

Mitteilung aus dem chemischen Institut der  
Universität Würzburg.

Verfahren zur Darstellung von Azoxyverbindungen;

von

Fritz Reitzenstein.

(Vorläufige Mitteilung.)

Allgemeiner Teil.

Benzidin in essigsaurer Lösung mit Bleisuperoxyd oxydiert, gibt nach Lauth<sup>1)</sup> eine blaue Lösung, die bald violett und rot wird, und aus welcher durch Kochsalz ein Körper in blauen Flocken erhalten wird. Vermutlich sind das von Julius entdeckte Benzidinchromat, sowie das von J. N. Barzilowsky<sup>2)</sup> dargestellte Benzidinferrocyanat Salze dieses blauen Oxydationsproduktes. Die Oxydationsversuche von Claus und Risler<sup>3)</sup> mit Chlorkalk usw. seien hier nur kurz erwähnt.

In neuerer Zeit hat Ludwig Kalb<sup>4)</sup> auf Veranlassung von R. Willstätter Benzidin in indifferenten Lösungen mit Bleisuperoxyd oxydiert; dabei blieben bedeutende Mengen Benzidin unangegriffen. Außer dem Diimin erhielt er immer noch braun gefärbte Körper und nach dem Eindampfen der Äther- bzw. Chloroformlösung blieben nur diese und unverändertes Benzidin zurück. Die braunen Körper erwiesen sich schließlich als Polymerisationsprodukte des Diphenochinondiimins. Unter diesen Polymerisationsprodukten konnte Kalb das prachtvoll kristallisierende p, p'-Diaminoazodiphenyl (I) isolieren:

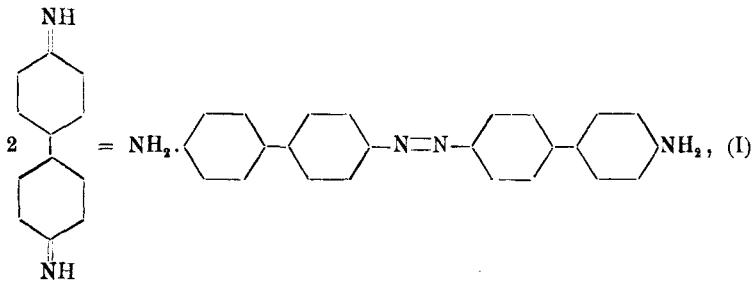
---

<sup>1)</sup> Lauth, Bull. soc. chim. 1891, S. 63.

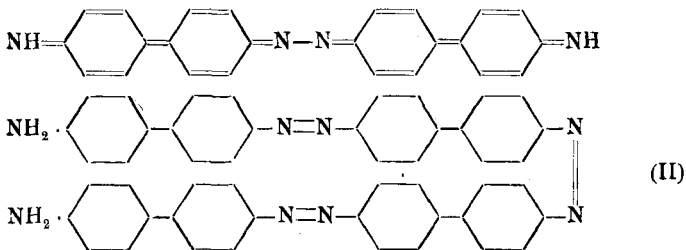
<sup>2)</sup> Barzilowsky, Chem. Ztg. 1905, S. 292; Schlenk, Ann. Chem. 363, 330.

<sup>3)</sup> Claus u. Risler, Ber. 14, 82; Ann. Chem. 174, 226.

<sup>4)</sup> Ludwig Kalb, Inaug.-Diss., München 1905, S. 31 ff.

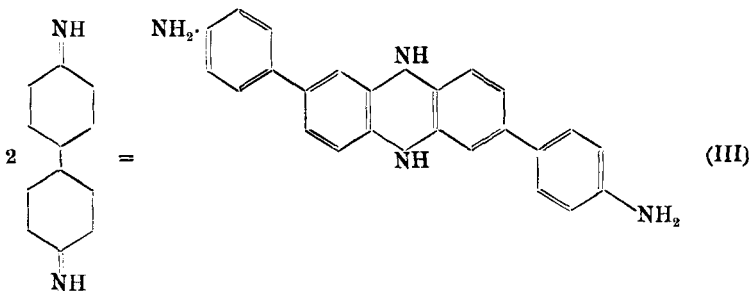


das sich durch Oxydation nochmals chinoid zu polymerisieren vermag:

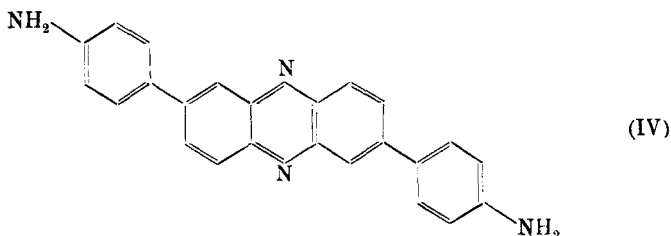


Kalb hält es für möglich, daß auch das Oxydationsprodukt des Benzidins mittels Ferricyankalium aus solchen Verbindungen besteht.

Außer dem erwähnten Diaminoazodiphenyl (I) erhielt der genannte Autor noch zwei Oxydationsprodukte des Benzidins in Form schwarzer, amorpher Substanzen. In diesen beiden Nebenprodukten vermutete er Derivate eines Azins der Diphenylreihe. Die Azinbildung könnte nach folgendem Schema erfolgen:

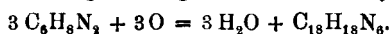


Und dieses Hydroazin würde sich dann weiter zum gefärbten Azin oxydieren (IV):

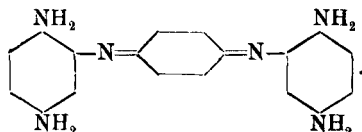


Um das Diaminoazodiphenyl (I) in besserer Ausbeute zu gewinnen, als dies nach der Bleisuperoxydmethode der Fall ist, versuchte Kalb die Oxydation mittels Ferricyankalium. Eine konzentrierte Lösung von Benzidin in Chloroform wurde mit einer wäßrigen Lösung von Ferricyankalium und Alkali einige Stunden lang geschüttelt. Nach dieser Methode war Diaminoazodiphenyl (I) nur in untergeordneter Menge, wenn auch in besserer Ausbeute, als mit Bleisuperoxyd erhältlich. Das Hauptprodukt der Einwirkung war in fast allen Lösungsmitteln unlöslich; nur in konzentrierter Schwefelsäure löste es sich mit blauer Farbe. Kalb hielt diesen Bestandteil als ein Gemisch hochmolekularer Azokörper.

