

Vergleich von Kalium- und Ammoniumhalogenid
für 1,8 molare Salzkonzentration.

1	2	3	4		5
Zugesetztes Salz	Molekulargewicht	Anfangsdrehung	beobachtet		berechnet
			α	$\Delta\alpha$	$\Delta\alpha$
KCl	74,56	7,08	6,92	0,16	
NH ₄ Cl	53,50	6,96	6,85	0,11	0,11
KBr	119,02	7,36	7,10	0,26	
NH ₄ Br	97,96	6,94	6,73	0,21	0,21
KJ	166,02	7,38	6,93	0,45	
NH ₄ J	144,96	6,94	6,56	0,38	0,39

Als Lichtquelle diente eine Quecksilberdampfampe, bei der die beiden gelben Linien ($\lambda = 5790 \text{ \AA}$; $\lambda = 5769 \text{ \AA}$) herausgefiltert wurden. Die Drehung bezieht sich also auf deren optisches Mittel.

Bad Nauheim, den 28. Februar 1931,
Staatlich Hessisches Institut für Quellenforschung.

Neue Derivate des Diphenyls

von J. Feldmann.

(23. V. 31.)

Das wichtigste Diphenylderivat ist wohl das Benzidin. Die grosse Bedeutung, die es in der Farbenindustrie zur Darstellung von direktziehenden Baumwollfarbstoffen erlangt hat, ist kaum zu überschätzen. Es soll auch deshalb im Zusammenhang kurz auf die Baumwollfarben eingegangen werden.

Die für die Baumwolle einst wichtigsten Farbstoffe waren die Beizenfarben, die als Naturprodukte vorliegen, wie die Holzfarben und Cochenille. Eine Ausnahme machen Indigo und seine Derivate. Die nur mit Hilfe von Metallhydroxyden (Aluminium-, Chrom-, Eisenhydroxyd) erzeugten Färbungen gehören neben den Küpen- und Naphтол-AS-Farben zu den echten Farbstoffen. Erhebliche Bedeutung besitzt heute noch vor allem das Alizarinrot bzw. Türkischrot, das bekanntlich den Aluminiumlack des Alizarins darstellt. Daneben werden auch noch die Holzfarben, wie Blauholz, Gelbholz, Kreuzbeeren verwendet.

Mit der Entdeckung des Kongorot von *Böttiger* im Jahre 1884 beginnt in der Farbstoffindustrie eine ganz neue Phase, da der Farbstoff befähigt ist, aus wässriger Lösung mit Hilfe von aussalzenden Mitteln (Glaubersalz, Kochsalz usw.) Baumwolle ohne Beizen direkt anzufärben. Kongorot ist das Kupplungsprodukt aus tetrazotiertem Benzidin und 2 Mol Naphthionsäure.

Durch Ausarbeitung dieser Beobachtung gelang es dann, eine Reihe sogenannter substantiver Baumwollfarbstoffe zu erzeugen, die sowohl in der Lebhaftigkeit des Farbtönen, als auch in der Lichtechtheit zu erfreulichen Resultaten führten.

Im weiteren wurde dann die Beobachtung gemacht, dass beim Kuppeln des Tetrazobenzidins sich die beiden Diazoniumgruppen verschieden verhalten, obschon beide Aminogruppen sich gleichzeitig in die Diazogruppen verwandeln; die eine kuppelt energisch, während die andere bisweilen erst im Laufe einiger Tage reagiert. Dadurch wurde es möglich, gemischte Benzidin-disazofarbstoffe darzustellen.

Es sollen auch noch die Trisazofarbstoffe des Benzidins kurz erwähnt werden. Meistens werden sie aus der Benzidin-Phenol-(auch Salicylsäure)-Zwischenverbindung mit kuppelungsfähigen Monoazofarbstoffen erhalten.

Ins Jahr 1887 fällt dann die Entdeckung des Primulins von *Arthur Green*. Obwohl Primulin kein Benzidin- und auch kein Azofarbstoff ist, hat das neutrale Alkalisalz direkte Affinität zu Baumwolle. *Green* machte ferner die wichtige Beobachtung, dass sich das Primulin in Substanz und auf der Faser leicht diazotieren lässt, um sich hierauf mit Aminen und Phenolen zu kuppeln, wodurch schwerer lösliche und deshalb auch echtere Farbstoffe entstehen. Die wichtigste Kombination bildet sich mit β -Naphтол; es ist dies das Primulinrot.

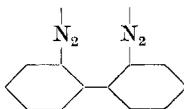
Wie bekannt, bezeichnet man solche Farbstoffe, die eine Aminogruppe enthalten und die nach der Auffärbung des Farbstoffes diazotiert und hierauf mit einem Amin oder Phenol gekuppelt werden, als Diazotierungs- oder Entwicklungsfarbstoffe.

Die nun folgenden ebenfalls direktziehenden Azofarbstoffe, die sich vom p-Phenylendiamin, 1,4-Naphthylendiamin und von J-Säurederivaten ableiten, verdanken wohl wie die Benzidin-disazofarbstoffe die Affinität zu Baumwolle der p-Diaminstruktur¹⁾. Die J-Säure soll deshalb substantiv Farben liefern, weil die Amido- und die Azogruppe in *amphi*-Stellung (2,6) stehen. Der Monoazofarbstoff Anilin \longrightarrow J-Säure (alkalisch gekuppelt) liefert immer Baumwollfarbstoffe, wenn die Aminogruppe zweckmässig substituiert ist.

Im folgenden zeigte sich, dass immer Baumwollfarben erhalten werden, wenn die Molekel eine gewisse Länge erreicht hat. Der Typus A-N₂-B-N₂-C zieht aber nur dann befriedigend, wenn J-Säure als Komponente darin enthalten ist. Es sind dies die Benzollichtfarben (*Bayer*).

Es ist einleuchtend, dass auch Trisazofarbstoffe vom Typus A-N₂-B-N₂-C-N₂-D direkt auf Baumwolle ziehen. In diese Klasse gehört das Benzollichtblau 2G, Naphtogenblau 2R und Sambesischwarz V.

Alle genannten Beispiele sind Farbstoffe, deren Azogruppen in p,p'-Stellung zueinander stehen. Dies scheint also zur Darstellung von substantiven Baumwollfarben notwendig zu sein. Doch ist eine Ausnahme bekannt, das Rouge de Saint-Denis von *Rosenstiehl*²⁾ (1887), in welchem die Azogruppen in m,m'-Stellung stehen. Die Frage ist also wohl berechtigt, ob nicht eventuell weitere substantiv Baumwollfarbstoffe erhalten werden können, deren Azogruppen in anderer Stellung als p,p'- resp. 4,4'-Stellung stehen. Es war naheliegend, die Herstellung solcher Farbstoffe aus einem anders als in 4,4'-Stellung substituierten Diamino-diphenyl zu versuchen. Das in Frage kommende Diamino-diphenyl ist das in 2,2'-Stellung substituierte Produkt, das, wie Versuche zeigten, äusserst leicht über die 4,4'-Disulfosäure des Diphenyls gewonnen werden kann. Die daraus erhaltenen Farbstoffe haben also folgende Konfiguration³⁾:



¹⁾ *H. E. Fierz-David*, Künstliche organische Farbstoffe, S. 146ff.

²⁾ *H. E. Fierz-David*, Künstliche organische Farbstoffe, S. 199.

³⁾ Im E. P. 329 056 (C. 1930, II, 2836) werden Azofarbstoffe aus Diaminodiphenylen (3,3', 2,4', 2,2'-Diaminodiphenyl, 2,2'-Diamino-4,4'-ditolyl, 5,5'-Diamino-2,2'-ditolyl) und Aminonaphтол-sulfonsäuren und anderen Kupplungskomponenten beschrieben. Ob die Diphenylderivate direkt aus Diphenyl gewonnen werden, ist nicht angegeben.

Dabei musste man sich allerdings auch die Frage stellen, ob es technisch einen Wert hat, solche Verbindungen darzustellen, da Diphenyl viel zu teuer war. Die einfachste Darstellungsmethode des Kohlenwasserstoffes ist das Durchleiten von Benzoldämpfen durch ein glühendes Rohr nach *Berthelot*; es findet sich daher im Steinkohlenteer, der bis vor kurzem die Hauptgewinnungsquelle darstellte. Diphenyl bildet sich auch beim Überleiten von Benzoldampf über erhitztes Bleioxyd, Antimon-trisulfid, Zinn(IV)chlorid oder Antimon(III)chlorid¹⁾. Im D.R.P. 168 291²⁾ wird Benzoldampf zusammen mit Luft und Wasserstoff durch ein auf 500° erhitztes Tonrohr bei Gegenwart von Vanadiumverbindungen geleitet, wobei Diphenylbildung stattfindet. Es sollen hier auch noch die wichtigeren Gewinnungsmethoden aufgeführt werden³⁾. Bei der Einwirkung von schmelzendem Kaliumhydroxyd auf Diphenylsulfon, aus Diphensäure und gelösehtem Kalk, aus Brombenzol in Äther mit Natrium, beim trockenen Erhitzen von 2, 3, 4, 2', 3', 4'-Hexaoxydiphenyl mit Zinkstaub.

Die Gewinnung von Diphenyl aus Jodbenzol durch Kupfer bei 230° nach *F. Ullmann* und *Meyer*⁴⁾ ergibt nahezu quantitative Ausbeuten. Beim Eintragen von Zinkstaub in eine Lösung von Benzoldiazoniumsulfat in Gegenwart von Alkohol wird ebenfalls Diphenyl gebildet (*Gattermann* und *Erhardt*⁵⁾).

Beim Leiten von Acetylen und Wasserstoff durch Porzellanröhren (640–650°) entsteht neben anderen Verbindungen ebenfalls Diphenyl⁶⁾. *W. Fuchs*⁷⁾ erhält Diphenyl in einer Ausbeute von 80%, wenn Diphenylenoxyd im Wasserstoffstrom bei 450° über eine Schicht von Calciumhydrid destilliert wird.

