Über die Diazotierung von Polynitroanilinen

von

Emil Misslin.

(30. VII. 20.)

Bekanntlich wird durch den Eintritt von Nitrogruppen in die Anilinmolekel ihre Diazotierbarkeit erschwert. Mit schwindender Basizität vermindert sich auch das Diazotierungsvermögen, sodass gewöhnlich solche schwach basische Anilinderivate nur durch Behandeln mit Nitrosylschwefelsäure in ihre Diazoniumverbindung übergeführt werden können. Zum Beispiel lässt sich 3,5-Dinitroanilin noch in wässerig-salzsaurer Lösung diazotieren, währenddem die viel schwächer basischen 2,4- und 2,6-Dinitroaniline nur in konzentrierter Schwefelsäurelösung diazotierbar sind. Eine andere Diazotierungsmethode für stark negativ substituierte Anilinderivate, nach welcher das Amin in konzentrierter Salpetersäure gelöst und die zur Diazotierung nötige salpetrige Säure durch Reduktion der ersteren erzeugt wird, hat *O. N. Witt*¹⁾ angegeben. In beiden Fällen erhält man durch Ausgießen der Reaktionsflüssigkeit auf Eiswasser die entsprechende Diazoniumsalzlösung.

Über das Verhalten von Diazoniumlösungen stark negativ substituierter Aniline gegenüber Temperatureinflüssen und alkalisch wirkenden Agentien liegen verschiedene Angaben vor. *L. Benda*²⁾ fand, dass in der diazotierten Nitroanisidin-arsinsäure die Diazogruppe, in Verbindung mit dem Gruppenpaar $\text{NO}_2 - \text{AsO}_3\text{H}_2$, die Methoxylgruppe derselben so beweglich machen, dass durch geringe Temperaturerhöhung die Methoxylgruppe abgespalten und durch Hydroxyl ersetzt wird.

¹⁾ B. **42**, 2953 (1909).

²⁾ B. **47**, 995 (1914).

Noelting¹⁾ konnte in diazotierter 2,5-Dichloranilin-4-sulfosäure und 2-Nitroanilin-4-sulfosäure durch Behandeln mit Bicarbonatlösung, und zwar im letzten Falle ziemlich glatt, das zur Diazogruppe orthoständige Chloratom, respektive die Nitrogruppe, durch Hydroxyl ersetzen.

Ein ähnlicher Einfluss der Diazogruppe auf den benachbarten Substituenten lässt sich bei der diazotierten α -Naphthylamin-2,4-disulfosäure erkennen, indem diese beim Versetzen mit Natriumacetat in die Diazoverbindung der 1-Amido-2-naphthol-4-sulfosäure übergeht.

Beispiele solcher Art liessen sich noch viele anführen.

Der lockernde Einfluss, den die Diazogruppe auf den orthoständigen Substituenten ausübt, wird namentlich durch negative Gruppen in para-Stellung zur Diazogruppe erhöht. Diese Erkenntnis ist wichtig, wenn das Verhalten weiter negativ substituierter Dinitroaniline beim Diazotieren studiert werden soll. Bis jetzt ist das 2,4,6-Trinitroanilin (Pikramid) als nicht diazotierbar betrachtet worden und in der Tat gelingt es nicht, nach den oben angedeuteten Diazotierungsmethoden eine Umwandlung der NH₂-Gruppe in diesem Sinne herbeizuführen. Schon beim 2,6-Dinitro-4-chloranilin lässt sich unschwer nachweisen, dass die durch Behandeln seiner konzentrierten Schwefelsäurelösung mit Nitrosylschwefelsäure in der Kälte erhaltene Diazoniumverbindung nach dem Einfließen in Eiswasser beim Stehenlassen zunehmende Mengen salpetriger Säure abspaltet und die anfangs mit β -Naphthol leicht und rein rot kuppelnde Diazolösung an ihrem Kuppelungsvermögen einbüsst. Selbst in stark mineralsauer-wässriger Lö-

¹⁾ B. 39, 79 (1906).

sung macht sich also hier der lockernde Einfluss der Diazogruppe, unterstützt durch das Chloratom in para-Stellung, geltend. Wenn auch nicht quantitativ, so lässt sich doch mit Sicherheit feststellen, dass eine NO_2 -Gruppe abgespalten und durch OH ersetzt worden ist.