Ähnlich wie beim Benzidin liegen die Verhältnisse beim einfachsten Diamin, beim p-Phenylendiamin. Letzteres wird nach E. von Bandrowski<sup>1)</sup> mit Ferricyankalium in ammoniakalischer Lösung in folgender Weise oxydiert:



Das Reaktionsprodukt ist: Tetraaminodiphenyl-p-azophenylen, es sei kurzweg als Bandrowski'sche Base bezeichnet:



Die verwandtschaftlichen Beziehungen dieser Base zum Chinondiimin sind unschwer zu erkennen, und durch die der neuesten Zeit angehörigen Arbeiten R. Willstätters und E. Mayers (a. a. O.), sowie E. Erdmanns<sup>2)</sup> erhärtet.

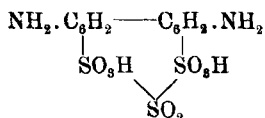
Sowohl in dem Benzidin-, als in dem p-Phenylendiamin-

<sup>1)</sup> E. von Bandrowski, Ber. 27, 480; s. a. Willstätter und Mayer, Ber. 37, 1494.

<sup>2)</sup> E. Erdmann, D. R. P. 47349; Ber. 37, 2906.

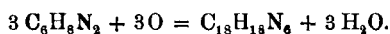
oxydationsprodukt durften mit Recht Muttersubstanzen von Farbstoffen vermutet werden, trotzdem, wie aus dem Vorhergehenden ersichtlich ist, bei der Oxydation des Benzidins z. B. kein einheitliches Produkt entsteht.

Ich ging nun von dem Gedanken aus, statt des Benzidins, bzw. p-Phenylendiamins selbst, deren Sulfonsäuren anzuwenden und dieselben in wäßriger Lösung zu oxydieren. Für den ersten Versuch benützte ich die Benzidinsulfondisulfonsäure:<sup>1)</sup>

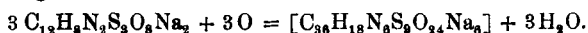


Das Ergebnis war, daß sich die Benzidinsulfondisulfonsäure in alkalischer Lösung mittels Ferricyankalium glatt zu einer intensiven Farbstofflösung oxydieren läßt, aus welcher durch Kochsalz der Farbstoff leicht aussalzbar ist. Das so erhältliche Farbprodukt ist von starker Intensität, vorzüglicher Wasserlöslichkeit, färbt substantiv und läßt sich auf der Faser diazotieren und weiter verkuppeln.

Dem ersten Versuch wurde die Bandrowski'sche Gleichung für den Vorgang beim p-Phenylendiamin zugrunde gelegt:



Demgemäß bei der Benzidinsulfondisulfonsäure:



Auf 45,2 g des benzidinsulfondisulfonsauren Natriums gelangten so 65,8 g Ferricyankalium zur Wirkung. Um einen Einblick zu gewinnen, ob die angewandte Menge des letzteren genügend war, wurde bei einem zweiten Versuch auf dieselbe Menge des benzidinsulfondisulfonsauren Natriums (45,2 g) die doppelte Menge Ferricyankalium (131,6 g) verwendet. Der so gewonnene Farbstoff war viel farbkräftiger, wie der aus der ersten Versuchsanordnung resultierende. Daß der neudargestellte Farbstoff noch freie Amidgruppen disponibel hat, ergibt sich aus seiner Diazotierbarkeit, sowie aus seiner Fähigkeit, mit Dinitrophenylpyridinchlorid wie irgend ein primäres aromatisches Amin zu reagieren. In vorzüglich charakteristischer

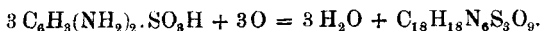
<sup>1)</sup> D. R. P. 27954, Friedr. Bayer & Co., Elberfeld.

Weise wirkt außerdem Dimethylaminobenzaldehyd auf ihn ein, welcher letzterer bereits von Hugo Weil<sup>1)</sup> zum Nachweis primärer Amine empfohlen wurde.

Der Farbstoff wurde mit  $\beta$ -Naphthol, G-Säure, Dimethyl-m-toluidin, Salicylsäure verkuppelt. Ferner lassen sich Disazofarbstoffe erzeugen, indem der Ausgangsfarbstoff diazotiert, mit  $\alpha$ -Naphthylamin verkuppelt, weiter diazotiert und z. B. mit Chromotropsäure kombiniert wird. Durch geeignete Auswahl der Kupplungsfaktoren ist der breiteste Spielraum zur Erzeugung aller möglichen Nüancen gegeben.

In gleicher Weise, wie bei der Benzidinsulfondisulfonsäure, wurde das Oxydationsverfahren bei: Benzidinmonosulfonsäure, Benzidin-m-disulfonsäure, Naphtidin, o-Diamidodiphensäure (Benzidindicarbonsäure) Dianisidin erprobt und bewährt gefunden.

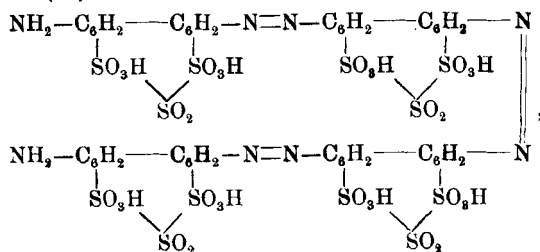
Der Bandrowski'schen Base — dem Oxydationsprodukt des p-Phenylendiamins, — wurde das Oxydationsprodukt aus p-Phenylendiaminsulfonsäure gegenübergestellt, indem die Oxydation im Sinne folgender Gleichung geleitet wurde:



Es wird ein Farbstoff erhalten, der sich wiederum diazotieren und verkuppeln läßt. Mit  $\beta$ -Naphthol z. B. gibt er ein tiefes Himbeerrot auf Wolle.

Über die Konstitution der neu dargestellten Verbindungen konnte man sich mehrere Bilder machen.