Doch sind alle diese Verfahren technisch unbefriedigend, da sie z. T. schlechte Ausbeuten liefern oder viel zu teure Ausgangsmaterialien verwendet werden müssen. Es war vorausszusehen, dass Diphenyl mit der Zeit technische Bedeutung erlangen werde; es wurden deshalb im hiesigen Laboratorium Arbeiten durchgeführt, um durch thermische Zersetzung von Benzol unter gleichzeitigem Durchleiten von Wasserstoff Diphenyl zu erhalten. Die Versuche wurden von Herrn Dr. *G. Jaccard* gemacht. Die Umsetzung in Diphenyl geht nahezu quantitativ. Bei einer Reihe von Versuchen wurde bei Gegenwart von Quecksilber als Katalyt gearbeitet, doch die Ausbeute sank um ein wenig gegenüber dem Arbeiten ohne Quecksilber. Doch mit dem Bekanntwerden des F.P. 683 230⁸⁾ der *Federal Phosphorus Co.* wurden die Versuche abgebrochen. Das Verfahren ist dadurch gekennzeichnet, dass Benzol durch eine Schlange geleitet wird, in einem Bleibad auf 650° erhitzt und die Dämpfe weiter durch ein Tauchrohr in ein auf 725° erhitztes Bleibad geführt werden, wobei unter Abspaltung von Wasserstoff die Umsetzung in Diphenyl vor sich geht. Bei einmaligem Durchleiten ergibt sich eine Ausbeute von 8%. Mit Hilfe dieser neuen Darstellungsmethode für Diphenyl soll der Preis nach *L. Jenkins*, *R. McCullough*, *C. F. Booth*⁹⁾ auf ca. 1% seines früheren Wertes zu stehen kommen.

Damit ist die technische Grundlage zur direkten Darstellung von Diphenylderivaten aus Diphenyl gegeben. Neben der hier beschriebenen Verwendung zur Herstellung von neuen Azofarbstoffen aus Diphenyl wird es heute schon seiner enormen Verbilligung und seiner besonderen thermischen Eigenschaften wegen in der Technik als indirektes Heizmittel¹⁰⁾ benützt und in Amerika neuerdings auch zur Extraktion von Petroleumölen analog dem Schwefeldioxyd im *Edeleanu*-Verfahren.

Es sollen nun auch noch kurz in diesem Zusammenhang eine Reihe von den in der Literatur beschriebenen Derivaten des Diphenyls Erwähnung finden. Die Nitrierung von Diphenyl mit rauchender Salpetersäure und Eisessig liefert das 2- und 4-Nitrodiphenyl¹¹⁾. Die beiden isomeren 2,2'- und 3,3'-Dinitro-diphenyle werden leicht aus den entsprechenden Nitrobenzol-diazoniumchloriden mit Cuprochlorid nach *F. Ullmann*

1) Siehe *Beilstein*, 4. Aufl., V, 577.

7) B. 61, 2599 (1928).

2) *Frld.* 8, 31.

8) C. 1930, II, 3196.

3) *Beilstein* Bd. V, 577.

9) *Ind. and Eng. Chem.* 22, 31 (1930).

4) A. 232, 40 (1885).

10) C. 1930, I, 2779.

5) B. 23, 1226 (1890).

11) *Hübner*, A. 209, 340 (1881).

6) Siehe *Beilstein*, 4. Aufl., Ergbd. V, S. 271.

und *Bielecki*¹⁾ erhalten. 4,4'-Dinitro-diphenyl kann auch direkt durch Aufkochen von Diphenyl mit rauchender Salpetersäure gewonnen werden²⁾. Die Reduktion zu den Amino-Verbindungen gelingt leicht mit Zinn und Salzsäure.

Die Tetranitro-diphenyle 2,4,2',4' und 3,4,3',4' werden nach *Ullmann* (l. c.) aus den Chlor-dinitrobenzolen und Kupferbronze in Nitrobenzol dargestellt; ganz analog ist die Gewinnung des 2,4,6,2',4',6'-Hexanitro-diphenyls aus Pikrylchlorid und Kupferbronze bei Gegenwart von Nitrobenzol als Verdünnungsmittel (*Ullmann*).

In der erwähnten Arbeit von *L. Jenkins, R. McCullough, C. F. Booth* werden zur Reduktion des 2- und 4-Nitrodiphenyls die Produkte in Benzol gelöst und hierauf auf Eisenbohrspäne, die vorher gewaschen, mit Salzsäure befeuchtet und getrocknet wurden, einwirken gelassen, unter allmählicher Zugabe von kleinen Mengen Wasser. Am Schlusse wird die Benzollösung mit Salzsäure durchgeschüttelt, wobei die Hydrochloride der Aminoverbindungen abgeschieden werden.

Bei der alkalischen Reduktion des 2,2'-Dinitrodiphenyls ist von *Täuber*³⁾ das Diphenylenazon beobachtet worden, das auch neuerdings im D.R.P. 513 206, Kl. 12 p der *I.G. Farbenindustrie A.-G.*⁴⁾ aus Azobenzol mit AlCl₃ in Gegenwart oder Abwesenheit oxydierender Mittel behandelt, erhalten wird.

Die Reduktion des 4,4'-Dinitrodiphenyls führt zum Benzidin. Doch besitzt diese Darstellungsmethode heute noch keinen praktischen Wert. Die technische Darstellung von Benzidin geht vom Nitrobenzol aus und führt über das Azobenzol zum Hydrazobenzol, welches mit Salzsäure umgelagert wird. Die Ausbeute beträgt 85%.

Der Konstitution nach bekannte Nitro-sulfosäuren des Diphenyls sind die 4'-Nitrodiphenyl-4-sulfosäure, die durch Auflösen von 4-Nitrodiphenyl in konz. Schwefelsäure oder aus Diphenyl-4-sulfochlorid in rauchender Salpetersäure erhalten wird⁵⁾, und die 2,2'-Dinitro-diphenyl-4,4'-disulfosäure aus 2-Nitrodiazobenzol-4-sulfosäure mit Cuprochlorid von *F. Ullmann* und *L. Frenzel*⁶⁾. Zur Charakterisierung wurde das Kaliumsalz untersucht.

Sulfosäuren des Diphenyls.

Die Sulfurierung des Diphenyls mit konz. Schwefelsäure auf dem Wasserbade führt zur Diphenyl-4-sulfosäure und Diphenyl-4,4'-disulfosäure⁷⁾. Eine einheitliche Diphenyl-4-sulfosäure wird nach *E. Gebauer-Fülnegg, E. Riesz* und *S. Ilse*⁸⁾ mit konz. Schwefelsäure in Gegenwart von Nitrobenzol als Verdünnungsmittel bei 50° erhalten. Das Mono-sulfochlorid kann auch nach *J. Pollak, M. Heimberg-Krauss, E. Katscher* und *O. Lustig*⁹⁾ aus Diphenyl, Chlorsulfosäure und Tetrachloräthan als Verdünnungsmittel gewonnen werden.

Bei stärkerer Einwirkung von Schwefelsäure auf das Diphenyl entsteht die Diphenyl-4,4'-disulfosäure von *Engelhardt* und *Latschinow*⁷⁾ (vgl. auch *Fittig, A. 132, 209* [1864]). Die Darstellung derselben wird im experimentellen Teil beschrieben. Die Säure wurde noch in das Disulfochlorid von *S. Gabriel* und *A. Deutsch*¹⁰⁾ übergeführt, um die Identität mit der von *Engelhardt* und *Latschinow* (l. c.) angegebenen Säure festzustellen. Das gereinigte Diphenyl-4,4'-disulfochlorid schmilzt übereinstimmend mit *Gabriel* und *Deutsch* bei 203°.

Bei der Behandlung von Diphenyl mit Chlorsulfosäure ist von *J. Pollak* (l. c.) das Diphenylsulfon-4,4'-disulfochlorid dargestellt worden.

1) B. 34, 2176 (1901).

2) *Fittig, A. 124, 276* (1862).

3) B. 24, 3081 (1891).

4) C. 1931, I, 1361.

5) *Gabriel, B. 13, 1408* (1880).

6) B. 38, 726 (1905) und D.R.P. 126 961, Frdl. 6, 55.

7) B. 6, 194 (1873).

9) M. 55, 362 (1930).

8) M. 49, 41 (1928).

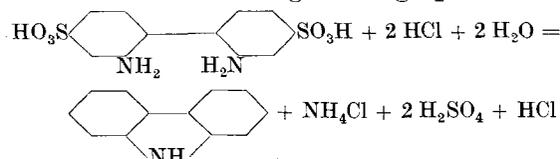
10) B. 13, 390 (1880).

Nitrierung der Diphenyl-4,4'-disulfosäure.

(Nach eigenen Versuchen.)

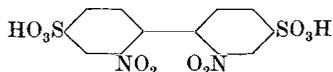
Die Diphenyl-4,4'-disulfosäure wurde mit 2 Mol Salpetersäure nitriert¹⁾, wobei sich bei der Analyse der Salze eine Dinitro-diphenyl-4,4'-disulfosäure herausstellte. Es war anzunehmen, dass das Diphenyl in 2,2'-Stellung durch die beiden Nitrogruppen substituiert werde.

Um den Beweis zu erbringen, dass die Dinitro-diphenyl-4,4'-disulfosäure mit derjenigen von *F. Ullmann* und *L. Frentzel* (l. c.) identisch war, wurde sie zunächst mit Eisen und Essigsäure nach *Béchamp*²⁾ in die Diamino-diphenyl-4,4'-disulfosäure übergeführt und hierauf mit Salzsäure von 20% im Bombenrohr nach *E. Täuber*³⁾ in Carbazol umgesetzt. Bei dieser Reaktion, die bei ca. 230° ausgeführt wird, werden auch die beiden Sulfogruppen bei einem Überschusse von Salzsäure mit Leichtigkeit abgespalten.



Das aus Alkohol mehrmals umkrystallisierte Carbazol schmilzt bei 238°, auch die Reaktionen für dasselbe stimmen mit den Angaben der Literatur überein.

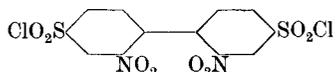
Die durch Sulfurierung und Nitrierung erhaltene Säure hat also folgende Konstitution:



Die 2,2'-Dinitro-diphenyl-4,4'-disulfosäure kann in nahezu quantitativer Ausbeute erhalten werden.

Die weitere Nitrierung zur Tetranitro-diphenyl-disulfosäure gelang nicht, obschon die verschiedensten Bedingungen gewählt wurden. Beim Eingiessen des Nitrierungsgemisches in Wasser entwichen immer Ströme von nitrosen Gasen, und die Analyse der Salze ergab stets Werte für Dinitroprodukte. Es ist dies erstaunlich, da das 2,4,6,2',4',6'-Hexanitrodiphenyl von *Ullmann* (l. c.) relativ leicht zugänglich ist.

2,2'-Dinitro-diphenyl-4,4'-disulfochlorid.



Die Darstellung aus dem getrockneten Natriumsalz der Dinitrodiphenyl-disulfosäure und Phosphorpentachlorid gelingt sehr leicht.

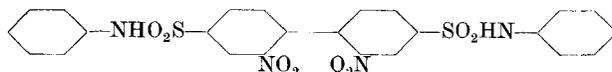
¹⁾ *H. E. Fierz-David*, Grundlegende Operationen der Farbenchemie, 3. Aufl., S. 19.