Ein analoges, noch ausgeprägteres Verhalten zeigt die stark mineralsauer-wässrige Lösung der diazotierten 2,6-Dinitroanilin-4-sulfosäure. Sie ist länger haltbar. Wird sie aber mit Natriumacetat oder Bicarbonat neutralisiert, so wird ziemlich glatt, wie bei der o-Nitroanilin-4-sulfosäure eine orthoständige NO_2 -Gruppe eliminiert und durch OH ersetzt.

Aus diesem Tatbestand liessen sich bereits Schlüsse ziehen auf die Eigenschaften, welche Lösungen von diazotiertem 2,4,6-Trinitroanilin besitzen müssten. Die Annahme von Witt¹⁾, dass diejenigen Amine, welche wie z. B. das Pikramid überhaupt keine Salze mehr zu bilden vermögen, der Diazotierung vollkommen unzugänglich seien, ist insofern unzutreffend, als die Lösung dieses Amines in konzentrierter Schwefelsäure zweifellos das Sulfat des Pikramides enthält und demzufolge kein Grund vorhanden ist, der gegen die Diazotierbarkeit des Pikramides spricht. Bedingung ist nur, dass die hydrolysierende Wirkung des Wassers, welche ja indirekt die Ursache des lockernden Einflusses der Diazogruppe ist, beim Diazotierungsprozess ausgeschaltet wird.

Auf Grund dieser Überlegung konnte nach vielen Versuchen eine Methode gefunden werden, die gestattet, die Diazotierung von Di- und Trinitroanilinen vom Typus des Pikramides glatt durchzuführen. Sie besteht darin, dass man das entsprechende Amin in Eisessig löst und in der Kälte vorsichtig mit Nitrosylschwefelsäure, respektive einer Auflösung von Natriumnitrit in Monohydrat versetzt; dabei gelangen für Trinitroaniline ebenso viel Gewichtsteile Monohydrat in Anwendung wie Gewichtsteile Eisessig zum Lösen des Amines gebraucht wurden. Mit erheblich weniger Schwefelsäure, z. B. nur 2 Mol. auf 1 Mol. Amin, gelingt die Diazotierung auch in Eisessiglösung nicht. Offenbar wird erst nach Zusatz eines grossen Teiles von Monohydrat, respektive der Nitrosylschwefelsäure zur Eisessiglösung das Sulfat des Amines und aus diesem durch die aus der Nitrosylschwefelsäure frei

¹⁾ B. 42, 2953 (1909).

werdende salpetrige Säure das Diazoniumsalz gebildet. Recht unbefriedigende Resultate erhält man ferner, wenn man zur Auflösung des Amines in Nitrosylschwefelsäure in der Kälte Eisessig zutropfen lässt. Die ersten Tropfen Eisessig genügen nicht, salpetrige Säure aus der Nitrosylschwefelsäure in Freiheit zu setzen; es wird bloss aus dem Aminsulfat freie Base ausgeschieden, die schwer wieder in Lösung zu bringen ist und sich daher der Diazotierung entzieht. Der Grad der Diazotierung in diesem eisessig-schwefelsauren Medium konnte durch Kombination der sehr reaktionsfähigen Diazoniumverbindung mit α - und β -Naphthol und Isolierung der Farbstoffe gemessen werden.

Nach diesem Verfahren liessen sich bis jetzt 2,4,6-Trinitroanilin, 2,4,6-Trinitro-3-methoxyanilin, 2,4,6-Trinitro-3-äthoxyanilin und 2,4,6-Trinitro-3-oxyanilin diazotieren und mit β -Naphthol zu Farbstoffen kuppeln. Die Ausbeute an reinen, aus Nitrobenzol umkrystallisierten Farbstoffen erreicht bis 80% der Theorie, woraus auf eine ziemlich glatte Diazotierung geschlossen werden darf. Das 2,4,6-Trinitro-1,3-diamidobenzol liess sich auf diese Weise tetrazotieren und mit β -Naphthol zum primären Disazofarbstoff kombinieren, dagegen ist es mir noch nicht gelungen, die Diazotierbarkeit des 2,3,4,6-Tetranitroanilins mit Sicherheit nachzuweisen.

Experimenteller Teil.

