeln gewisser Stilbenfarbstoffe wie Sonnengelb und Mikadoorange³⁾ nur der Wert einer Behelfsformel zukommen. Die vorliegende Studie beschäftigt sich mit dem „Toluylenbraun G“⁴⁾, dem nach seiner Darstellung aus tetrazotierter 2,6-Diamino-toluol-4-sulfosäure (I) und Kupplung mit einem Mol m-Phenylendiamin die Struktur II zugeschrieben wird. Diese Formel enthält einen heterocyclischen 10-Ring, der in der carbocyclischen Reihe zu den Ringen mit minimaler Bildungstendenz gehört und im vorliegenden Falle Teile von zwei Benzolringen und zwei cis-Azogruppierungen enthalten müsste. Carbocyclische 10-Ringe sind wohl durch Aufspaltung geeigneter Oktahydro-naphthaline erhältlich⁵⁾, auch sind sauerstoffhaltige m-Ringe ähnlicher

¹⁾ St. v. Kostanecki und A. Widmer, B. **37**, 4162 (1905).

²⁾ Letzte Mitteilung Helv. **27**, 1711 (1944).

³⁾ Farbstofftabellen von G. Schultz, 7. Auflage, Leipzig 1931, Nr. 703 und 706.

⁴⁾ Farbstofftabellen Nr. 319.

⁵⁾ W. Hückel und Mitarbeiter A. **474**, 127 (1929); B. **66**, 563 (1933).

Grösse aus Resorcin durch Angliederung beweglicher Polymethylenketten erhalten worden¹⁾; trotzdem ist die Formel II als äusserst unwahrscheinlich zu betrachten.

Das Problem der Kupplung einer Bis-diazoverbindung mit einer doppelt kupplungsfähigen Kupplungskomponente fällt in ein Gebiet, das wir allgemein als das „Problem der doppelten Zweiwertigkeit“ bezeichnen möchten. Untersuchungen über die Einwirkung von Di-halogenverbindungen auf Diamine haben z. B. gezeigt, dass je nach der Kettenlänge und der Arbeitsmethode „normale“ Ringe, grosse Ringe oder lange Ketten entstehen können. Normale Ringe (aus je 1 Mol beider Komponenten) bilden sich dann, wenn ein begünstigtes Ringsystem entstehen kann oder das „Verdünnungsprinzip“²⁾ herangezogen wird. Beides ist bei der obigen Toluylenbraun-Synthese nicht der Fall.

Nach dem Patent³⁾ giesst man 1 Mol Tetrazo-Verbindung (I) in die wässrige Lösung von 1 Mol m-Phenylendiamin-sulfat, worauf sofort ein braunschwarzes „Zwischenprodukt“ ausfällt, dessen Bildung nach 4 Stunden beendet ist. Es wandelt sich in zwei Tagen, eventuell nach Zusatz von Natriumacetat, in den definitiven Farbstoff um, der zunächst als Farbsäure isoliert oder direkt als Natriumsalz ausgesalzen wird.

Nach dieser Beschreibung dürfte die erste Kupplung sofort eintreten, die zweite Diazogruppe aber in Anbetracht der geringen Bildungstendenz des 10-Rings in eine andere Molekel Phenylendiamin eingreifen, zumal dieses am Anfang im Überschuss vorhanden ist. So kommt eher eine kettenförmige Kupplung im Sinne der Formel III in Frage.

Die oft zur Strukturbestimmung von Azofarbstoffen herangezogene reduktive Spaltung ergibt bei allen in Betracht kommenden Formeln dieselben Spaltprodukte. Eine Molekulargewichtsbestimmung hat bei diesen Ionen-Kolloiden wenig Aussicht auf Erfolg. Unsere Diffusionsversuche in 2-proz. Gelatinegallerte ergaben die typische langsame Wanderung kolloider Farbstoffteilchen, wie sie bei substantiven Polyazofarbstoffen selbstverständlich ist, aber bei einem einfachen Disazofarbstoff (II) ohne Benzidinkomponente nach unseren früheren Untersuchungen⁴⁾ kaum zu erwarten ist.