²⁾ *H. E. Fierz-David*, l. c. S. 21.

³⁾ *B.* **24**, 200 (1891).

Aus Äther wird das Sulfochlorid in derben Krystallen erhalten, die schwach gelbbraun gefärbt sind und sich bei 151° allmählich zersetzen, ohne vorher zu schmelzen.

2,2'-Dinitro-diphenyl-4,4'-disulfoanilid.



Die Kondensation des 2,2'-Dinitro-diphenyl-4,4'-disulfochlorides mit Anilin geht unter starker Erwärmung vor sich. Anilin wurde in grossem Überschusse verwendet, um eine vollständige Umsetzung zu erzielen, ansonst das Produkt momentan erstarrt. Dem hätte auch durch irgend ein Verdünnungsmittel abgeholfen werden können. Die Reindarstellung der Verbindung wird durch wiederholtes Auflösen in verdünnter Natronlauge und Ausfällen in verdünnter Salzsäure erzielt. Nach zwei- bis dreimaligem Umfällen ist die Substanz rosa gefärbt und analysenrein.

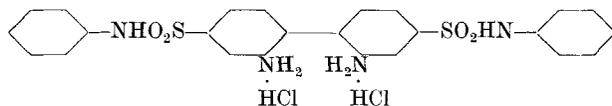
Das getrocknete Dinitro-diphenyl-disulfoanilid ist in allen organischen Lösungsmitteln äusserst leicht löslich. Beim Einengen der Lösungen wurde das Produkt aber immer nur in amorphem Zustande erhalten.

Chlorhydrat des 2,2'-Diamino-diphenyl-4,4'-disulfoanilides.

Die Reduktion des 2,2'-Dinitro-diphenyl-4,4'-disulfoanilides konnte nicht mit Eisen und Essig- oder Salzsäure durchgeführt werden, da die Verbindung schon beim blossen Kochen mit Wasser verharzt, was durch Säure noch beschleunigt wird. Es musste daher auf Reduktionsmethoden mit alkalischen Lösungen getrachtet werden. Dazu eignete sich Ferrosulfat und Alkali nach *L. Claisen* und *J. Shadwell*¹⁾ sehr gut.

Die Reduktion ist in $\frac{1}{4}$ Stunde beendet. Das Natriumsalz des 2,2'-Diamino-diphenyl-4,4'-disulfoanilides ist in heissem Wasser ziemlich schwer löslich, weshalb das Eisenhydroxyd mehrmals unter Zusatz von kleinen Mengen Natronlauge aufgeköcht und rasch filtriert werden muss, ansonst die Ausbeute der Aminoverbindung erheblich sinkt. Die Reinigung gelingt wieder am raschesten durch Ausfällen in verdünnter Salzsäure, Lösen in verdünnter Natronlauge und nochmaliges Fällen mit Säure.

Die getrocknete Substanz ist gelbbraun gefärbt. Ein krystallisiertes Produkt konnte nicht gewonnen werden. Die Analyse ergab Werte für das salzsaure Salz der Formel

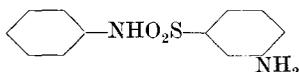


¹⁾ B. 12, 353, 1946 (1879).

Im D.R.P. 226 239¹⁾ der *Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co.* in Elberfeld ist ein Verfahren zur Darstellung von gelben Wollfarbstoffen angegeben, die durch Einwirkung der Verbindungen von Aminoarylsulfonamiden, bei denen der Schwefel des Sulfonamidrestes mit einem C-Atom des die Aminogruppe enthaltenden Benzol- oder Naphthalinringes verbunden ist, und deren Derivaten auf Pyrazolone und deren Substitutionsprodukte gebildet werden. Im D.R.P. 226 240 werden Methylketol oder seine Derivate, Substitutionsprodukte oder Sulfosäuren verwendet. Das D.R.P. 230 594 verwendet Sulfosäuren des α - und β -Naphthols, D.R.P. 235 775 Acidylaminonaphtholsulfosäuren.

Die Farbstoffe aus Aminoaryl-sulfonaniliden und Derivaten mit den verschiedenen Kupplungskomponenten sind die im Handel unter dem Namen Supraminfarbstoffe bekannten Farbstoffe.

Das einfachste Beispiel, m-Aminobenzolsulfonanilid

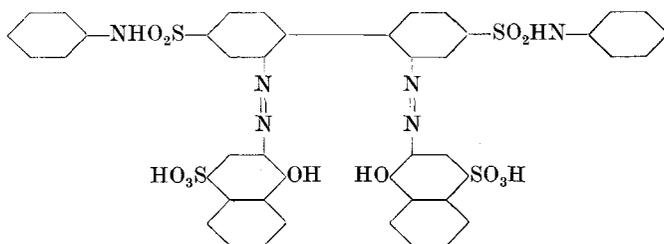


stellt gerade die halbe Molekel unserer Verbindung dar. Es wäre nun interessant gewesen, Disazofarbstoffe mit dem obigen Grundkörper zu untersuchen, die mit den Supraminfarbstoffen hätten verglichen werden können. Doch sind alle Produkte viel zu schwer löslich in Wasser, weshalb die Proben nicht näher geprüft wurden.

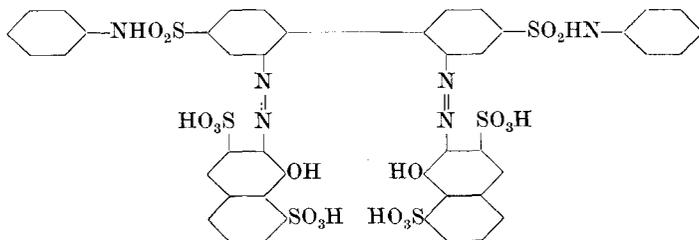
Disazofarbstoffe des 2,2'-Diamino-diphenyl-4,4'-disulfo-anilides.

Die Tetrazotierung gelingt leicht auf indirektem Wege. Der Tetrazokörper scheidet sich gelbbraun aus, er ist in Wasser schwer löslich. Die Kupplungen mit den Komponenten gehen momentan vor sich.

- 1) 2,2'-Diamino-diphenyl-4,4'-disulfoanilid \rightarrow 2 Mol *Nevile-Winther-Säure*.

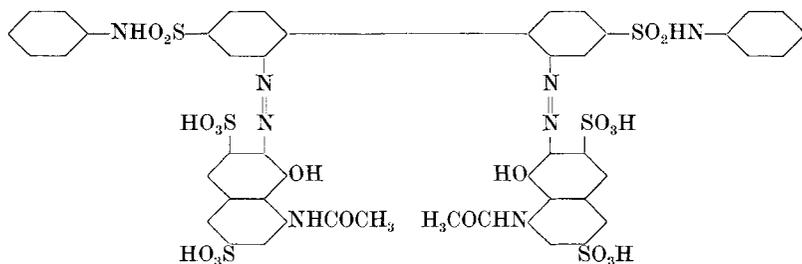


- 2) 2,2'-Diamino-diphenyl-4,4'-disulfoanilid \rightarrow 2 Mol ϵ -Säure.

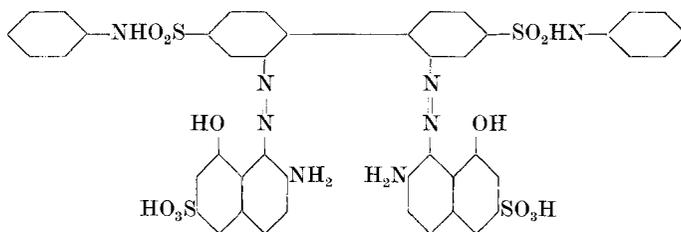


¹⁾ Frdl. 10, 806 ff.

- 3) 2,2'-Diamino-diphenyl-4,4'-disulfoanilid \rightarrow 2 Mol Acetyl-H-Säure.



- 4) 2,2'-Diamino-diphenyl-4,4'-disulfoanilid \rightarrow 2 Mol γ -Säure (sauer gekuppelt).



2,2'-Diamino-diphenyl-4,4'-disulfosäure.

Wie früher erwähnt, wird die Reduktion der 2,2'-Dinitro-diphenyl-4,4'-disulfosäure zur 2,2'-Diamino-diphenyl-4,4'-disulfosäure mit Eisen und Essigsäure nach *Béchamp* (l. c.) ausgeführt. Die Säure wird mit einer Ausbeute bis gegen 95% der Theorie, auf Diphenyl berechnet, erhalten.

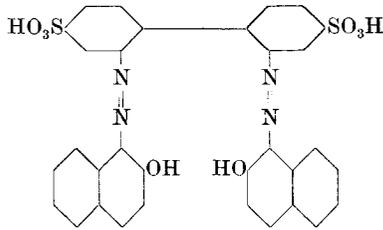
Die 2,2'-Diamino-diphenyl-4,4'-disulfosäure fällt beim Ansäuern des Natriumsalzes krystallin aus. Unter dem Mikroskop bei 320facher Vergrößerung sind Würfel erkennbar. Die Säure krystallisiert mit 1 Mol Krystallwasser.

Die Vermutung, eventuell aus anders substituierten Diamino-diphenylen substantive Baumwollfarbstoffe darstellen zu können, bestätigte sich nicht. Die Farbstoffe aus der 2,2'-Diamino-diphenyl-4,4'-disulfosäure ziehen alle ungenügend auf Baumwolle. Es scheint also, dass die Azogruppen in p,p'-Stellung zueinander stehen müssen, um dieser Anforderung zu genügen.

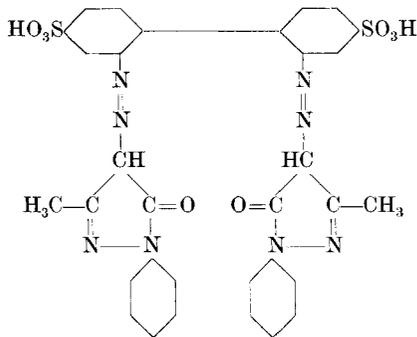
Disazofarbstoffe der 2,2'-Diamino-diphenyl-4,4'-disulfosäure.

Die Tetrazotierung muss auch hier auf indirektem Wege durchgeführt werden.

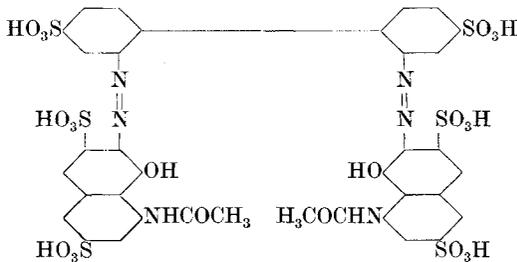
5) 2,2'-Diamino-diphenyl-4,4'-disulfosäure \rightarrow 2 Mol β -Naphthol.