2,6-Dinitro-4-chloranilin.

a) Wird die Auflösung dieses Amines in konzentrierter Schwefelsäure unter tüchtigem Rühren auf überschüssiges Eis gegossen und mit der theoretischen Menge Natriumnitrit langsam versetzt, so geht die anfangs unlösliche Suspension nach und nach zum Teil mit gelber Farbe in Lösung, in welcher mit alkalischer Rotsalzlösung (2-naphthol-3,6-disulfosaures Natrium) keine leicht kuppelnde Diazoverbindung nachgewiesen werden kann. Lässt man die Lösung, welche noch deutlich salpetrige Säure

enthält, langsam in alkalische H-Säure (1,8-Amidonaphtol-3,6-disulfosäure) einfließen, so entsteht eine schmutzig bordeauxfarbige Reaktionsmasse, aus welcher sich durch Aussalzen und Umlösen des Niederschlages in Wasser eine kleine Menge eines Farbstoffes in Form bronzierender, kleiner Nadelchen isolieren lässt, der sich in seinen Eigenschaften als typischer o-Oxyazofarbstoff erweist. Er färbt Wolle aus schwach saurem Bade bläulich bordeaux. Die Färbung ist säureempfindlich und gibt beim Behandeln mit Cupri-sulfat rein blaue, beim Nachchromieren violett-schwarze Nuancen. Dem Farbstoff muss aus diesem Grunde folgendes Formelbild zukommen.

Als Diazokomponente liegt hier der erste Vertreter von o-Amidophenolen vor, welche in ortho zu NH_2 eine Nitrogruppe aufweisen¹⁾. Der während der Diazotierung unangegriffene Teil erwies sich als reines, unverändertes 2,6-Dinitro-4-chloranilin und betrug ca. 80% des angewandten Amines. Es hat sich also nur ein kleiner Teil desselben diazotiert und zwar erlitt die Diazoverbindung neben anderen, noch nicht eingehend studierten Zersetzungen einen Ersatz einer NO_2 -Gruppe durch OH.

b) Die Diazotierung in konzentrierter Schwefelsäure mittels einer Auflösung von Natriumnitrit in konzentrierter Schwefelsäure gelingt verhältnismässig glatt, wenn das Amin in der Kälte in der Nitrosylschwefelsäure gelöst und unter Schütteln und intensiver Aussenkühlung vorsichtig mit so viel Eis versetzt wird, dass der bei jedem neuen Eiszusatz sich ausscheidende Niederschlag beim Schütteln wieder verschwindet. Auf diese Weise wird, ohne das Sulfat des Amines dauernd zu hydrolysieren, die salpetrige Säure aus der Nitrosylschwefelsäure sukzessive entbunden. Es resultiert zum Schluss eine ca. 70proz. Schwefelsäure, in welcher das Diazoniumsalz in der Kälte ziemlich beständig ist.

¹⁾ Das Nitroamidophenol-3,2,1 vom Schmelzpunkt 76° (siehe Chemiker-Kalender 1918) ist, als noch nicht existierend, aus der Literatur zu streichen.

In 50 gr Schwefelsäure (100proz.) wurden 0,7 gr Natriumnitrit (97proz.) bei 45° gelöst und in die eiskalte Nitrosylschwefelsäure 2,2 gr (= $\frac{1}{100}$ Mol.) 2,6-Dinitro-4-chloranilin eingetragen. Dieses löst sich leicht und nahezu farblos auf. Unter Schütteln und Kühlen in Kochsalz-Eismischung wurde nun innert 15 Minuten in Gramm-Portionen mit Eis versetzt. Mit erneuter Eiszugabe wartete man, bis allenfalls ausgeschiedene Base wieder in Lösung gegangen war. Die vorübergehend gelb gefärbte Lösung hellte sich, nachdem ca. 20 gr Eis zugesetzt waren, merklich auf — ein Zeichen, dass die Diazotierung zu Ende gegangen war. In diesem Zustande konnte mit ca. 200 gr feinem Eis versetzt werden, ohne dass Fällung eintrat. So hergestellt, zeigte die Diazoniumlösung eine hellgelbe Farbe. Nitrit war stets nachweisbar, doch nahm der Salpetrigsäuregehalt beim Stehen merklich zu und das Kuppelungsvermögen verminderte sich zusehends.

Die sofort nach dem Verdünnen mit Eis hergestellte klare Diazoniumlösung, unter Schütteln in 2 gr Cuprochlorid, 50 cm³ konz. Salzsäure und 100 cm³ Wasser bei 70° einfließen gelassen, lieferte unter lebhafter Stickstoffentwicklung 2,2 gr rohes 2,6-Dinitro-1,4-dichlorbenzol (Schmelzpunkt 103°—104°), das nach einmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol in schwach gelblich gefärbten Blättchen vom Schmelzpunkt 106° erhalten wurde. Die Diazotierung war also eine nahezu quantitative.