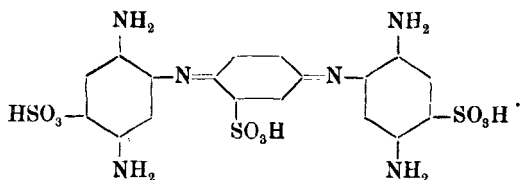
Der Farbstoff aus Benzidinsulfondisulfonsäure z. B. konnte nach Art eines chinoid polymerisierten p,p-Diaminoazodiphenyl von Kalb (II) konstituiert sein:



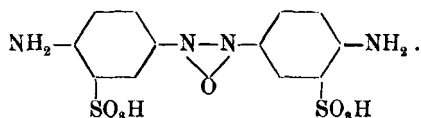
eventuell auch azinartig nach (IV),

<sup>1)</sup> Hugo Weil, Ber. 27, 3317.

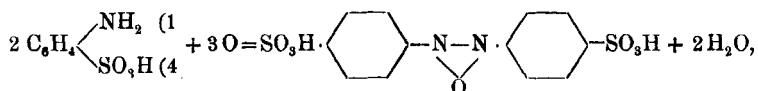
Oder nimmt man die p-Phenylendiaminsulfonsäure zum Ausgang, nach Art einer sulfonierten Bandrowski'schen Base:



Eine weitere Möglichkeit lag aber in einer azoxyartigen Verkettung vor:



Bezüglich der letzteren Möglichkeit konnte die Oxydation der Sulfanilsäure, unter Zugrundelegung der Gleichung:

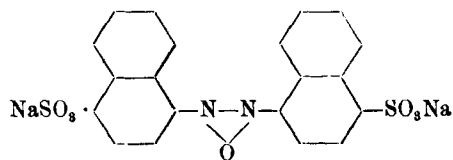


Aufschluß geben. Die Oxydation der Sulfanilsäure in alkalischer Lösung mit Ferricyankalium führt zu einem zartfleischroten Pulver, das in Wasser mit gelber Farbe löslich ist. Die Lösung wird durch Zinnchlorür entfärbt. Das Endprodukt ist ein Farbstoff, der Wolle schwefelgelb anfärbt. Die Analyse ergab die Zusammensetzung:  $\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{S}_2\text{O}_7\text{Na}_2$ , entsprechend der Natriumverbindung obigen Azoxyproduktes.

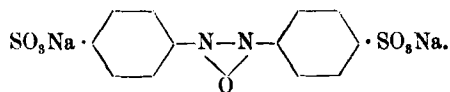
Wie die Sulfanilsäure verhält sich die Dibromsulfanilsäure<sup>1)</sup>, die gar nicht erst isoliert werden muß. Ihre Azoxyverbindung färbt Wolle viel intensiver orange-gelb, als der Sulfanilsäurefarbstoff.

Die 1-Naphtylamin-4-sulfonsäure (Naphtionsäure) verhält sich bei der Oxydation wie die Sulfanilsäure. Das rotbraune Oxydationsprodukt ist in heißem Wasser mit rotbrauner Farbe löslich; die Lösung wird durch Zinnchlorür beim Stehen entfärbt. Wolle wird gelb gefärbt. Interessant ist der Vergleich der letzteren Färbung mit der aus Azoxy-sulfanilsäure:

<sup>1)</sup> Heinichen, Ann. Chem. 253, 269.

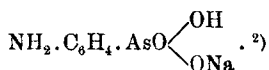


und

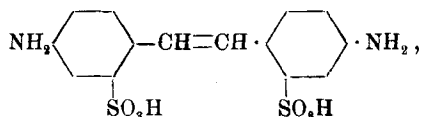


Die auxochrome Wirksamkeit des anellierten Benzolringes tritt lebhaft vor Augen.<sup>1)</sup>

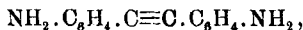
Leicht oxydabel ist auch die 1,8-Aminonaphtol-4,6-disulfonsäure und die p-Aminophenylarsinsäure (Atoxy!):



Die Diamidostilbendisulfonsäure:



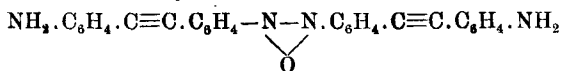
sowie das Diamidotolan:



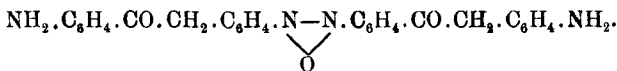
das als Amin mit dem Benzidin verglichen werden kann<sup>3)</sup>, sind durch Ferricyankalium glatt oxydierbar.

Der Farbstoff aus Diamidostilbendisulfonsäure färbt Wolle gelbbraun, mit  $\beta$ -Naphthol verkuppelt, ziegelrot, mit 1-Amino-7-naphthol dunkelbraun.

Das Diaminoazoxytolan:



wurde analysiert; als Nebenprodukt entsteht Azoxy-Diamidodesoxybenzoin:

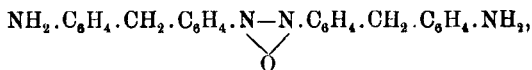


<sup>1)</sup> Hugo Kauffmann, Die Auxochrome, S. 18.

<sup>2)</sup> P. Ehrlich u. Bertheim, Ber. 40, 3292.

<sup>3)</sup> Zincke u. Fries, Ann. Chem. 325, 67; D. R. P. 45371, Kalle & Co., Biebrich a. Rh.

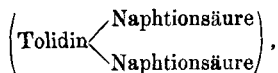
p, p'-Diamidodiphenylmethan liefert bei der Oxydation mit Ferricyankalium quantitativ die Azoxyverbindung:



wie durch die vollständige Analyse festgestellt wurde.

Versuche über die Oxydation von Anthranilsäure, p-Amido-benzoessäure usw. sind noch nicht abgeschlossen.