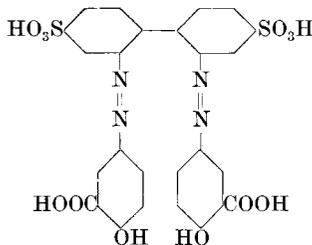
6) 2,2'-Diamino-diphenyl-4,4'-disulfosäure \rightarrow 2 Mol 1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazolon.



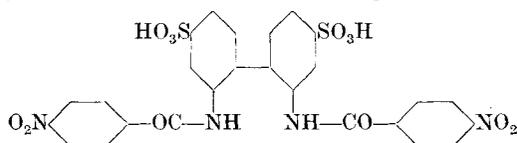
7) 2,2'-Diamino-diphenyl-4,4'-disulfosäure \rightarrow 2 Mol Acetyl-H-Säure.



8) 2,2'-Diamino-diphenyl-4,4'-disulfosäure \rightarrow 2 Mol Salicylsäure.



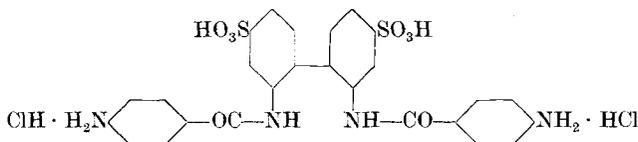
p-Nitrobenzoylderivat der 2,2'-Diamino-diphenyl-4,4'-disulfosäure.



Die Kondensation der 2,2'-Diamino-diphenyl-4,4'-disulfosäure mit *p*-Nitrobenzoylchlorid wurde mit Natriumacetat als Kondensationsmittel¹⁾ bei Zimmertemperatur durchgeführt. Nach ca. 10 Stunden kann keine freie Aminogruppe mehr nachgewiesen werden. Das Endprodukt ist schwach gelb gefärbt. Man löst in Natronlauge und filtriert möglichst rasch vom überschüssigen *p*-Nitrobenzoylchlorid ab, um eine Ausscheidung des Natriumsalzes des Kondensationsproduktes zu verhindern. Das Filtrat wird angesäuert, wobei die Nitrobenzoylverbindung nahezu quantitativ ausfällt. Zur Reindarstellung ist es notwendig, die Substanz mehrmals nacheinander in Natronlauge zu lösen und mit reiner Salzsäure zu fällen. Um auch die letzten Reste an *p*-Nitrobenzoylchlorid und der durch Verseifung entstandenen *p*-Nitrobenzoesäure zu entfernen, wird die getrocknete Substanz während 10 Stunden im Soxhlet-Apparat mit Äther extrahiert.

Die reine Säure konnte nicht kristallisiert erhalten werden.

p-Aminobenzoylderivat der 2,2'-Diamino-diphenyl-4,4'-disulfosäure.



Nach verschiedenen vergeblichen Versuchen erwies sich die Reduktionsmethode der Nitroverbindung mit Eisen und Essig- oder Salzsäure nach *Béchamp* (l. c.) als ungeeignet, dagegen gelang die Reduktion mit Eisen und Salzsäure von 20% in der Wärme leicht. Das Aminoprodukt scheidet sich grauweiss aus. Nach dem Filtrieren wird in heisser verdünnter Natronlauge gelöst, wobei das noch anhaftende Eisen als Hydroxyd gefällt wird. Der Eisenoxydschlamm muss noch mindestens dreimal unter Zusatz von kleinen Mengen Natronlauge aufgekocht und filtriert werden, um die Reste der „Aminosäure“ zu gewinnen. Nach dem Einengen der Filtrate lässt man erkalten und versetzt hierauf mit konz. reiner Salzsäure, wobei das Hydrochlorid der „Aminosäure“ gelbbraun ausfällt.

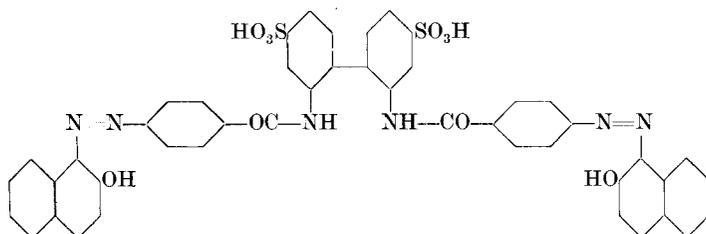
Die Reindarstellung der Verbindung gelingt durch Auflösen in verdünnter Natronlauge und nachträgliches Hinzufügen von ver-

¹⁾ D.R.P. 170 045, Frdl. 8, 175.

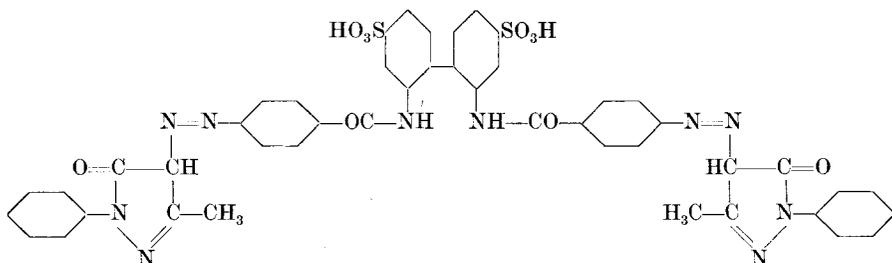
dünnter Salzsäure, bis Lackmuspapier eben gerötet wird. Um nun die Spuren an vorhandener p-Aminobenzoesäure zu entfernen, wird die Lösung mehrmals mit Äther im Scheidetrichter extrahiert. Die weitere Fällung geschieht mit konz. reiner Salzsäure. Die Substanz konnte nur in amorphem Zustande erhalten werden.

Disazofarbstoffe des p-Aminobenzoylderivates der 2,2'-Diamino-diphenyl-4,4'-disulfosäure.

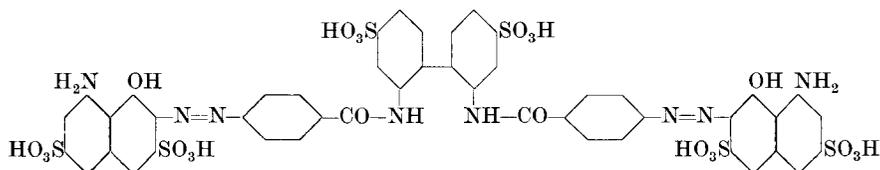
- 9) p-Aminobenzoylderivat der 2,2'-Diamino-diphenyl-4,4'-disulfosäure \rightarrow 2 Mol β -Naphtol.



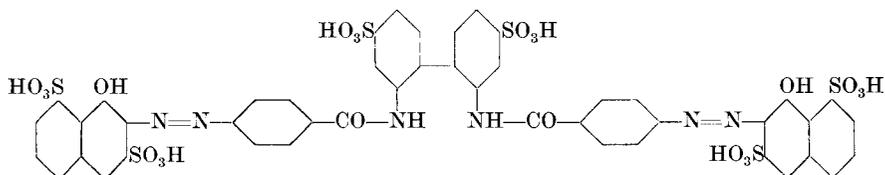
- 10) p-Aminobenzoylderivat der 2,2'-Diamino-diphenyl-4,4'-disulfosäure \rightarrow 2 Mol 1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazolon.



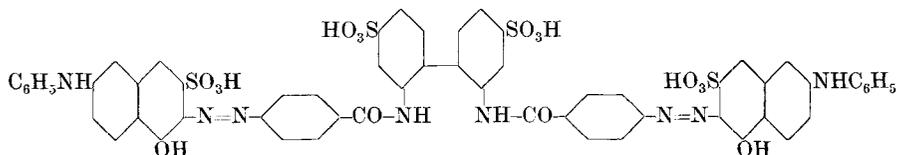
- 11) p-Aminobenzoylderivat der 2,2'-Diamino-diphenyl-4,4'-disulfosäure \rightarrow 2 Mol H-Säure.



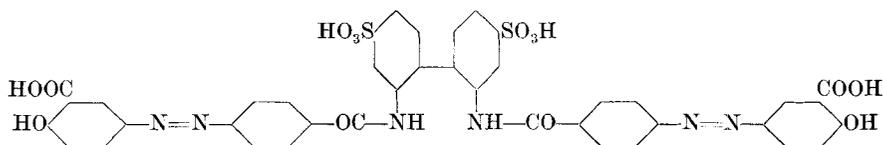
- 12) p-Aminobenzoylderivat der 2,2'-Diamino-diphenyl-4,4'-disulfosäure \rightarrow 2 Mol ϵ -Säure.



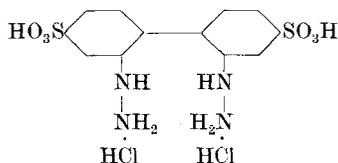
- 13) p-Aminobenzoylderivat der 2,2'-Diamino-diphenyl-4,4'-disulfosäure \rightarrow 2 Mol Phenyl-J-Säure.



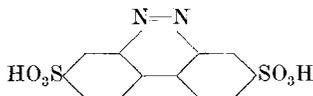
- 14) p-Aminobenzoylderivat der 2,2'-Diamino-diphenyl-4,4'-disulfosäure \rightarrow 2 Mol Salicylsäure.



Di-hydrazin-chlorhydrat der 2,2'-Diamino-diphenyl-4,4'-disulfosäure.



Zur Darstellung wurde zunächst die Methode von *E. Fischer*¹⁾ unter Anwendung von Natriumsulfit benützt. Doch konnte unter den verschiedensten Bedingungen kein einheitliches Produkt erhalten werden. Von *E. Täuber*²⁾ wurde bei der Bildung des Dihydrazins aus dem Di-o-diamido-diphenyl das Diphenylenazon beobachtet, das sich zwar erst bei ca. 150° mit Salzsäure unter Druck bildet. Es scheint uns nun sehr wahrscheinlich, dass in unserem Falle das gebildete Dihydrazin schon bei Siedehitze unter der Einwirkung der Salzsäure in die Diphenylenazon-disulfosäure übergeht,



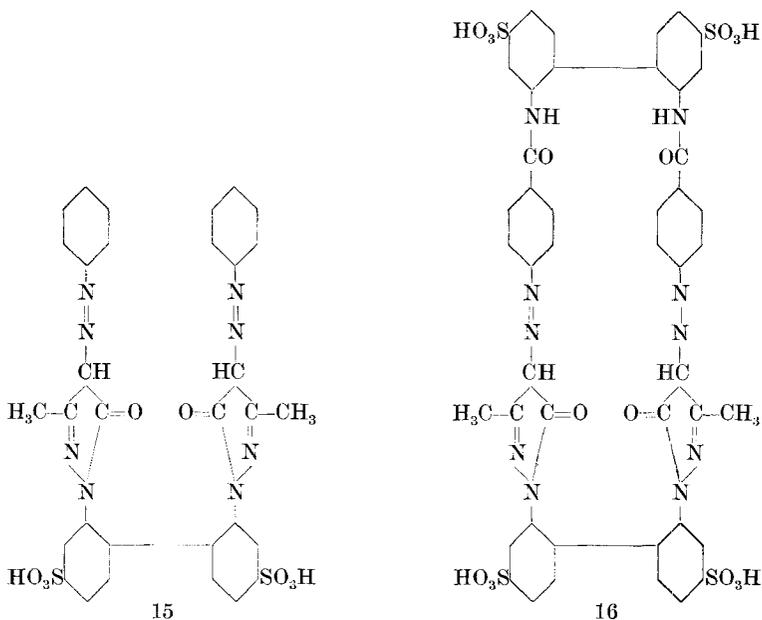
doch wurde auf eine weitere Untersuchung verzichtet.