Als die frisch bereitete Diazoniumlösung in mit Essigsäure aus seiner alkalischen Lösung ausgefälltes β -Naphthol gegeben wurde, bildete sich momentan ein leuchtend roter Niederschlag des Azofarbstoffes. Infolge der Gegenwart geringer Mengen salpetriger Säure wurde jedoch die Reinheit der Farbe nach und nach beeinträchtigt. Nach dem Isolieren, Auskochen des Niederschlages mit Alkohol, in welchem der Farbstoff auch heiss sehr schwer löslich ist, wurden 3,3 gr Farbstoff als zinnoberrotes Pulver erhalten (ca. 88% der Theorie). In 2500 cm³ Eisessig gelöst (gelb-braune Farbe) und längere Zeit kalt stehen gelassen, schieden sich schöne, stahlblaue bis grünliche, glänzende Kryställchen aus. Besser gelang die Krystallisation aus Nitrobenzol, in welchem sich der Farbstoff siedend im Verhältnis 1:20 mit tiefgelber Farbe löste und sich in der Kälte in Form dicker, dunkelrotbrauner, glänzender Kryställchen ausschied. In konz. Schwefelsäure löst sich der Farbstoff mit rein violett-blauer Farbe; Wasser-

zusatz bewirkt orange-braune, flockige Ausscheidung des unveränderten Produktes.

0,1979 gr Subst. gaben 27,4 cm³ N₂ (23°, 719 mm)

C₁₆H₉O₅N₄Cl Ber. N 15,04 % Gef. N 15,11 %

Auf ähnliche Weise wie mit β -Naphtol wurden die sauren Kombinationen mit 1,8-Amidonaphtol-3,6-disulfosäure (H-Säure) und 2,8-Amidonaphtol-6-sulfosäure (γ -Säure) hergestellt.

Die frisch bereitete 2,6-Dinitro-4-chloranilindiazolösung liefert, vorsichtig mit sodaalkalischer β -Naphtol-6-sulfosäure (*Schäffersalz*) vereinigt, einen Wolle gelborange färbenden, mit sodaalkalischer H-Säurelösung einen Wolle bläulich-bordeaux färbenden Monoazofarbstoff, in welchem die beiden zu NH₂ orthoständigen NO₂-Gruppen noch enthalten sind. Ihnen fehlt z. B. die Eigenschaft, mit Cuprisulfat innere Komplexsalze zu bilden. Die Kuppelungsgeschwindigkeit der Diazoverbindung ist so gross, dass der die Nitritabspaltung begünstigende Einfluss des alkalischen Kombinationsmediums auf das Diazoniumsalz ausgeschaltet wird.

Als die Diazolösung so lange stehen gelassen wurde, bis mit alkalischer Rotsalzlösung keine Farbreaktion mehr eintrat, konnte nach Einlaufenlassen in alkalische H-Säurelösung, gleich wie unter a) beschrieben, die Bildung des o-Oxyazofarbstoffes nachgewiesen werden.

c) Recht glatt verläuft die Diazotierung des 2,6-Dinitro-4-chloranilins in Eisessiglösung.

Zu einer Auflösung von 6,6 gr (= $\frac{3}{100}$ Mol.) Amin in 250 gr Eisessig wurde, damit die Lösung nicht gefriert, bei anfangs 15° vorsichtig eine Auflösung von 2,1 gr Natriumnitrit in 160 gr Monohydrat zutropfen gelassen. Durch Aussenkühlung und Schütteln war dafür gesorgt, dass sich das Diazotiergemisch mit zunehmender Nitrosylschwefelsäuremenge weiter abkühlte, ohne dass Gefrieren des Eisessigs eintrat. Die Anfangstemperatur von ca. 15° ist nicht schädlich, weil die ersten Tropfen von Nitrosylschwefelsäure noch keine Diazotierung bewirken und diese erst eintritt, wenn solche Mengen Schwefelsäure zugegen sind, dass das Amin als Sulfat vorhanden ist. In diesem Zustande aber kann und soll die Temperatur leicht 5° und noch weniger betragen, ohne dass die Lösung erstarrt. Nach beendetem Einfließen der Nitrosylschwefelsäure (3°) hellte sich die vorübergehend orange gefärbte Lösung des Diazoniumsalzes merklich auf und stellte dann eine

hellgelbe, syrupöse Masse dar. Eine kleine Probe auf Eis gegossen ergab auf Kaliumjodidstärkepapier erst nach und nach Nitritreaktion.