Die neuen Azoxyverbindungen entstehen teilweise so leicht, daß sie direkt auf der Faser erzeugt werden können. Ein elegantes Beispiel hierfür gibt die Benzidinmonosulfonsäure ab. Zieht man ein gut genäbtes Baumwollsträngchen kurze Zeit lang in einer alkalischen, wäßrigen Lösung von Benzidinmonosulfonsäure, und bringt das Strängchen nun, ohne vorher zu spülen, in ein Bad mit Ferricyankaliumlösung, so entsteht sofort eine olivengelbe, gleichmäßige Färbung auf der Faser, die nicht wegwaschbar ist. Überträgt man den gleichen Vorgang auf fertige Färbungen mit Kongorot oder Benzopurpurin 4 B



so zeigt sich auf der Faser ohne weiteres, daß sich ein chemischer Vorgang abspielt, der in der Nuanceänderung sinnfällig wird. Aus Benzopurpurin 4 B wurde durch Oxydation mit Ferricyankalium der Azoxyfarbstoff fertig dargestellt. Die mit demselben ausgeführte Färbung besitzt genau dieselbe Nuance, wie wenn die Färbung auf der Faser selbst erzeugt wurde. Im Gegensatz zu den feurigroten Tönen, mit denen Kongorot und Benzopurpurin 4 B die Faser färben, zeigen die mit Ferricyankalium in angedeuteter Weise behandelten gelbroten, fleischroten Nuancen.

Über die Oxydationsergebnisse bei Anilin, Toluidinen usw. kann heute noch nichts Sicheres mitgeteilt werden.

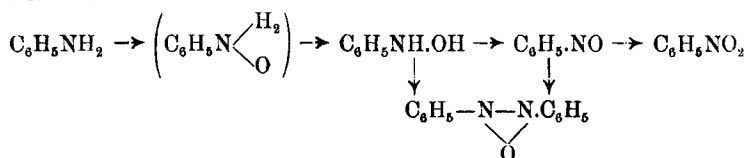
E. Bamberger und F. Tschirner<sup>1)</sup> wiesen darauf hin, daß sich unter den Oxydationsprodukten des Anilins häufig zwar Azo-, seltener aber Azoxybenzol (das sich glatt aus Phenylhydroxylamin und Nitrosobenzol bildet)<sup>2)</sup> gefunden hat.

<sup>1)</sup> E. Bamberger u. F. Tschirner, Ber. 31, 1527.

<sup>2)</sup> E. Bamberger, Ber. 27, 1551.



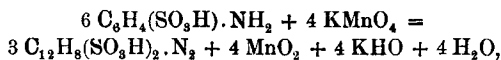
Zurückzuführen wäre dies auf die enorme Oxydationsgeschwindigkeit des Phenylhydroxylamins, das so rasch in Nitrosobenzol übergeht, daß dieses in der Regel kein Phenylhydroxylamin vorfindet, mit welchem es sich zu Azoxybenzol vereinigen könnte:



In einer früheren Veröffentlichung berichtete E. Bamberger<sup>1)</sup>, daß eine wäßrige Lösung von Phenylhydroxylamin mit verdünnter Natronlauge versetzt, beim Stehen bald reichliche Mengen von Nitrobenzol in Öltröpfchen ausscheidet, die aber bald wieder verschwinden, um nach achttägigem Stehen einem Kristallbrei von Azoxybenzol Platz zu machen.

Anilin in alkalischer Lösung mit Ferricyankalium behandelt, wird zuerst ganz orangefarben, dann rasch immer dunkler; an der Oberfläche bildet sich eine rötliche, ölige Schicht und beim Stehen eine schwarze dicke Schmiere. Immer konnte starker Isonitrilgeruch beobachtet werden, dessen auch Bamberger Erwähnung tut. Das Einhalten einer bestimmten Temperatur scheint für den Reaktionsverlauf von größter Wichtigkeit zu sein.

Vor vielen Jahren wurden an Amidobenzolsulfonsäuren, sowie ihren Bromsubstitutionsprodukten<sup>2)</sup> Oxydationsversuche mittels Kaliumpermanganat ausgeführt. Limpricht<sup>3)</sup> wies darauf hin, daß erst nach Anwendung der 7fachen (bei den gebromten Säuren der 9fachen) Menge des theoretisch berechneten Kaliumpermanganats erst  $\frac{1}{4}$  der Amidosäure in Azoverbindung verwandelt ist:



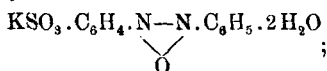
während die übrigen  $\frac{3}{4}$  in Schwefelsäure, Kohlensäure, Oxalsäure und Ammoniak übergeführt sind. Außer dem

<sup>1)</sup> E. Bamberger, Ber. 27, 1551.

<sup>2)</sup> Rodatz, Ann. Chem. 215, 218.

<sup>3)</sup> Limpricht, Ber. 18, 1414; Laar, dies. Journ [2] 20, 264.

azobenzoldisulfonsauren Kalium erhielt Limpricht das Kaliumsalz der Azoxybenzolmonosulfonsäure:

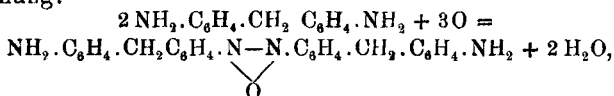


jedoch nur in einer Ausbeute von 2% der angewandten Sulfanilsäure.

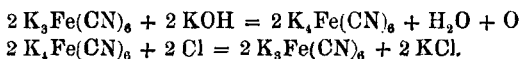
Für das neue Verfahren sprechen nicht allein die damit erzielbaren vorzüglichen (meist quantitativen) Ausbeuten — die Ergebnisse für Anilin, Toluidine sind noch nicht spruchreif —, sondern auch noch ein anderer Umstand.