Das „Dihydrazin“ kann aber leicht nach *V. Meyer* und *M. T. Lecco*³⁾ durch Reduktion des Tetrazokörpers mit Stannochlorid erhalten werden. Die auf 0° gekühlte Mischung des Tetrazokörpers wird in die berechnete Menge Stannochlorid und Salzsäure gegossen. Die Reduktion geht momentan unter schwacher Stickstoffentwicklung vor sich. Die Temperatur der rotbraun gefärbten Lösung steigt nicht über 20°. Nach dem Filtrieren lässt man auskrystallisieren.

¹⁾ A. 190, 71 (1877).

²⁾ B. 29, 2270 (1896).

³⁾ B. 16, 2976 (1883).



Die Gesellschaft für Chemische Industrie in Basel hatte die Freundlichkeit, alle vorliegenden Farbstoffe auf ihre Eigenschaften und Echtheiten zu untersuchen, wofür wir auch an dieser Stelle unseren besten Dank aussprechen möchten.

Die Ergebnisse sind im experimentellen Teil beschrieben.

Experimenteller Teil.

Diphenyl-4,4'-disulfosaures Kalium.

15,4 g (0,1 Mol) Diphenyl werden in einen mit 150 g Monohydrat beschickten Rundkolben gegeben, auf 140° erwärmt und während einer Stunde unter Turbinieren bei dieser Temperatur belassen. Nach dieser Zeit ist die Sulfuration beendet. Nun kühlt man ab, giesst auf Eis und salzt die Diphenyl-4,4'-disulfosäure mit 20% Kaliumchlorid aus (berechnet auf das Flüssigkeitsvolumen).

Die Ausbeute ist nahezu quantitativ. Durch zweimaliges Umkrystallisieren aus Wasser erhält man das Kaliumsalz in den von Fittig (l. c.) beschriebenen farblosen Säulen.

Diphenyl-4,4'-disulfochlorid.

7,8 g Diphenyl-4,4'-disulfosaures Kalium (0,02 Mol), das 10 Stunden bei 150° getrocknet wurde, werden mit 8,4 g Phosphorpentachlorid (theor. 8,3 g) verrieben und das Gemisch in einem Rundkolben unter Zusatz von Phosphoroxychlorid als Verdünnungsmittel während 8 Stunden auf 70° erwärmt. Nach dem Erkalten wird in Eiswasser gegossen, filtriert und sodann mit Wasser bis zum Verschwinden der sauren Reaktion ausgewaschen. Man trocknet über Calcium-

chlorid und Phosphorperoxyd. Das Dichlorid wird in Eisessig gelöst und durch Auskochen mit Blutkohle gereinigt. Smp. 203°.

2,2'-Dinitro-diphenyl-4,4'-disulfosäure.

Die Sulfuration zur 4,4'-Disulfosäure wird für 154 g (1 Mol) Diphenyl mit 1500 g Monohydrat, wie oben erwähnt, ausgeführt. Die so erhaltene Disulfosäure wird direkt, ohne sie zu isolieren, in die Dinitro-diphenyl-disulfosäure übergeführt¹⁾. Durch einen Tropftrichter lässt man 206 g Salpetersäure von 60% (2 Mol) unter Kühlung innert 4—5 Stunden einfließen. Die Temperatur steigt nicht über 25°. Nach dem Eintragen wird 12 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen, hierauf giesst man auf ca. 1½ kg Eis. Die Temperatur der Lösung steigt dabei auf ca. 30°. Nach allmählichem Hinzufügen von 400 g Kochsalz und gleichzeitigem Turbinieren während ca. einer Stunde ist die Säure völlig ausgesalzen. Man filtriert möglichst gut und wäscht mit gesättigter Kochsalzlösung aus, presst noch unter der Spindel ab und trocknet bei einer Temperatursteigerung bis zu 150°.

2,2'-Dinitro-diphenyl-4,4'-disulfosaures Natrium.

Zur Darstellung des reinen Salzes genügt einmaliges Umkrystallisieren aus Wasser. Das Salz krystallisiert mit 2 Mol Krystallwasser. Unter dem Mikroskop bei 320facher Vergrößerung sind Krystalle sichtbar; die Form kann jedoch nicht erkannt werden.

Das Salz wird während 6 Stunden bei 190° und 12 mm getrocknet.

0,7673 g Subst. gaben 0,0532 g Gewichtsverlust

0,3488 g Subst. gaben 0,0240 g Gewichtsverlust

$C_{12}H_{16}O_{10}N_2S_2Na_2 \cdot 2 H_2O$ Ber. H_2O 7,44% Gef. 6,95; 6,88%

Die Schwefelbestimmungen wurden alle nach der eleganten und einfachen Methode von *Th. St. Warunis*²⁾ mit Natriumperoxyd und Kaliumhydroxyd ausgeführt. Der Gang der Analyse wurde mit der kleinen Änderung vorgenommen, dass nach dem Zusetzen von bromhaltiger Salzsäure solange aufgekocht wurde, bis der Geruch verschwunden war; erst nachträglich wurde filtriert.

0,1289 g Subst. gaben 0,1250 g $BaSO_4$

0,2480 g Subst. gaben 0,2407 g $BaSO_4$

$C_{12}H_6O_{10}N_2S_2Na_2 \cdot 2 H_2O$ Ber. S 13,24% Gef. 13,32; 13,29%

Das Salz ist in kaltem Wasser ziemlich leicht, in heissem gut löslich.

2,2'-Dinitro-diphenyl-4,4'-disulfosaures Kalium.

Das Salz krystallisiert ohne Wasser. Die Krystallform kann auch hier nicht erkannt werden.

0,3040 g Subst. gaben 0,2932 g $BaSO_4$

0,3897 g Subst. gaben 0,3789 g $BaSO_4$

$C_{12}H_6O_{10}N_2S_2K_2$ Ber. S 13,35% Gef. 13,25; 13,35%

Das Salz ist in kaltem Wasser etwas schwerer löslich als das Natriumsalz.

¹⁾ *H. E. Fierz-David*, Grundlegende Operationen der Farbenchemie, 3. Aufl., S. 19.

²⁾ *Ch. Ztg.* **34**, 1285 (1910).

2,2'-Dinitro-diphenyl-4,4'-disulfochlorid.

112 g (0,25 Mol) 2,2'-Dinitro-diphenyl-disulfosaures Natrium, das bei 150° während mehreren Stunden getrocknet wurde, vermischt man in einem Rundkolben mit 115 g Phosphorpentachlorid (10% Überschuss), erwärmt in einem Ölbad auf 130° und rührt von Zeit zu Zeit mit einem Glasstab. Nach 8 Stunden ist die Umsetzung beendet; man gibt das erkaltete Produkt in Eiswasser, rührt eine Stunde, filtriert und wäscht das „Dichlorid“ mit Wasser bis zum Verschwinden der sauren Reaktion aus. Schliesslich wird über Calciumchlorid und Phosphorpentoxyd getrocknet. Das Rohprodukt ist schwach gelbbraun gefärbt.

Ausbeute an 2,2'-Dinitro-diphenyl-4,4'-disulfochlorid: 100 g = 91% der Theorie.

Aus Äther wird das „Dichlorid“ in derben Krystallen erhalten. Ein scharfer Schmelzpunkt konnte nicht beobachtet werden. Die Zersetzung beginnt bei 151°.

0,2498 g Subst. gaben 0,2588 g BaSO₄
 C₁₂H₆O₃N₂S₂Cl₂ Ber. S 14,54% Gef. 14,23%

Das „Dichlorid“ löst sich in den meisten organischen Lösungsmitteln.

2,2'-Dinitro-diphenyl-4,4'-disulfoanilid.

11 g (0,025 Mol) 2,2'-Dinitro-diphenyl-4,4'-disulfochlorid werden in 42 g Anilin (theor. 9,3 g) eingetragen. Die Kondensation findet unter starker Erwärmung statt. Die Temperatur wird unter Rühren noch während einer Stunde bei 70° gehalten; dann lässt man erkalten. Das Disulfoanilid wird nun in verdünnter Natronlauge aufgelöst, wobei sich das überschüssige Anilin ausscheidet. Diese Mischung wird durch einen Tropftrichter langsam in 80 cm³ Salzsäure von 36%, die vorher mit 400 cm³ Wasser verdünnt wurde, unter Turbinieren einfließen gelassen. Das Disulfoanilid scheidet sich in Flocken grau gefärbt aus, während das Anilin in Lösung geht. Nach dem Filtrieren wird noch zweimal nacheinander in Natronlauge gelöst und mit Salzsäure wieder gefällt. Nach dem Auswaschen mit Wasser wird über Calciumchlorid und Phosphorpentoxyd getrocknet.

Die gereinigte Substanz ist ein rosa gefärbtes Pulver, das bei 72—72,5° zusammensintert und bei 104—104,5° schmilzt. In kochendem Wasser verharzt das Produkt. Die Ausbeute beträgt 11,8 g = 85% der Theorie.

3,877 mg Subst. gaben 0,355 cm³ N₂ (20,5°, 728 mm)
 0,2312 g Subst. gaben 0,1899 g BaSO₄
 0,2016 g Subst. gaben 0,1722 g BaSO₄
 C₂₄H₁₈O₃N₄S₂ Ber. N 10,11 S 11,59%
 Gef. „ 10,20 „ 11,28; 11,73%

Dihydrochlorid des 2,2'-Diamino-diphenyl-4,4'-disulfo-anilides.