Zur Aufklärung des Sachverhalts war es erwünscht, kettenförmige Azofarbstoffe des Typus III oder definierte Teilstücke davon aufzubauen. Um auf sicherem Wege ein Monoazo-Teilstück darzu-

¹⁾ A. Lüttringhaus und K. Ziegler, A. 528, 155 (1937); A. Lüttringhaus, A. 528, 181 (1937).

²⁾ A. 392, 92 (1912); 399, 174 (1913); 412, 1 (1917); 504, 99 (1933); Zusammenfassung bei E. Müller, Neuere Anschauungen der organischen Chemie, Berlin 1940, S. 20.

³⁾ D.R.P. 65 863 der Firma K. Oehler in Offenbach, Frdl. 3, 740.

⁴⁾ Vgl. z. B. P. Ruggli und A. Zimmermann, Helv. 14, 134 (1931).

stellen, haben wir die Toluylen-2,6-diamin-4-sulfosäure zunächst einseitig acetyliert, diese Mono-acetylverbindung (IV) an der freien Aminogruppe diazotiert (V) und mit einer Molekel m-Phenylendiamin zum ziegelroten Monoazofarbstoff VI gekuppelt, der durch Verseifung den braunen Farbstoff VII ergab. Obwohl dieser als „offenes Toluylenbraun“ bezeichnet werden kann, ist er als Monoazofarbstoff begreiflicherweise nicht substantiv, sondern hat den Charakter eines sauren Wollfarbstoffs (ebenso wie VI). Der Farbstoff wird erst substantiv, wenn man ihn durch Anbau eines weiteren Teilstücks (Phenylendiamin) zum Disazofarbstoff VIII verlängert.

Letzterer (VIII) wird dargestellt, indem man die Tetrazoverbindung der Toluylendiamin-sulfosäure (I) auf zwei Mol m-Phenylendiamin einwirken lässt¹⁾. Farbstoff VIII färbt bereits Baumwolle an, hat aber noch nicht die Substantivität des Toluylenbrauns.