Es konnte der Nachweis erbracht werden, daß das Verfahren als Kreisprozeß durchführbar ist. Der eingeschlagene Weg war folgender:

I. p, p'-Diamidodiphenylmethan wurde im Sinne der Gleichung:



der Oxydation unterworfen. Die Azoxyverbindung fällt quantitativ aus; man filtriert und leitet in das Filtrat Chlor ein:



II. Mit der auf diese Weise regenerierten Ferricyanalkaliumlösung wurde sogleich ein neuer Oxydationsversuch ausgeführt, und zwar mit Dianisidin. Auch hier ist das Azoxyprodukt quantitativ erhältlich. Mit dem durch Einleiten von Chlor regenerierten Filtrat wurde dann

III. Naphtionsäure oxydiert (s. Exper, Teil S. 270).

Seit das Chlor durch Elektrolyse so billig aus den Chloralkalien gewonnen wird, tritt — wenn es sich um technische Anwendung handelt, — bei dem neuen Verfahren der Preis des Ferricyanalkaliums zurück. Das Ferricyanalkalium wird ja direkt durch Oxydation des gelben Salzes durch Einleiten von Chlor hergestellt, oder durch Elektrolyse bei Gegenwart von etwas Calciumsalz, wobei der anodische Sauerstoff eine glatte Oxydation bewirkt.<sup>1)</sup> So dürfte dieses Verfahren für die Technik vielleicht noch von Nutzen sein.

<sup>1)</sup> H. Ost, Lehrb. der chem. Technol. 1907, S. 173.

### Experimenteller Teil.

#### Oxydation von Benzidinsulfondisulfonsäure.

45,2 g benzidinsulfondisulfonsaures Natrium werden mit 200 ccm warmem Wasser versetzt, 130 ccm Natronlauge (13 proz.) zugefügt und unter stetem Rühren eine filtrierte Lösung von 131,6 g Ferricyankalium in 500 ccm Wasser einfließen lassen. (Temp. ca. 50°.) Sofort tritt intensive Farbstoffbildung ein. Nach dem Erkalten wird der Farbstoff ausgesalzen und getrocknet; er stellt ein braunes Pulver vor. Wolle wird von dem Farbstoff cochenillerot gefärbt. Die wäßrige Lösung des Farbstoffes wird in üblicher Weise diazotiert und mit alkalischer  $\beta$ -Naphthollösung verkuppelt. Nach dem Aussalzen erhält man ein kantharidenglänzendes Pulver, das sich in Wasser mit roter Farbe löst. Wolle und Seide werden intensiv rot angefärbt.

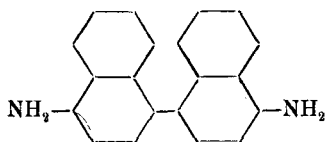
Werden wäßrige Lösungen von Benzidinsulfondisulfonsäureazoxyverbindung und Dinitrophenylpyridinechlorid zusammengegeben, so bildet sich augenblicklich ein cochenille-roter Niederschlag. Derselbe wird abgesaugt, gewaschen, dann mit Aceton behandelt, bis alles Dinitranilin entfernt ist. Der restierende Farbstoff ist in Wasser glatt löslich, und aus heißem Wasser umkristallisierbar. Er färbt Wolle gelbrot an. Dimethylaminobenzaldehyd erzeugt in der wäßrigen, etwas salzsaurer Lösung sofort tief fuchsinrote Färbung und Ausfällung, die getrocknet fast wie Diamantfuchsin aussieht.

#### Oxydation von Benzidinmonosulfonsäure.

2,64 g Benzidinmonosulfonsäure werden mit 10 ccm heißem Wasser angeteigt, eine Lösung von 4 g Ätznatron in 35 ccm Wasser zugefügt und das Ganze durch etwas warmes Wasser in Lösung gebracht und eine filtrierte Lösung von 9,87 g Ferricyankalium in 35 ccm Wasser einfließen lassen. Der ausgesalzene Farbstoff präsentiert sich als braunes Pulver, das in kochendem Wasser glatt löslich ist.

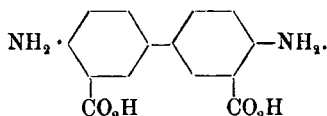
Auch dieser Farbstoff ist weiter diazotierbar und mit den verschiedensten Komponenten in Vereinigung zu bringen.

Oxydation von Naphtidin<sup>1)</sup>,



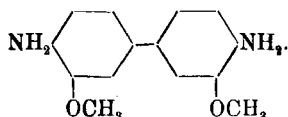
Naphtidin in Pyridin gelöst, mit Ammoniak versetzt, liefert mit Ferricyankaliumlösung sogleich einen bordeauroten Niederschlag, der abgesaugt, gewaschen und getrocknet, dasselbe Aussehen zeigt.

Oxydation von o-Diamidodiphensäure<sup>2)</sup>  
(Benzidindicarbonsäure),



8,14 g Benzidindicarbonsäure wurden mit heißem Wasser und 100 ccm verdünnter Natronlauge (13 prozent.) gelöst und mittels 40 g Ferricyankalium in 250 ccm Wasser oxydiert. Es tritt intensive Orangefarbe auf. Nach dem Aussalzen, Filtrieren und Trocknen gewinnt man ein rotbraunes Pulver, das in heißem Wasser schwer löslich ist.

Oxydation von Dianisidin,



4,88 g Dianisidin werden mit verdünnter Salzsäure versetzt, dann mit Natronlauge wieder alkalisch gestellt und nun 19,74 g Ferricyankalium in 200 ccm Wasser einfließen lassen. Es fällt sofort ein cochenilleroter Niederschlag, der filtriert, gewaschen und getrocknet eine dunkelrote Farbe besitzt. Ausbeute 4 g.

<sup>1)</sup> Nietzki u. Gall, Ber. 18, 3254; Julius, Chem. Ind. 1887, S. 97; Reverdin u. de la Harpe, Chem. Ztg. 1892, S. 1687.

<sup>2)</sup> Griess, Ber. 7, 1612; D. R. P. 43524; Friedländer II, S. 449; Bülow, Ber. 31, 2574.

## 264 Reitzenstein: Darst. von Azoxyverbindungen.

0,1226 g Substanz gaben 12 ccm N bei 22° und 753 mm Druck.

Berechnet für $C_{23}H_{28}N_4O_5$ :	Gefunden:	
N	11,2	10,98 %.