27,7 g (0,05 Mol) 2,2'-Dinitro-diphenyl-4,4'-disulfo-anilid werden in 15 cm³ Natronlauge von 35% (theor. 12 cm³) und 400 cm³ Wasser gelöst und zum Sieden erhitzt. Gleichzeitig löst man 170 g krystallisiertes Ferrosulfat in 900 cm³ heissem Wasser unter Zugabe von 170 cm³ Natronlauge von 35% (theor. 140 cm³), erhitzt zum Sieden, turbiert und lässt dann die heisse Lösung des Natriumsalzes des 2,2'-Dinitro-diphenyl-4,4'-disulfo-anilides einfließen. Das Ferrohydroxyd geht sofort in Ferrihydroxyd über. Man erwärmt noch 10 Minuten über einer kleinen Flamme. Dann wird heiss filtriert. Das Natriumsalz des 2,2'-Diamino-diphenyl-4,4'-disulfo-anilides fällt schon bei ca. 70° aus, daher muss das Ferrihydroxyd mindestens zweimal mit Wasser unter Zusatz von wenig Natronlauge aufgeköcht und filtriert werden. Beim Ansäuern des Filtrates mit verdünnter Salzsäure fällt das Hydrochlorid der Base in gelbbraunen Flocken aus. Nach zweimaligem Umfällen mit Natronlauge und Salzsäure ist das Produkt chemisch rein.

Ausbeute an Dihydrochlorid: 24 g = 85% der Theorie.

5,170 mg Subst. gaben 0,475 cm³ N₂ (20°, 718 mm)

0,1979 g Subst. gaben 0,1671 g BaSO₄

0,2375 g Subst. gaben 0,1995 g BaSO₄

C₂₄H₂₄O₄N₂S₂Cl₂ Ber. N 9,88 S 11,30%

Gef. „10,10 „ 11,59; 11,54%

Die Analysenwerte stimmen auf das Dihydrochlorid. Die Chlorbestimmung wurde nicht ausgeführt. Die Beilsteinprobe versagt; doch gelingt der Nachweis des Chlors leicht durch Auflösen der Substanz in chlorfreier Natronlauge; die sehr verdünnte Lösung wird mit reiner Salpetersäure angesäuert und mit Silbernitratlösung versetzt. Es entsteht sofort die opaleszierende Trübung von AgCl.

2,2'-Diamino-diphenyl-4,4'-disulfosäure.

Die Reduktion der 2,2'-Dinitro-diphenyl-4,4'-disulfosäure wird mit Eisen und Essigsäure nach *Béchamp* (l. c.) durchgeführt. Um eine gute Ausbeute zu erzielen, ist es notwendig, möglichst gutes Eisen zu verwenden.

Ein Kupferbecher wird mit 180 g Eisenpulver, 500 cm³ Wasser und 10 cm³ Essigsäure von 40% beschickt. Unter Rühren wird die Mischung während 5 Minuten kräftig aufgeköcht, um das Eisen in die aktive Form überzuführen. Unterdessen löst man 224 g (0,5 Mol) dinitro-diphenyl-disulfosaures Natrium in 1 Liter heissem Wasser auf. Diese Lösung wird mit Soda abgestumpft, bis sie eben noch kongosauer reagiert. Unter starkem Rühren lässt man die heisse Lösung durch einen Tropftrichter innert 1—1½ Stunden einfließen, wobei die Temperatur der Reduktionsmischung immer auf dem Siedepunkt gehalten wird. Eine Probe, auf Filterpapier gebracht, ist schwach gelb gefärbt. Das Flüssigkeitsvolumen beträgt

am Schlusse ca. 1 Liter. Um die Reduktion zu vervollständigen, wird nach dem Einfließenlassen noch $\frac{1}{4}$ Stunde gekocht, erkalten gelassen und dann solange mit kalzinierter Soda (ca. 12 g) versetzt, bis rotes Lackmuspapier stark gebläut wird. Zur Prüfung auf Eisen wird auf einem Filterpapier mit Natriumsulfidlösung kontrolliert. Man filtriert auf einer Nutsche. Das Filtrat ist orange gefärbt. Das Ferrihydroxyd wird noch dreimal mit heissem Wasser ausgekocht, filtriert und gut ausgepresst. Die Filtrate werden auf ca. 1 Liter eingedampft, erkalten gelassen und dann mit einem Drittel des Volumens an konz. Salzsäure versetzt. Dabei fällt die 2,2'-Diamino-diphenyl-4,4'-disulfosäure schwach gelb gefärbt aus; man filtriert, presst die Salzsäure gut aus und trocknet hierauf bei 150°.

Die Ausbeute an 2,2'-Diamino-diphenyl-4,4'-disulfosäure beträgt 160—162 g = 93—94,5% (berechnet auf Diphenyl).

Eine Probe, mit Nitritlösung bestimmt, ergab einen Gehalt an 98% reiner Säure.

Für die Analyse wird das Produkt mit der berechneten Menge Natriumcarbonat in Wasser aufgelöst, mit Blutkohle gereinigt, filtriert und nach dem Erkalten mit reiner konz. Salzsäure gefällt. Die frisch gefällte Säure krystallisiert, unter dem Mikroskop bei 320facher Vergrößerung betrachtet, in kleinen Würfeln aus.

Die Säure wird während ca. 10 Stunden bei 190° und 13 mm getrocknet.

0,6449 g Subst.	gaben	0,0359 g	Gewichtsverlust
0,5808 g Subst.	gaben	0,0308 g	Gewichtsverlust
0,2146 g Subst.	gaben	0,2758 g	BaSO ₄
0,1571 g Subst.	gaben	0,1985 g	BaSO ₄

C ₁₂ H ₁₂ O ₆ N ₂ S ₂ · H ₂ O	Ber.	H ₂ O 4,97	S 17,70%
	Gef.	„ 5,57; 5,30	„ 17,65; 17,38%

Krystallwasser wird bei ca. 150° während 6—8 Stunden völlig ausgetrieben.

1,902 mg Subst.	gaben	0,143 cm ³ N ₂	(21°, 730 mm)
0,2043 g Subst.	gaben	0,2801 g	BaSO ₄
C ₁₂ H ₁₂ O ₆ N ₂ S ₂	Ber.	N 8,14	S 18,62%
	Gef.	„ 8,38	„ 18,83%

Überführung der 2,2'-Diamino-diphenyl-4,4'-disulfosäure in Carbazol.

1 g Diamino-diphenyl-disulfosäure wird mit 10 cm³ Salzsäure von 20% im Bombenrohr während 20 Stunden auf 230° erhitzt. Nach dem Abfiltrieren wird das stark nach Carbazol riechende Produkt in Alkohol gelöst und mit Blutkohle gereinigt. Nach mehrmaligem Umkrystallisieren bilden sich beim Erkalten glänzende Blättchen, die bei 238° schmelzen. Die Reaktion auf Carbazol¹⁾ mit Vitriolöl und einer Spur Salpetersäure ergibt die tiefgrüne Farbe; mit konz. Schwefelsäure und Isatin bildet sich eine intensiv blaue Färbung.

p-Nitrobenzoylderivat der 2,2'-Diamino-diphenyl-4,4'-disulfosäure.

In 250 cm³ Wasser werden 34,4 g (0,1 Mol) 2,2'-Diamino-diphenyl-4,4'-disulfosäure und 10,6 g (0,1 Mol) Natriumcarbonat

¹⁾ Ullmann, *Enz. d. techn. Chem.*, 2. Aufl. Bd. 3, S. 88 (1929).

aufgelöst. Als Kondensationsmittel verwendet man 27 g kryst. Natriumacetat (D.R.P. 170 045, l. c.), versetzt dann auf einmal mit 50 g p-Nitrobenzoylchlorid (theor. 37,1 g) (35% Überschuss) und turbiniert ununterbrochen bei gewöhnlicher Temperatur während 10 Stunden. Nach dieser Zeit ist die Kondensation beendet. Zur Kontrolle säuert man eine Probe schwach an, versetzt mit einer Spur Nitrit und macht alkalisch. Wenn keine Farbe entsteht, so ist auch keine freie Aminogruppe mehr vorhanden. Nun macht man mit Natronlauge stark alkalisch, bis das Kondensationsprodukt klar gelöst ist, filtriert möglichst rasch vom überschüssigen p-Nitrobenzoylchlorid und dem durch Verseifung entstandenen schwer löslichen Natriumsalz der p-Nitrobenzoesäure ab, ansonst das Na-Salz des Hauptproduktes ausfällt. Das Filtrat säuert man mit konz. Salzsäure an, wodurch die „Nitrosäure“ nahezu quantitativ ausgefällt wird. Das Rohprodukt ist schwach gelb gefärbt. Dann wird filtriert und getrocknet. Die Ausbeute beträgt 61 g = 95% der Theorie.

Zur Analyse muss die Substanz mehrmals mit Natronlauge und Salzsäure umgefällt werden. Die p-Nitrobenzoesäure und das p-Nitrobenzoylchlorid werden im Soxhlet-Apparat mit Äther während 10 Stunden extrahiert. Die „Nitrosäure“ ist in kaltem Wasser ziemlich schwer, in heissem gut löslich.

0,2279 g Subst. gaben 0,1704 g BaSO₄
 0,2412 g Subst. gaben 0,1737 g BaSO₄
 C₂₆H₁₈O₁₂N₄S₂ Ber. S 9,98% Gef. 10,27; 9,89%

p-Aminobenzoylderivat der 2,2'-Diamino-diphenyl-4,4'-disulfosäure.

21,4 g ($\frac{1}{30}$ Mol) p-Nitrobenzoylderivat werden in 120 cm³ Salzsäure von 21° Bé, die vorerst auf 200 cm³ verdünnt wurde, suspendiert. Unter Turbinieren wird auf 70° erwärmt. Mit 17 g Eisenpulver (theor. 11,2 g) wird die Reduktion durchgeführt. Bei den ersten Zugaben von Eisen färbt sich die Mischung gelborange. Während der Reduktion ist ein Erwärmen nicht mehr notwendig, die Temperatur steigt von selbst auf 90°. Gegen das Ende scheidet sich das Produkt grauweiss aus. Die Reduktion dauert ungefähr 10 Minuten. Die Mischung wird noch 5 Minuten unter Rühren gekocht, dann lässt man erkalten und filtriert von der Flüssigkeit gut ab. Die Substanz wird nun in 120 cm³ 2-n. Natronlauge in der Wärme aufgelöst und zum Sieden erhitzt. Das Eisen wird als Oxyd gefällt, man filtriert heiss und kocht den Eisenoxydschlamm noch dreimal aus, unter Zusatz von kleinen Mengen Natronlauge. Die vereinigten Filtrate werden solange eingedampft, bis das Natriumsalz des Reduktionsproduktes sich in der Hitze auszuschcheiden beginnt. Man versetzt mit konz. Salzsäure bis zur stark sauren Reaktion und belässt noch 5 Minuten beim Siedepunkt. Das Hydrochlorid der „Aminosäure“ fällt dabei schwach rosa gefärbt aus.