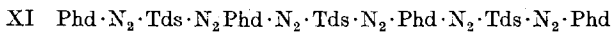
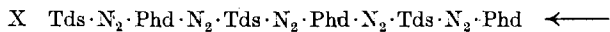
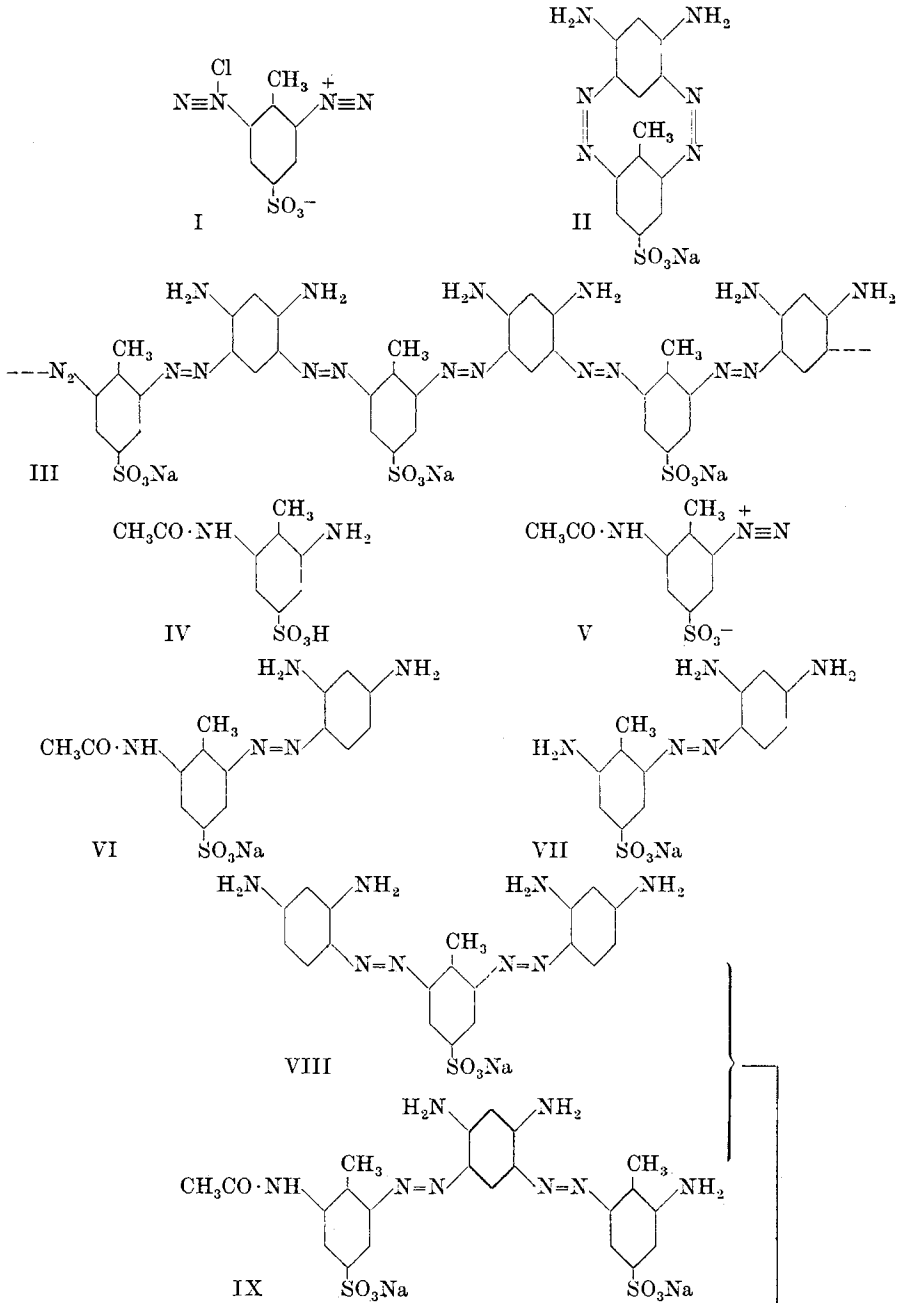
Weiterhin wurde aus diazotierter Monoacetyl-toluylendiamin-sulfosäure (V) durch Kupplung mit dem Farbstoff VII der Monoacetyl-disazofarbstoff IX dargestellt. Wird dieser mit salpetriger Säure umgesetzt, so kann nur die eine freie Aminogruppe (rechts) diazotiert werden, da die andern Aminogruppen wegen ihrer o-Stellung zu einer Azogruppe nicht auf dem normalen Wege diazotierbar sind. Kuppelt man nun Diazo-IX mit einem Mol des Farbstoffs VIII, so entsteht nach Verseifung der Acetylgruppe der Pentakis-azofarbstoff X.

Wahrscheinlich treten bei der technischen Synthese von Toluylenbraun G kettenförmige Verbindungen auf, ähnlich denjenigen, die wir hier durch Einschaltung der Acetylgruppe stufenweise aufgebaut haben. Gehen wir von der Feststellung aus, dass die einlaufende Tetrazoverbindung zunächst überschüssiges Phenylendiamin vorfindet, so muss zunächst der Farbstoff VIII entstehen. In dem Masse, wie weitere Tetrazoverbindung (I) zufließt, wird sich letztere mit den noch freien Kupplungsstellen des Farbstoffs VIII weiter verbinden, wodurch die Kette bis zu den Farbstoffen X oder XI weiterwächst.

Ein Farbstoff des Typus III wurde durch Einwirkung von einem Mol Tetrazo-toluylendiamin-sulfosäure (I) auf ein Mol des Farbstoffs VIII dargestellt, um das Molverhältnis 1 : 1 der Grundkomponenten beizubehalten. Dann muss automatisch ein Kettenwachstum eintreten, das durch verschiedene Einflüsse einmal ein Ende finden kann, z. B. durch Ausscheidung aus der Lösung, Zersetzung einer Diazo-Endgruppe oder ihre Begegnung mit einer freien Kupplungsstelle.

Ergebnisse : Wir haben fünf Farbstoffe miteinander verglichen : 1. ein von uns nach Patentangaben dargestelltes Toluylenbraun, 2. ein technisches Produkt, 3. Farbstoff XI, 4. Farbstoff III und 5. Farbstoff X. Letzterer unterscheidet sich von III dadurch, dass er definierte Enden hat, da er aus Diazo-IX durch Kupplung mit einem Mol VIII und Abspaltung der Acetylgruppe entstanden ist.