Zur Ausführung der Kombination mit β -Naphtol wurde direkt in die Diazolösung unter Schütteln eine Auflösung von 5 gr β -Naphtol in 30 gr Eisessig hinzugefügt. Es entstand vorerst eine tiefrotbraune Lösung, aus welcher sich bald ein dicker, leuchtend zinnoberroter Niederschlag des in kaltem Eisessig schwer löslichen Farbstoffes ausschied. Nach zweistündigem Stehen bei 5° wurde gesaugt, mit wenig Eisessig und dann mit Wasser gewaschen und schliesslich mit Alkohol ausgekocht. Erhalten wurden so 10,5 gr Farbstoff (Theorie = 11,2 gr). Er zeigte die unter b) beim gleichen Kombinationsprodukt beschriebenen Eigenschaften.

Der α -Naphtolfarbstoff, gleich erhalten wie der β -Naphtolfarbstoff, krystallisiert aus Eisessig (Löslichkeit 1 : 1000) in feinen, bräunlich-gelben, glänzenden Nadelchen, die 1 Mol. Krystalleisessig erhalten. In konz. Schwefelsäure löst er sich ebenfalls mit violett-blauer Farbe; Wasserzusatz scheidet den unveränderten Farbstoff in orange-gelben Flocken aus. Typisch für den α -Naphtolfarbstoff ist die Eigenschaft, sich in verdünnter Natriumhydroxydlösung mit tief blauer Farbe zu lösen. Auf Zusatz von wenig Kaliumchlorid- oder Natriumchloridlösung scheidet sich aus dieser Lösung das Kalium- respekt. Natriumsalz in krystallviolettartigen, glänzenden Kryställchen aus. Aus diesem Verhalten folgt, wie übrigens zu erwarten war, dass die Kombination mit α -Naphtol in para-Stellung zu OH stattfand. Der β -Naphtolazofarbstoff ist unlöslich in wässriger, kalter Natronlauge. Interessant ist auch die grosse Affinität des α -Naphtol-Kombinationsproduktes in verdünnter Natriumhydroxydlösung zu Baumwolle. Die tiefblaue Färbung wird schon durch das Kohlendioxyd der Luft in Orange verwandelt.

2,6-Dinitroanilin-4-sulfosäure.

Die Diazotierung kann geschehen durch Auflösen in kalter Nitrosylschwefelsäure, vorsichtige Zugabe von Eis, bis eine ca.

70proz. Schwefelsäure entsteht, wie beim 2,6-Dinitro-4-chloranilin unter b) angegeben wurde. Beim weiteren Verdünnen mit Eis wird immer salpetrige Säure abgespalten; durch schwache Temperaturerhöhung, längeres Stehenlassen oder Einfließen in Bicarbonat- oder Natriumacetatlösung wird diese Abspaltung beschleunigt. Es entsteht aus der schwach gelb gefärbten, normalen Diazolösung eine tiefcitronengelbe, mit alkalischem Rotsalz nicht mehr kuppelnde Reaktionsmasse, welche beim Eingiessen in natronlaugealkalische β -Naphtollösung einen typischen o-Oxyazofarbstoff liefert.

Die aus 1,4 gr 2,6-dinitroanilin-4-sulfosaurem Ammonium ($\frac{1}{200}$ Mol.) durch Auflösen in 25 gr kalter Nitrosylschwefelsäure (0,35 gr NaNO_2 in 25 gr Monohydrat) und vorsichtiges Versetzen mit ca. 10 gr Eis bei 0° hergestellte und alsdann mit Eis auf 200 cm^3 gestellte hellgelbe Diazoniumlösung wurde in eine Lösung von 90 gr kryst. Natriumacetat in 200 cm^3 Wasser und 200 gr Eis einfließen gelassen und nach 10 Minuten in 1 gr β -Naphtol, gelöst in 100 cm^3 Natronlauge (30proz.) und 300 cm^3 Eiswasser gegossen. Es entstand sofort eine bläulich-rote Lösung, aus welcher nach 3 Stunden mit Kochsalz der Farbstoff gefällt wurde. Nach dem Isolieren, mehrmaligem Umlösen in Wasser und Ausfällen mit Kochsalz unter Zusatz von wenig Essigsäure wurden 1,1 gr Farbstoff erhalten (ca. 50% der Theorie) als orange-braunes, krystallinisches Pulver. Er färbt Wolle in schwach saurem Bade intensiv orange, unter Zusatz von Cuprisulfat lebhaft carmoisinrot.