Die Ausbeute an getrocknetem Rohprodukt beträgt 18,5—19 g = 85—87% der Theorie.

Zur Reindarstellung der Substanz wird das Natriumsalz mit verdünnter Salzsäure bis zur lackmussauren Reaktion versetzt und hierauf im Scheidetrichter die p-Aminobenzoesäure mehrmals mit Äther extrahiert. Dann wird das „Hydrochlorid“ mit konz. reiner Salzsäure wieder ausgefällt.

Unter dem Mikroskop bei 320facher Vergrößerung sind kleine Krystalldrüsen erkennbar.

Das Produkt ist in kaltem wie in heissem Wasser sehr schwer löslich.

6,010 mg Subst. gaben 0,470 cm³ N₂ (20,5°, 728 mm)

0,2328 g Subst. gaben 0,1613 g BaSO₄

0,2170 g Subst. gaben 0,1560 g BaSO₄

C₂₆H₂₄O₈N₄S₂Cl₂ Ber. N 8,55 S 9,79%

Gef. „ 8,71 „ 9,52; 9,87%

Der Chlornachweis gelingt leicht mit Silbernitrat, wie früher angegeben.

Dihydrazin-chlorhydrat der 2,2'-Diamino-diphenyl-4,4'-disulfosäure.

Die Reduktion wird mit krystallisiertem Stannochlorid nach V. Meyer und M. T. Lecco (l. c.) ausgeführt.

34,4 g (0,1 Mol) 2,2'-Diamino-diphenyl-4,4'-disulfosäure werden in 100 cm³ Wasser, dem vorerst 10,6 g kalzinierte Soda zugesetzt wurden¹⁾, in der Wärme aufgelöst, abgekühlt und bei 20° mit 14 g Nitrit von 100% versetzt.

Gleichzeitig bereitet man sich die zur Tetrazotierung notwendige Salzsäure. 80 cm³ konz. Salzsäure von 36% werden mit 50 cm³ Wasser verdünnt.

Nebenbei werden 90,5 g krystallisiertes Stannochlorid in 115 cm³ Salzsäure von 36% in der Wärme aufgelöst.

Die drei Lösungen werden in Eiswasser gestellt, bis die Temperatur 0° beträgt.

Das Natriumsalz der Diamino-diphenyl-disulfosäure wird nun langsam in die Salzsäurelösung eingetragen. Die Tetrazotierung gelingt äusserst leicht. Der Tetrazokörper scheidet sich aus. Bei vorsichtigem Arbeiten steigt die Temperatur nicht über 5°. Man prüft noch mit Nitrit- und Kaliumjodidstärkepapier, kühlt wiederum auf 0° ab und giesst dann diese Mischung in die eiskalte Stannochlorid-Salzsäure-Lösung. Die Reduktion geht momentan unter schwacher Stickstoffentwicklung vor sich. Es entsteht eine klare, rotbraun gefärbte Lösung. Die Temperatur darf nicht über 20° steigen, ansonst die Ausbeute erheblich sinkt. Man filtriert von Ungelöstem ab, dann lässt man stehen. Nach einer halben Stunde scheidet sich

¹⁾ H. E. Fierz-David, Grundlegende Operationen der Farbenchemie, S. 123.

das Produkt in schwach gelb gefärbten Drusen aus. Nach zehnstündigem Stehen wird filtriert und hierauf getrocknet.

Die Ausbeute an Rohprodukt beträgt 33,5 g = 75% der Theorie.

Der Nachweis auf Hydrazine¹⁾ wird folgendermassen ausgeführt: eine kleine Substanzmenge wird in Wasser suspendiert und zu einer alkalischen Kupfersulfatlösung gegeben. Die Reduktion zu Cuprooxyd geht sofort unter stürmischer Stickstoffentwicklung von statten.

Zur Reinigung wird das Rohhydrazin in stark verdünnter Salzsäure aufgelöst, mit Blutkohle ausgekocht, filtriert und erkalten gelassen, wobei es in farblosen kleinen Säulen auskristallisiert.

Die Analysenwerte stimmen auf das salzsaure Salz.

3,290 mg Subst. gaben	0,375 cm ³ N ₂ (21°, 728 mm)
0,2137 g Subst. gaben	0,2280 g BaSO ₄
0,2164 g Subst. gaben	0,2232 g BaSO ₄
C ₁₂ H ₁₆ O ₆ N ₄ S ₂ Cl ₂	Ber. N 12,53 S 14,34%
	Gef. „ 12,68 „ 14,65; 14,17%

Das „Dihydrazinchlorhydrat“ ist in kaltem Wasser schwer, in heissem ziemlich leicht löslich.

Di-(3-methyl-5-pyrazolon) der 2,2'-Diamino-diphenyl-4,4'-disulfosäure.

22,3 g (0,05 Mol) „Dihydrazin-chlorhydrat“ werden in 80 cm³ Essigsäure von 40% und 13 g (0,1 Mol) frisch destilliertem Acetessigester unter Rückfluss zum Sieden erhitzt. Nach 10 Minuten Kochen entsteht eine klare Lösung, und nach einer Stunde scheidet sich das gebildete „Dipyrazolon“ aus. Man kondensiert während 3 Stunden, lässt erkalten und filtriert. Das Rohprodukt ist schwach gelb gefärbt. Aus dem Filtrat kann durch Eindampfen der Rest des „Dipyrazolons“ gewonnen werden, das allerdings wesentlich unreiner ist; die Farbe ist gelbbraun. Nach zwei- bis dreimaligem Umkristallisieren aus stark verdünnter Essigsäure wird die Substanz in sehr feinen farblosen Nadeln erhalten.

Die erhaltenen Analysenwerte von N und S stimmen auf 2 Mol Krystallessigsäure. Doch, wie schon erwähnt, ergab sich bei der Essigsäure-Bestimmung ein Fehler von 6,96%. Bei verschiedenen Versuchen gaben sich immer dieselben Verhältnisse.

2,960 mg Subst. gaben	0,240 cm ³ N ₂ (21°, 725 mm)
0,1947 g Subst. gaben	0,1396 g BaSO ₄
C ₂₀ H ₁₈ O ₈ N ₄ S ₂ · 2 CH ₃ COOH	Ber. N 8,95 S 10,24%
	Gef. „ 8,98 „ 9,86%

Zur Bestimmung der Essigsäure wurden 238,09 mg im Vakuum erhitzt. Nach 46 Stunden (die letzten 10 Stunden auf 190° bei 0,3 mm) wog die Substanz 206,85 mg (ber. 192,45 mg), sodass der gefundene Wert noch um 6,96% zu hoch ist.

Das Di(3-methyl-5-pyrazolon) der 2,2'-Diamino-diphenyl-4,4'-disulfosäure ist in kaltem Wasser sehr schwer, in heissem ziemlich schwer löslich.

Die Mikroanalysen wurden von den Herren Dr. M. Furter und A. Brack ausgeführt.

¹⁾ Rosenthaler, Der Nachweis d. org. Verbindungen, 2. Aufl. S. 558.

Farbstoffe.

- 1) 2,2'-Diamino-diphenyl-4,4'-disulfoanilid \rightarrow 2 Mol Nevile-Winther-Säure.

5,67 g (0,01 Mol) Hydrochlorid des „Disulfoanilides“ werden in 2,2 g Soda (100%), 3 cm³ Natronlauge von 30% und 150 cm³ Wasser heiss gelöst. Dann vermischt man mit 1,4 g Natriumnitrit (100%), kühlt auf 0° ab, wobei sich das Natriumsalz des Disulfoanilides fein verteilt ausscheidet. Nun wird die Mischung in ebenfalls gekühlte Salzsäure (16 cm³ von 36% und 40 cm³ Wasser) langsam einfließen gelassen. Die Tetrazotierung ist in kürzester Zeit beendet, was noch mit Nitrit- und Kaliumjodidstärkepapier kontrolliert wird. Der Tetrazokörper scheidet sich gelbbraun aus. Er ist in Wasser schwer löslich.

Nebenbei bereitet man sich eine Lösung von 4,46 g (0,02 Mol) Nevile-Winther-Säure in 12 g Soda, 4 cm³ Natronlauge von 30% und 100 cm³ Wasser, kühlt auf 0° ab und giesst die Suspension der Tetrazoverbindung langsam zu. Die Kupplung geht sehr gut von statten. Der Farbstoff scheidet sich sofort aus, er ist sehr schwer löslich. Nach einer Stunde salzt man mit 20% Kochsalz (berechnet auf das Flüssigkeitsvolumen) in der Kälte aus, filtriert, presst aus und trocknet. Die Ausbeute ist nahezu quantitativ.

Farbstoff gelöst in Wasser	:	rotbraun
	konz. Schwefelsäure:	schmutzig rotbraun
λ in Wasser	:	494,3

Eigenschaften: Die Probe benötigt Soda zur Lösung des Farbstoffes.

Färbung auf Wolle: Essigsauer: Beim Ansäuern wird das Färbebad stark trübe, zieht sehr schlecht, farbschwaches Ziegelrot. Schwefelsauer: Zieht ebenfalls schlecht, ziegelrot, egalisiert ziemlich gut.

Färbung auf Baumwolle: Zieht ungenügend (gefärbt unter Zusatz von 50% Glaubersalz).

- 2) 2,2'-Diamino-diphenyl-4,4'-disulfoanilid \rightarrow 2 Mol ϵ -Säure.

5,67 g (0,01 Mol) „Disulfoanilid“ werden wie oben tetrazotiert und mit einer Lösung von 6,52 g ϵ -Säure, welche in 18 g Natriumcarbonat, 2 cm³ Natronlauge von 30% und 100 cm³ Wasser gelöst ist, in der Kälte gekuppelt. Man salzt wiederum bei gewöhnlicher Temperatur aus, filtriert, presst aus und trocknet. Die Ausbeute ist quantitativ.

Farbstoff gelöst in Wasser	:	rotviolett
	konz. Schwefelsäure:	violett
λ in Wasser	:	494,6 und 523,9

Eigenschaften: Der Farbstoff löst sich nur unter Zusatz von Soda.

Färbung auf Wolle: Essigsauer: Auch hier wird das Färbebad beim Ansäuern stark trübe, zieht sehr schlecht, liefert ein schwaches Braunrot. Schwefelsauer: Stumpfes Braun, sehr farbschwach, zieht schlecht, egalisiert schlecht.

Färbung auf Baumwolle: Zieht ungenügend.

3) 2,2'-Diamino-diphenyl-4,4'-disulfoanilid \rightarrow 2 Mol Acetyl-H-Säure.

5,67 g (0,01 Mol) „Disulfoanilid“ werden tetrazotiert.