¹⁾ Erdl. 2, 369.



(Phd = m-Phenylendiamin-Rest; Tds = Toluylendiaminsulfosäure-Rest)

Diese fünf Farbstoffe sind braune substantive Baumwollfarbstoffe, die sich in ihrer Ausfärbung, Lichtechtheit, Lösungsfarbe und Diffusionsgeschwindigkeit sehr ähnlich verhalten. Im Chromatogramm ist das Toluylenbraun namentlich dem Farbstoff III sehr ähnlich, so dass wir dem technischen Produkt eine analoge kettenförmige Struktur zuerteilen. Da wohl alle bisher untersuchten substantiven Farbstoffe polydispers sind, dürfte nicht nur der Aggregationsgrad der Kolloid-anionen, sondern auch die Kettenlänge nicht einheitlich sein. Die Molekulargrösse dürfte nach unserer Meinung in mässigen Grenzen bleiben (etwa wie X oder XI), zumal nach unseren Erfahrungen Farbstoffe mit „praktisch unendlich langer Kette“ auch als Natriumsalze recht schwerlöslich sind und eine deutliche Farbvertiefung zeigen.

Der Direktion der Firma *J. R. Geigy A.G.* danken wir für die freundliche Überlassung von Toluylendiamin-sulfosäure.

Experimenteller Teil.

Toluylenbraun G.

Die technische Toluylen-2,6-diamin-4-sulfosäure¹⁾ war nach ihrem Stickstoffgehalt und nach ihrem Verbrauch an Natronlauge zur Neutralisation 73-proz. Sie wurde nach Vorschrift tetrazotiert und mit m-Phenylendiamin gekuppelt. Nach 24-stündigem Rühren wurde der Farbstoff weitere 24 Stunden stehen gelassen und auf 70° erwärmt, wobei keine Gasentwicklung eintrat. Die Farbsäure wurde gut ausgewaschen, drei Tage im Vakuum getrocknet und pulverisiert. Sie zeigte das Atomverhältnis N : S = 6 : 0,99; berechnet 6 : 1. Damit war der Zusammentritt beider Komponenten in äquimolekularem Verhältnis bestätigt.

Monoacetyl-2,6-diamino-toluol-4-sulfosäure (IV).

Anschliessend an ein Patent²⁾ „über die Acetylverbindungen von Amidosulfonsäuren“ wurden 5 g technische (73-proz.) Toluylendiamin-sulfosäure in 50 cm³ Wasser suspensiert und mit 2-n. Natronlauge genau neutralisiert, wobei die Farbe von Orange nach Hellgelb übergeht. Nach Zusatz von 2,6 g reinstem Essigsäure-anhydrid wurde zwei Minuten heftig geschüttelt und die nun 35° warme Mischung auf dem Wasserbad unter weiterem Schütteln auf 50—60° erwärmt. Nach Erkalten gab man 3,90 cm³ 39-proz. Salzsäure zu, worauf im Eisschrank 5 g der Monoacetylverbindung krystallisierten. Nach zweimaligem Umlösen aus der 22-fachen Menge heissen Wassers war die Substanz frei von Chlorionen.

Die schneeweissen Krystallrosetten wurden zwischen Filtrierpapier abgepresst und im Exsikkator, dann auf dem Wasserbad getrocknet und analysiert.

3,290; 2,932 mg Subst. gaben 0,282; 0,256 cm³ N₂ (17°, 739 mm; 18°, 740 mm)
2,80 g Subst. verloren bei 120° 0,35 g H₂O

$C_9H_{12}O_4N_2S, 2H_2O$	Ber. N 9,99	H ₂ O 12,8%
	Gef. „ 9,81; 9,97	„ 12,7%

Bei der Darstellung ist auf die Ausfällung mit der richtigen Säuremenge zu achten (unter den obigen Verhältnissen 2,5 Mol), da sonst die Ausbeute geringer ist.