In heißem Wasser ist das Reaktionsprodukt nicht löslich; dagegen in siedendem Alkohol, und läßt sich aus der alkoholischen Lösung durch Wasser ausfällen. Leicht löslich ist es in wenig verdünnter Schwefelsäure und heißem Wasser zu einer braunen, mißfarbenen Lösung, die durch Zinnchlorür beim Stehen entfärbt wird. Die braune Lösung färbt Wolle und Seide ledergelb. Die alkoholische Lösung reagiert gut mit einer alkoholischen Lösung von Dinitrophenylpyridinchlorid:

4,8 g des Dianisidinoxydationsproduktes wurden in absolutem Alkohol gelöst, mit einer absolut alkoholischen Lösung von 2,8 g Dinitrophenylpyridinchlorid versetzt und auf dem Wasserbade unter Rückfluß erwärmt.

Bereits nach wenigen Minuten ist die Lösung tief karminrot gefärbt, sie wird noch heiß filtriert. Es hinterbleibt ein kristallinischer schwarzer Rückstand, der mit absolutem Äther gewaschen wird (2 g). Die karminrote, alkoholische Lösung wird nach dem Erkalten mit viel absolutem Äther gefällt, wodurch abermals eine schwarze Fällung mit goldgrünem Reflex erfolgt (2 g).

Die Lösung in verdünnter Schwefelsäure und Wasser färbt Wolle stumpf lila.

Durch Diazotieren des Dianisidinoxydationsproduktes und darauf folgende Verkuppelung mit 2 Mol. Chromotropsäure ist ein Farbstoff erhältlich, der Wolle und Baumwolle blau färbt.

### Oxydation von p-Phenylendiaminsulfonsäure.

2,24 g Phenylendiaminsulfonsäure werden mit wenig heißem Wasser übergossen, eine wäßrige Lösung von 2,1 g Ätzkali zugefügt und eine Lösung von 7,9 g Ferricyankalium in 50 ccm Wasser unter Umrühren zugegeben. Die Flüssigkeit nimmt dunkelbraune Farbe an; nach dem Erkalten fügt man gesättigte Kochsalzlösung zu, die jedoch nicht aussalzt. Nuncmehr stellt man die Lösung mit verdünnter Salzsäure sauer; die Lösung nimmt Rotfärbung an. Durch Zusatz von viel

Alkohol läßt sich ein brauner Körper ausfällen, der getrocknet, ein chokoladefarbenes Pulver vorstellt, das in heißem Wasser mit roter Farbe löslich ist. Die Lösung färbt Wolle stumpfblaugrün. Läßt man das chokoladefarbene Pulver einige Zeit lang bei gewöhnlicher Temperatur mit etwas Wasserstoffsuperoxyd stehen (5 g mit 50 ccm  $H_2O_2$  (3 prozent.)), so kann man direkt mit Glaubersalz und Schwefelsäure im kochenden Wasserbade färben. Es scheint eine nochmalige Oxydation, vielleicht in chinonimidartiger Weise stattzuhaben. Die Nuance wird dunkler, mehr nach Blau ziehend.

Der p-Phenylendiaminazoxyfarbstoff läßt sich auf Grund seiner freien Amidogruppen wiederum diazotieren und verkuppeln, z. B. mit  $\beta$ -Naphthol. Aus der roten Lösung ist der Farbstoff aussalzbar.

Er erzeugt auf Wolle ein schönes Himbeerrot, das beim Nachchromieren in ein Lederbraun übergeht.

#### Oxydation von Sulfanilsäure.

34.6 g Sulfanilsäure werden in warmem Wasser und Natronlauge gelöst; hierauf 197,4 g Ferricyankalium in zwei Liter Wasser zuzießen lassen. Temperatur ca. 60°. Sofort tritt Farbumschlag in ein dunkles Rotbraun ein. Nach dem Erkalten wird mit festem Kochsalz ausgesalzen und stehen lassen. Nach 12 Stunden wird filtriert, gut mit gesättigter Kochsallösung gewaschen und auf Ton getrocknet. Der schwachbraun gefärbte Körper wird mit etwas heißem Wasser übergossen und filtriert. Der größte Teil löst sich mit dunkelrotbrauner Farbe. Den hierbei auftretenden Isonitriengeruch konstatiert v. Bandrowski auch beim p-Phenylendiamin. Zurückbleibt nur ein geringer, dunkel gefärbter Anteil. Die kalte Lösung wird mit absolutem Alkohol gefällt, filtriert und getrocknet. Es wird schließlich ein zartes, fleischrotes Pulver erhalten, das zur weiteren Reinigung noch zweimal in warmem Wasser gelöst, mit absolutem Alkohol gefällt, filtriert und mit 50 prozent. Alkohol gewaschen wurde. Das Pulver ist in warmem Wasser mit gelber Farbe leicht löslich. Die Lösung wird durch Zinnchlorür entfärbt. In den meisten organischen Lösungsmitteln ist der Körper nicht löslich.

## 266 Reitzenstein: Darst. von Azoxyverbindungen.

0,2051 g Substanz gaben bei 18° und 722 mm 13,1 ccm N.

0,3932 g Substanz gaben 0,1425 g Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

0,1136 g Substanz gaben 0,1519 g CO<sub>2</sub> und 0,0233 g H<sub>2</sub>O.

0,1312 g Substanz gaben 0,1778 g CO<sub>2</sub> und 0,0272 g H<sub>2</sub>O.

	Berechnet auf C <sub>12</sub> H <sub>8</sub> N <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>2</sub> Na <sub>2</sub> :	Gefunden:	
N	6,97	6,97	— %
Na	11,47	11,73	— „
C	35,82	36,44	36,89 „
H	1,99	2,28	2,28 „

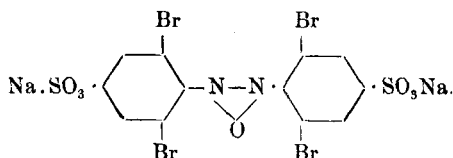
Da das Baryumsalz des entstandenen Farbstoffes schwer löslich ist und bei dem Oxydationsprozeß aus dem Ferricyanalkalium Ferrocyanalkalium entsteht, die beide von Chlorbaryum nicht gefällt werden, kann man direkt mit Chlorbaryum das Baryumsalz gewinnen und dieses zerlegen.