0,1480 gr Subst. gaben 16,6 cm^3 N_2 (23° , 729 mm)

$\text{C}_{16}\text{H}_{10}\text{O}_8\text{N}_4\text{S} + 2 \text{H}_2\text{O}$	Ber. N 12,34 %
	Gef. „ 12,11 %

Wie das 2,6-Dinitro-4-chloranilin, so lässt sich auch die 2,6-Dinitroanilin-4-sulfosäure am besten in Eisessiglösung diazotieren. Die Ausführung der Diazotierung lehnt sich an jene des 2,6-Dinitro-4-chloranilins an, nur werden pro $\frac{1}{100}$ Mol. 160 gr Eisessig und 80 gr Monohydrat inklusive 0,7 gr Natriumnitrit benötigt. Auch die Kombination mit α - und β -Naphtol geschieht wie dort. Zur Isolierung des Farbstoffes wird die Kombinationsmasse, in welcher der Farbstoff gelöst vorhanden ist, auf Eiswasser gegossen und mit Natriumchlorid gefällt. Durch Extraktion des ge-

trockneten Filtrerrückstandes mit Benzol lassen sich die letzten Anteile überschüssig angewandten Naphtoles entfernen, worauf der Farbstoff durch Umkrystallisieren in Wasser als Natriumsalz in reiner Form erhalten wird.

Der β -Naphtolazofarbstoff, orange bräunliche, glänzende Blättchen, färbt Wolle schwach sauer lebhaft orange. Die Färbung ist alkaliempfindlich; sie wird durch Betupfen mit Ammoniak blau. Kochen mit verdünnter Natronlauge zerstört den Farbstoff.

Der α -Naphtolazofarbstoff, ein bräunlich gelbes, krystallinisches Pulver, gibt auf Wolle schwach sauer gelblich braune Nuancen, die noch viel alkaliempfindlicher sind als die Ausfärbungen des β -Naphtolazofarbstoffes, indem sie schon durch verdünnte Soda-lösung in tief Blau umschlagen.

Die Ausbeuten an reinem Farbstoff betragen durchschnittlich 80% der Theorie, sodass auch hier auf eine glatte Diazotierung der 2,6-Dinitroanilin-4-sulfosäure geschlossen werden kann.

2,4,6-Trinitroanilin (Pikramid).

Wie schon einleitend bemerkt, konnte dieses Amin nur in Eisessiglösung, in Gegenwart von viel Schwefelsäuremonohydrat, diazotiert werden.

2,3 gr (= $\frac{1}{100}$ Mol.) 2,4,6-Trinitroanilin, gelöst in 160 gr lauwarmem Eisessig und auf 17° gekühlt, wurden innert 25 Minuten in der Weise mit einer bei 45° hergestellten und dann auf 0° abgekühlten Auflösung von 0,7 gr Natriumnitrit in 160 gr Monohydrat vorsichtig versetzt, dass mit zunehmender Schwefelsäuremenge die Temperatur der Reaktionslösung durch Aussenkühlung und Schütteln auf 0°—3° gebracht wurde, ohne eine Auscheidung zu verursachen. Man erhält so eine dicksyropöse, schwach hellgelb gefärbte Diazoniumsalzlösung. Eine mit Eiswasser versetzte Probe zeigt sofort Nitritreaktion und gegen alkalische Rotsalzlösung kaum Kuppelungsvermögen.