Diazoverbindung (V). 3 g der Monoacetylverbindung (IV) werden in 10 cm³ Wasser suspensiert und mit Natronlauge neutralisiert, worauf man sie in eine Mischung

¹⁾ Darstellung und Eigenschaften: *W. Marckwald*, A. **274**, 350 (1893); *C. Büchel*, Z. Farben- u. Textilchemie **3**, 137 (1904).

²⁾ D.R.P. 129000 der *Farbwerke Meister, Lucius u. Brüning*; Frdl. **6**, 215.

von 30 cm³ Eiswasser, 1,5 g Natriumnitrit und 6 cm³ konz. Salzsäure eingießt. Nach einer Minute scheiden sich hellgelbe krystalline Flocken ab, die abgesaugt und mit kaltem Wasser gewaschen werden. In trockenem Zustand verpuffen sie bei 92—95°; in wässriger Lösung beginnt die Stickstoffentwicklung oberhalb 40° und wird bei 80° lebhaft.

Eine Mono-diazotierung der Toluylendiamin-sulfosäure (ohne einseitige Acetylierung) gelingt nicht, da anscheinend Selbstkupplung zu einer Diazoaminoverbindung eintritt. Dies zeigt sich an der Gasentwicklung beim Trocknen in der Wärme.

Farbstoffe.

Die in dieser Arbeit beschriebenen Farbstoffe wurden nach bekannten Regeln für die Diazotierung und Kupplung dargestellt. Über die Einzelheiten der Darstellung, Analysen und die Prüfung der Eigenschaften sei auf den experimentellen Teil der Diss. *Roland Fischer*, Basel, 1945 hingewiesen¹⁾. Die in einzelnen Fällen erforderliche Verseifung der Acetylgruppe wurde durch 6-stündiges Kochen mit 5-proz. Natronlauge durchgeführt, nachdem sich diese Methode bei der einfachen Acetyl-toluylendiamin-sulfosäure bewährt hatte. Die Darstellung des Farbstoffs III über I und VIII erfolgte in sodaalkalischer Lösung, um den Farbstoff VIII nicht in Suspension, sondern in Lösung zu haben.

Chromatographie.

Das zur Chromatographie verwendete Aluminiumoxyd *Merck* war nach unserer Laboratoriumsvorschrift²⁾ aktiviert. Es wurden jeweils 2—3 cm³ einer 0,5-proz. Farbstofflösung auf eine 13 cm lange und 1,7 cm weite Röhre aufgegeben und nach Einsickern mit destilliertem Wasser entwickelt. Das selbst dargestellte Toluylenbraun zeigte oben eine 1 cm breite braune Schicht, 3 cm darunter eine minimale orange Schattierung, die beim Handelsprodukt deutlicher war. Genau übereinstimmend mit letzterem war das Chromatogramm von Farbstoff III. In Farbstoff XI bildeten die braune und die orange Schicht ein 5 cm langes zusammenhängendes Band. Das Chromatogramm von Farbstoff X deutete auf eine nennenswerte Uneinheitlichkeit hin, wie das bei Polyazofarbstoffen, die in mehreren aufeinanderfolgenden Operationen dargestellt sind, meist der Fall ist. Umso bemerkenswerter ist die relativ gute Einheitlichkeit der vorher genannten Farbstoffe.

Universität Basel, Anstalt für organische Chemie.

58. Beiträge zur Kenntnis des Aufbaus der Stärkekörner

II. Mitteilung

von Robert Haller.

(7. III. 45.)

Über den morphologischen und chemischen Aufbau der Stärkekörner ist man weitgehend orientiert. Die ersten eingehenden Untersuchungen über Stärkekörner verdanken wir *v. Nägeli*³⁾.

Er hat seinerzeit die bekannten, besonders in Quellungsmitteln deutlich in Erscheinung tretenden Schichtungen in den Stärkekörnern auf die Anwesenheit von abwechselnd wasserreichen und wasserarmen Schichten zurückgeführt. Er fand bei diesen Körnern eine „peripherische Substanzlage von geringer Dicke“, welche eine gewisse

¹⁾ Dort finden sich auch die Ausfärbungen, Echtheitsproben und Photographien der Diffusionsversuche.

²⁾ *P. Ruggli* und *P. Jensen*, *Helv.* **18**, 627 (1935).

³⁾ Stärkekörner 1858.