Das gleiche Verhalten wie die Sulfanilsäure zeigt die

### 2,6-Dibromanilin-4-sulfonsäure,

die behufs Oxydation gar nicht isoliert werden muß. „Man tröpfelt eine Lösung von 10 ccm Brom in 125 ccm Natronlauge (16 g enthaltend) in ein Gemisch aus 17,3 g Sulfanilsäure, 500 ccm heißem Wasser und 21 g Salzsäure (35 prozent.).“<sup>1)</sup> Zu dieser Lösung wird Natronlauge gegeben und eine Lösung von 98,7 g Ferricyanalkalium unter stetem Umrühren einfließen lassen. Es fällt ein schön gelber Körper aus, der filtriert und getrocknet, eine ziegelmehlrote Farbe besitzt.

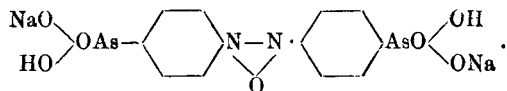
Ausbeute 25 g. Der Farbstoff löst sich leicht in heißem Wasser auf, die Lösung ist rotgelb gefärbt, Zinnchlorür entfärbt sie beim Stehen. Barytwasser erzeugt in der wäßrigen Lösung ein ziegelrotes Baryumsalz. In konzentrierter Schwefelsäure löst sich die Substanz mit orangeroter Farbe. Wolle wird orangegelb gefärbt, viel intensiver, wie mit dem Sulfanil azoxyprodukt allein.



<sup>1)</sup> Heinichen, Ann. Chem. 253, 269.

## Oxydation von p-Aminophenylarsinsäure (Atoxyl).

3,1 g Atoxyl, in Wasser gelöst, werden mit 9,9 g Ferricyankalium, in Wasser gelöst, und 10 ccm Natronlauge (1,3 g enthaltend) versetzt. Es zeigt sich sofort eine tief dunkelrote Färbung. Man stellt zunächst ein Baryumsalz dar, das man in die Natriumverbindung umwandelt. Bräunliches Pulver.


 Oxydation von Diamidostilbendisulfonsäure.<sup>1)</sup>

7 g Diamidostilbendisulfonsäure werden in Wasser und 45 ccm verdünnter Natronlauge (13 Prozent.) gelöst und eine filtrierte Lösung von 19,74 g Ferricyankalium in 250 ccm Wasser eingerührt.

Eine tief orangerote Färbung beweist den Eintritt einer Reaktion. Nach einiger Zeit salzt man aus und gewinnt einen cochenillerothen Niederschlag, der in heißem Wasser mit braun-oranger Farbe löslich ist. Die entstandene Verbindung ist in konzentrierter Schwefelsäure mit dunkelblauer Farbe löslich; beim Eingießen in Wasser scheidet sich ein dunkelbrauner Niederschlag ab.

Die Wollfärbung wurde im allgemeinen Teil (S. 258) erwähnt.

## Oxydation von Diamidotolan.

3 g Diamidotolansulfat werden mit warmem Wasser übergossen, 70 ccm 13 Prozent. Natronlauge zugefügt und dann eine

<sup>1)</sup> Im D. R. P. 86108 (Frdl. IV, S. 1018) wird ausgesprochen, daß Eigenschaften und Nüance der z. B. aus Diamidostilbendisulfonsäure erhaltenen Produkte von der Wahl des Oxydationsmittels und der Versuchsbedingungen abhängig sind. Dieser Anschauung kann ich nach meinen Beobachtungen nur beipflichten. Während bei der Oxydation mittels Natriumhypochlorit, Ammoniumpersulfat, sowie Ferricyankalium Produkte entstehen, die in konz. Schwefelsäure mit blauer Farbe löslich sind, werden — wie ich später berichten werde — bei der Oxydation mit Ferrichlorid oder Quecksilberchlorid Verbindungen erzeugt, die mit konz. Schwefelsäure orangerote bzw. gelbe Färbungen bilden.

In obiger Patentschrift wird auch die Vermutung ausgedrückt, daß zwei oder mehrere Diaminostilben-Disulfonsäuremoleküle durch Azoxy-, bzw. Azobindung zusammengetreten seien.



Lösung von 7 g Ferricyankalium in 250 ccm Wasser zufließen lassen. Ein dunkelgelber, rasch braun werdender Niederschlag setzt sich zu Boden. Er läßt sich gut filtrieren und stellt wiederholt gewaschen und auf Ton getrocknet ein rotbraunes Pulver vor. Ausbeute 3 g. Mit konzentrierter Schwefelsäure gibt die Verbindung eine tiefblaue Färbung.

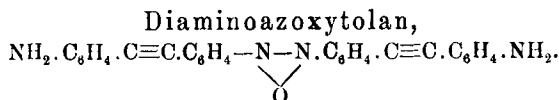
Zur weiteren Reinigung wird der braune Körper mit warmem Aceton, dann mit gewöhnlichem Alkohol behandelt. Es löst sich ein Teil heraus, nach dem Verdunsten des Acetons hinterbleibt eine gelbbraune Substanz, die scharf bei 188° bis 189° schmilzt. Voraussichtlich handelt es sich um das Oxydationsprodukt eines p-Diamidodesoxybenzoins.

Das bei 100° getrocknete Hauptprodukt wurde analysiert.

1. 0,1193 g Substanz gaben bei 22° und 753 mm 14,1 ccm N.
2. 0,1032 g Substanz gaben bei 21° und 757 mm 11,8 ccm N.
3. 0,1074 g Substanz gaben bei 19° und 750 mm 12,2 ccm N.
1. 0,1047 g Substanz gaben 0,2985 g CO<sub>2</sub> und 0,0506 g H<sub>2</sub>O.
2. 0,1099 g Substanz gaben 0,3140 g CO<sub>2</sub> und 0,0527 g H<sub>2</sub>O.
3. 0,1141 g Substanz gaben 0,3241 g CO<sub>2</sub> und 0,0489 g H<sub>2</sub>O.