Zwecks Kombination mit β -Naphtol werden in die Diazoniumsalzlösung unter Schütteln 2 gr β -Naphtol, in 15 cm³ Eisessig gelöst, bei 0° zugegeben. Es tritt sofort intensive Dunkelrotbraunfärbung ein. Mitunter entweichen auch geringe Mengen salpetriger Säure und zwar namentlich in jenen Fällen, in welchen während der Diazotierung die Nitrosylschwefelsäure zu schnell einfließt. Die Farbstoffbildung ist nach wenigen Minuten vollständig; der Farbstoff selbst bleibt in Lösung. Zu seiner Isolierung wird auf Eiswasser gegossen, die braunen Flocken abgesaugt, neutral gewaschen und mit Alkohol ausgekocht. Nach dem Trennen von den Mutterlaugen wird so ein hellbraunes, fein krystallinisches Pulver erhalten, schwer löslich in siedendem Alkohol, etwas besser in Benzol. Die Ausbeute an rohem, schon ziemlich reinem Farbstoff beträgt bei gut gelungenen Diazotierungen bis 3,2 gr, d. h. bis 84% der Theorie.

Durch Umkrystallisieren aus Eisessig (1 : 1000) erhält man prächtige, grünlich-blaue, metallglänzende, spiessige Krystalle, aus Nitrobenzol mehr rotbraune, glänzende Würfelchen. In konz. Schwefelsäure löst er sich rein blau-violett und wird aus dieser Lösung mit Wasser als hellbraune Flocken unverändert ausgeschieden.

0,1774 gr Subst. gaben 29,2 cm³ N₂ (23°, 721 mm)

C₁₆H₉O₇N₅ Ber. N 18,28%

Gef. „ 18,01%

Bei den ersten Diazotierungsversuchen in Eisessiglösung, wobei bedeutend weniger Monohydrat verwendet wurde, bildete sich auf Zusatz von überschüssigem β -Naphtol stets eine braune, glänzende Krystallmasse, leicht löslich in warmem Eisessig, hellgelb löslich in konz. Schwefelsäure. Es war dies nichts anderes als die bereits von O. N. Witt¹⁾ beschriebene Additionsverbindung von 1 Mol. Pikramid und 1 Mol. β -Naphtol.

Die Herstellung des α -Naphtolazofarbstoffes gelingt auf die gleiche Weise unter Verwendung von α -Naphtol an Stelle von β -Naphtol. Aus Eisessig erhält man gelb-braune, glänzende Kryställchen, in konz. Schwefelsäure mit der typisch rein blau-violetten Farbe löslich und aus dieser Lösung mit Wasser als gelb-braune Flocken fällbar.

¹⁾ B. 41, 3093 (1908).

Als normale α -Naphtholazokombination löst sich der Farbstoff in kalter, verdünnter Natronlauge mit rein blauer Farbe; Natriumchlorid und Kaliumchlorid fallen blaue, goldglänzende Kryställchen, Mineralsäuren gelblich braune Flocken.

2,4,6-Trinitro-3-oxyanilin.

Seine Diazotierung gelingt gut, nach dem beim Pikramid angegebenen Verfahren. Zur Verwendung kamen:

2,5 gr (= $\frac{1}{100}$ Mol.) 2,4,6-Trinitro-3-oxyanilin.

150 gr Eisessig.

0,7 gr NaNO_2 (97proz.) in 150 gr Monohydrat.

Die Diazoniumsalzlösung ist rein orangegelb gefärbt. Auch hier wurde zur Bestimmung des Diazotierungsgrades die β -Naphtholkombination gewählt, deren Ausführung wie beim Pikramid erfolgte. Ausbeute an rohem, schon ziemlich reinem Farbstoff 3,9 gr. Aus Nitrobenzol erhält man braunschwarze, metallglänzende Krystalle. Die Lösungsfarbe in konz. Schwefelsäure ist rein blau. Fein pulverisiert löst sich der Farbstoff in verdünnter Natronlauge mit Bordeauxfarbe; besser jedoch, wenn in Alkohol suspendiert und mit wenig Natronlauge versetzt wird. Säuren fallen aus diesen Lösungen den unveränderten Farbstoff. Schwaches Erwärmen der alkalischen Lösung zerstört den Farbstoff.

2,4,6-Trinitro-3-methoxyanilin.

Diazotierung und Kombination mit β -Naphthol erfolgt ebenfalls wie beim Pikramid angegeben. Infolge der leichten Löslichkeit des Äthers konnte hier die Eisessigmenge merklich vermindert werden. Angewandt wurden:

2,6 gr ($\frac{1}{100}$ Mol.) Amin.

80 gr Eisessig.

0,7 gr NaNO_2 (97proz.) in 80 gr Monohydrat.

2 gr β -Naphthol in 15 cm^3 Eisessig.

Die Ausbeute an reinem, aus Nitrobenzol umkrystallisiertem Farbstoff betrug 3,2 gr (Theorie 4,1 gr). Er stellt rotbraune, glänzende Krystalle dar, die sich in konz. Schwefelsäure mit rein blauvioletter Farbe auflösen.

0,1907 gr Subst. gaben 29,8 cm³ N₂ (23°, 721 mm)

C₁₇H₁₁O₈N₅ Ber. N 16,96 %

Gef. „ 17,10 %

2,4,6-Trinitro-3-äthoxyanilin.

Die Herstellung der hellgelb gefärbten Diazoniumsalzlösung und die Kombination mit β -Naphtol schliessen sich in jeder Beziehung an die vorigen Methoden an. Aus Nitrobenzol erhält man feine, zu Büscheln angeordnete, orangebräunliche Nadelchen, welche die gleichen Eigenschaften wie der Methyläther aufweisen.

0,1709 gr Subst. gaben 25,2 cm³ N₂ (23°, 720 mm)

C₁₈H₁₃O₈N₅ Ber. N 16,39 %

Gef. „ 16,11 %

2,4,6-Trinitro-1,3-diamidobenzol.

Da in diesem meta-Diamin, hinsichtlich der einzelnen Amidogruppen, die diesbezüglichen beiden ortho- wie auch die para-Stellungen substituiert sind, so durfte eine glatte Tetrazotierung angenommen werden.

1,3 gr (= $\frac{1}{200}$ Mol.) Diamin wurden in 600 gr Eisessig bei ca. 80° gelöst, auf 18° abgekühlt und alsdann, unter Beachtung der bei der Diazotierung des Pikramides angegebenen Bedingungen, vorsichtig eine Auflösung von 0,7 gr Natriumnitrit (97proz.) in 600 gr Monohydrat in der Kälte zutropfen gelassen. Die fertige Tetrazoniumsalzlösung ist intensiv orange gefärbt und besitzt eine

dicke syrupöse Konsistenz. Auf Zusatz von 2 gr β -Naphtol in 15 gr Eisessig färbte sich die Lösung momentan tief rotbraun. Nach halbstündigem Verweilen in der Kälte wurde in Eis gegossen und der dunkelbraun flockige Niederschlag wie gewohnt aufgearbeitet. Nach dem Auskochen mit Alkohol resultierten 2,5 gr dunkelrotbrauner Farbstoff (Theorie 2,8 gr). Aus 160 cm³ siedendem Nitrobenzol, in dem er sich mit rein rotbrauner Farbe löste, konnten beim Erkalten 1,9 gr dunkelrot glänzende Kryställchen erhalten werden. Die Mutterlaugen schieden auf Alkoholzusatz den Rest des Farbstoffes als fein krystallinisches, braunes Pulver aus. In konz. Schwefelsäure löst er sich mit rein blauer Farbe; aus dieser Lösung scheidet Wasser den unveränderten Farbstoff in rotbraunen Flocken aus.

2,3,4,6-Tetranitroanilin.

Nachdem sich die neue Diazotierungsmethode beim Pikramid und einigen seiner Derivate so gut bewährt hatte, wurde versucht, das 2,3,4,6-Tetranitroanilin ebenfalls nach dem gleichen Verfahren der Diazotierung zu unterwerfen. Obwohl bei einigen Versuchen nach dem üblichen Aufarbeiten des β -Naphtolkombinationsproduktes durch Auflösen desselben in konz. Schwefelsäure Spuren der typischen Blau-Violett-färbung, welche die Anwesenheit des β -Naphtolazofarbstoffes anzeigt, konstatiert wurden, muss, so lange der Tetranitroazofarbstoff nicht isoliert und analysiert werden konnte, der Nachweis der Diazotierung des 2,3,4,6-Tetranitroanilines dahingestellt bleiben. Trotzdem in stark mineralsaurer Lösung gearbeitet wurde, ist nicht ausgeschlossen, dass die ungemein bewegliche, zu NH_2 metaständige NO_2 -Gruppe, wenn auch nur spurenweise, während der Reaktion abgespalten und durch OH ersetzt werden konnte. Diese Annahme würde nach dem oben Gesagten die Gegenwart eines Azofarbstoffes und somit auch die Blau-Violettreaktion in konz. H_2SO_4 erklären.

Zürich, Technisch-Chemisches Laboratorium
der Eidg. Tech. Hochschule, März 1920.