	Berechnet für C <sub>22</sub> H <sub>20</sub> N <sub>4</sub> O:	Gefunden:		
C	77,94	77,74	77,89	77,49 %
H	4,67	5,36	5,32	4,76 „
N	13,08	13,27	12,93	12,88 „

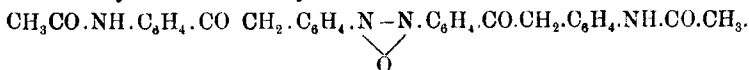
Die gefundenen Zahlen stimmen befriedigend für ein:



Der bei 188°—189° schmelzende Anteil wurde mittels Essigsäureanhydrid acetyliert, wodurch ein hellgelber, zwischen 173°—178° unscharf schmelzender Körper erhalten wurde. Das Acetylprodukt wurde nach dem Umkristallisieren aus wenig Alkohol und Trocknen bei 100° analysiert.

0,1008 g Substanz gaben 0,2565 g CO<sub>2</sub> und 0,0511 g H<sub>2</sub>O.

Wahrscheinlich handelt es sich um die Diacetylverbindung des Azoxy-Diamidodesoxybenzoins,



	Berechnet für C <sub>32</sub> H <sub>28</sub> N <sub>4</sub> O <sub>6</sub> :	Gefunden:	
C	70,07	69,42 %	
H	5,11	5,63 „	

Das Diaminoazoxytolan gibt mit Dimethylaminobenzaldehyd eine wohl charakterisierte Benzylidenverbindung. Man suspendiert die Azoxyverbindung in Wasser und etwas Salzsäure, fügt eine salzsaure Lösung der berechneten Menge Dimethylaminobenzaldehyd zu und rührt gut durch. Es bildet sich ein lebhaft roter Niederschlag, der abgesaugt, getrocknet und aus Methylalkohol umkristallisiert wird.

Oxydation von Diamidodiphenylmethan (4,4').

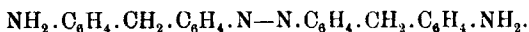
7 g p,p'-Diamidodiphenylmethan werden in verdünnter Salzsäure gelöst, mit Wasser verdünnt, aber alkalisch gemacht, nochmals 15 ccm Natronlauge (38° Bé.) hinzugegeben und 40 g Ferricyankalium, in 500 ccm Wasser gelöst, unter Rühren zuzießen lassen. Die orangerote, allmählich rotbraun werdende Fällung wird gut gewaschen, filtriert und getrocknet. Ausbeute 7 g.

In verdünnter Salzsäure ist die Verbindung löslich. Wolle und Seide werden fleischrot gefärbt.

0,1017 g Substanz gaben bei 22° und 748 mm 12,6 ccm N.

0,1014 g Substanz gaben 0,2859 g CO<sub>2</sub> und 0,0556 g H<sub>2</sub>O.

	Berechnet für C <sub>26</sub> H <sub>24</sub> N <sub>4</sub> O:	Gefunden:
C	76,89	76,47 %
H	6,10	5,88 „
N	13,81	13,72 „



Über die Umwandlung der Azoxy- in Azoverbindungen, sowie über Umlagerungsversuche kann erst später berichtet werden.

Kreisprozeß. (Allgemeiner Teil, S. 261.)

I. Diamidodiphenylmethan (p,p').

1,98 g desselben werden in verdünnter Salzsäure gelöst, gerade wieder alkalisch gemacht, nochmals 10 ccm Natronlauge (1,3 g NaOH enthaltend) zugefügt und 9,9 g Ferricyankalium in 100 ccm Wasser zuzießen lassen. Die augenblicklich eintretende orangerote Fällung wird filtriert, gewaschen und getrocknet. (Ausbeute quantitativ.) Das Filtrat, das neben starker Ferrocyanion- noch Ferricyanionreaktion gibt, wird durch ein Faltenfilter filtriert und in der hellgelb gefärbten

Lösung durch Einleiten von Chlor das Ferricyankalium regeneriert.

Die hierzu nötige Menge Chlor wird aus 1 g Kaliumpermanganat und 7 ccm Salzsäure (sp. Gew. 1,19) entwickelt.<sup>1)</sup> Das Chlor passiert einen Liebig'schen Kugelapparat, der mit konzentrierter Schwefelsäure beschickt ist. Zuletzt wird das Entwicklungskölbehen schwach erwärmt und schließlich mittels Kohlensäure das letzte noch im Apparat befindliche Chlor übergetrieben. Mit der auf diese Weise regenerierten Ferricyankaliumlösung wird sogleich ein neuer Oxydationsversuch durchgeführt, und zwar mit

## II. Dianisidin.

2,44 g Dianisidin werden mit verdünnter Salzsäure in der Wärme behandelt, mit verdünnter Natronlauge wieder alkalisch gemacht, nochmals 10 ccm Natronlauge (1,3 g NaOH enthaltend) zugegeben, und die aus I regenerierte Ferricyankaliumlösung (auf  $\frac{1}{100}$  Mol. berechnet) einfließen lassen. Es entsteht sofort eine orangerote Fällung; Ausbeute eines durch Umlösen gereinigten Produktes 2 g (statt der berechneten 2,5 g).

III. Wie in I wird auch hier das Filtrat wieder mit Chlor behandelt und eine neue Oxydation mit

1-Naphtylamin-4-sulfonsäure (Naphtionsäure) ausgeführt. 2,45 g Natriumnaphtionat ( $\frac{1}{100}$  Mol.) werden in wenig Wasser gelöst, 10 ccm Natronlauge (= 1,3 g NaOH) zugefügt und die aus Versuch II regenerierte Ferricyankaliumlösung einfließen lassen. Es entsteht eine dunkelbraune Lösung, die mit festem Kochsalz ausgesalzen wird. Die rotbraune Fällung wird filtriert, mit gesättigter Kochsalzlösung gewaschen und auf Ton getrocknet.

Bei diesen Versuchen<sup>2)</sup> erfreute ich mich der eifrigen und geschickten Beihilfe meines Privatassistenten Herrn Dr. Paul Landauer, dem ich auch an dieser Stelle meinen Dank abstatte.

Die Untersuchung wird fortgesetzt.

<sup>1)</sup> Graebe, Ber. 35, 43, 2753.

<sup>2)</sup> Den verehrl. Direktionen der Farbenfabriken vormals Friedr. Baeyer & Co. Elberfeld, sowie der Aktiengesellschaft Kalle & Co. in Biebrich spreche ich für die Überlassung von Materialien nochmals verbindlichsten Dank aus.