0,02 Mol Acetyl-H-Säure¹⁾, entsprechend 45 cm³, werden mit 10 g Natriumcarbonat versetzt, bei 0° die Tetrazoverbindung langsam einfließen gelassen und dann noch tropfenweise 6 cm³ Ammoniak von 25% hinzugefügt. Nach ca. 12 Stunden salzt man in der Kälte mit 15% Kochsalz aus, filtriert, presst aus und trocknet.

Farbstoff gelöst in Wasser	:	braunstichiges Rotviolett
	konz. Schwefelsäure:	schmutzig braunrot
λ in Wasser	:	500,2 und 542,9

Eigenschaften: Zur Lösung wird Soda benötigt.

Färbung auf Wolle: Essigsauer: Starke Trübung beim Ansäuern, zieht sehr schlecht und liefert ein farbschwaches Beige. Schwefelsauer: Liefert ein trübes Bordeaux, sehr farbschwach, egalisiert schlecht.

Färbung auf Baumwolle: Zieht ungenügend.

4) 2,2'-Diamino-diphenyl-4,4'-disulfoanilid \rightarrow 2 Mol γ -Säure (sauer gekuppelt).

5,67 g (0,01 Mol) „Disulfoanilid“ werden tetrazotiert. Um bei der sauren Kupplung mit der γ -Säure eventuell überschüssige salpetrige Säure zu vermeiden, wird der Tetrazokörper, der in Wasser schwer löslich ist, abfiltriert und mit Wasser ausgewaschen.

4,8 g γ -Säure (0,02 Mol) werden in 1,1 g Natriumcarbonat und 50 cm³ Wasser gelöst, hierauf solange mit Essigsäure von 10% versetzt, bis eine ganz schwache Trübung entsteht. Man kühlt auf 0° ab und gibt dann den Tetrazokörper hinzu, den man vorher mit ca. 70 cm³ Wasser aufgeschlemmt hat. Die Kupplung ist nach 20 Stunden beendet, während welcher Zeit ununterbrochen turbiniert werden muss. Man salzt mit 15% Kochsalz aus.

Farbstoff gelöst in Wasser	:	braunrot
	konz. Schwefelsäure:	violettstichiges Rotbraun
λ in Wasser	:	503,9

Eigenschaften: Nur unter Zusatz von Soda und Lauge löslich.

Färbung auf Wolle: Essigsauer: Farbschwaches, trübes Braun. Schwefelsauer: Zieht gut, liefert ein farbschwaches, trübes Rot.

Besitzt keine Affinität zu Baumwolle.

5) 2,2'-Diamino-diphenyl-4,4'-disulfosäure \rightarrow 2 Mol β -Naphthol.

6,88 g (0,02 Mol) Diamino-diphenyl-disulfosäure werden in 60 cm³ Wasser und 2,2 g Soda gelöst²⁾ und mit 2,2 g Natriumnitrit von 100% vermischt. Die auf 0° gekühlte Lösung lässt man in 12 cm³ Salzsäure von 30% und 40 cm³ Wasser, die vorher ebenfalls gekühlt wurden, einfließen. Der Tetrazokörper scheidet sich gelbbraun aus. Man prüft noch mit Nitrit- und Kaliumjodidstärkepapier. Die Temperatur steigt nicht über 5°.

¹⁾ H. E. Fierz-David, l. c. S. 122.

²⁾ H. E. Fierz-David, l. c. S. 123.

Gleichzeitig bereitet man sich eine Lösung von 5,76 g (0,04 Mol) β -Naphthol in 6 g Natronlauge von 30%, 10 g Soda und 80 cm³ Wasser¹⁾. Man kühlt auf 0° ab und lässt dann in dünnem Strahle die Tetrazodiphenyl-disulfosäure zufließen. Man rührt noch während einer Stunde, erwärmt dann zum Sieden und salzt mit 40 g Kochsalz aus. Nach dem Erkalten wird filtriert, ausgepresst und getrocknet.

Farbstoff gelöst in Wasser	:	rotstichiges Orange
	konz. Schwefelsäure :	rotviolett
λ in Wasser	:	496,0 und 525,6

Färbung auf Wolle: Essigsauer: Zieht ziemlich gut, in Nuance wesentlich röter, brauner als Orange II.

Waschechtheit; 5 g Seife pro Liter: Gegen Nuancenänderung gut, wird röter, blutet nicht auf Wolle und Baumwolle. Waschechtheit; 5 g Seife und 2 g Soda, ½ Stunde bei 50°: Gegen Nuancenänderung ungenügend, wird bedeutend röter, brauner, blutet nicht.

Schwefelsauer: Etwas reiner als essigsauer gefärbt.

Waschechtheit; 5 g Seife: Gegen Nuancenänderung gut, blutet nicht. Waschechtheit; 5 g Seife und 2 g Soda: Gegen Nuancenänderung gut, wesentlich besser als Orange II und Kitonechtorange G.

Egalisieren: Essigsauer und schwefelsauer gefärbt ziemlich gut.

Lichtechtheit: Essigsauer und schwefelsauer gefärbt gering.

Färbung auf Baumwolle: Zieht ungenügend.

6) 2,2'-Diamino-diphenyl-4,4'-disulfosäure \rightarrow 2 Mol 1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazolon.

Die Tetrazotierung von 6,88 g Diamino-diphenyl-disulfosäure wird wie oben erwähnt ausgeführt.

Man löst 6,48 g Phenyl-methyl-pyrazolon (0,04 Mol) in 2,4 g Soda und 50 cm³ Wasser und gibt 12 g krystallisiertes Natriumacetat hinzu²⁾. Die Kupplung ist nach 2 Stunden beendet; man kocht auf und salzt mit 20% Kochsalz aus.

Farbstoff gelöst in Wasser	:	grünlich gelb
	konz. Schwefelsäure :	grünlich gelb
λ in Wasser	:	467,9

Färbung auf Wolle: Essigsauer: Zieht schlecht, in Nuance ganz bedeutend röter als Tartrazin.

Waschechtheit; 5 g Seife pro Liter: Gegen Nuancenänderung gut, wird röter, blutet nicht auf Wolle und Baumwolle. Waschechtheit; 5 g Seife und 2 g Soda, ½ Stunde bei 50°: Gegen Nuancenänderung ungenügend, wird bedeutend röter, blutet nicht auf Wolle und Baumwolle.

Schwefelsauer: Nuance röter als essigsauer, ganz bedeutend röter als Tuchehtgelb G.

Waschechtheit; 5 g Seife: Gegen Nuancenänderung gut, ebenso gegen Bluten auf Wolle und Baumwolle. Waschechtheit; 5 g Seife und 2 g Soda: Nuance wird ganz bedeutend röter, blutet nicht.

Egalisieren: Essigsauer und schwefelsauer gefärbt gut.

Lichtechtheit: Essigsauer und schwefelsauer gefärbt wird in Nuance ganz bedeutend oliver, grüner.

Färbung auf Baumwolle: Zieht schlecht.

¹⁾ H. E. Fierz-David, l. c. S. 121.

²⁾ H. E. Fierz-David, l. c. S. 144.

Färbung auf Wolle: Essigsauer: Zieht sehr schlecht, braunes, farbschwaches Violett. Schwefelsauer: Zieht gut, stumpfes, braunes Violett, egalisiert schlecht.
Keine Affinität zu Baumwolle.

12) p-Aminobenzoylderivat der 2,2'-Diamino-diphenyl-4,4'-disulfosäure \rightarrow 2 Mol ϵ -Säure.

6,55 g tetrazotierte Substanz werden mit 0,02 Mol ϵ -Säure wie unter 2) gekuppelt. Die Aufarbeitung geschieht wie früher angegeben.

Farbstoff gelöst in Wasser	:	orange
		konz. Schwefelsäure: karmिनrot
λ in Wasser	:	525,1 und 489,9

Färbung auf Wolle: Essigsauer: Zieht sehr schlecht, farbschwaches, stark rotstichiges Orange.

Schwefelsauer: Bedeutend farbstärkere und reinere Nuance als essigsauer.

Waschlichkeit; 5 g Seife: Gegen Nuancenänderung gut, blutet nicht auf Wolle und Baumwolle. Waschlichkeit; 5 g Seife und 2 g Soda: Gegen Nuancenänderung gut, besser als Orange II, blutet leicht auf Wolle und Baumwolle.

Egalisieren: Essigsauer: Ziemlich gut.

Lichtechtheit: Schwefelsauer gefärbt in Lichtechtheit gut, besser als Orange II und eher etwas besser als Tuchehtorange G.

Keine Affinität zu Baumwolle.

13) p-Aminobenzoylderivat der 2,2'-Diamino-diphenyl-4,4'-disulfosäure \rightarrow 2 Mol Phenyl-J-Säure.

Man kuppelt den Tetrazokörper aus 0,01 Mol mit 6,3 g (0,02 Mol) Phenyl-J-Säure, die in 11 g Soda und 100 cm³ Wasser gelöst ist.

Farbstoff gelöst in Wasser	:	rotbraun
		konz. Schwefelsäure: fuchsinrot
λ in Wasser	:	487,6

Färbung auf Wolle: Essigsauer: Zieht sehr schlecht, stumpfes, gelbstichiges Rot. Schwefelsauer: Ähnliche Nuance wie essigsauer, egalisiert schlecht.

Keine Affinität zu Baumwolle.

14) p-Aminobenzoylderivat der 2,2'-Diamino-diphenyl-4,4'-disulfosäure \rightarrow 2 Mol Salicylsäure.

Die Kupplung aus 0,01 Mol Substanz und 2,76 g Salicylsäure gelingt leicht, wie unter 8) angegeben.

Farbstoff gelöst in Wasser	:	braunorange
		konz. Schwefelsäure: braunstichiges Orange
λ in Wasser	:	488,7

Färbung auf Wolle: Essigsauer: Zieht schlecht, in Nuance bedeutend röter, trüber als Tuchehtgelb R. Waschlichkeit und Walkechtheit gering, Nuance wird zerstört.

Schwefelsauer: In Wasch- und Alkaliechtheit sowie Walkechtheit ungenügend, Nuance wird bedeutend röter, farbschwächer.

Nachchromierte Färbung: Gefärbt wurde unter Zusatz von 10% Glaubersalz, 4% Essigsäure und zum Ausziehen 1% Schwefelsäure. Die Nachchromierung liefert eine gelbe Nuance, ähnlich Chromehtgelb G. In Walkechtheit gegen Nuancenänderung ungenügend, wird röter, blutet nicht auf Wolle und Baumwolle. Pottingechtheit ziemlich gut, ähnlich Chromehtgelb O.

Keine Affinität zu Baumwolle.

15) 2 Mol Anilin \rightarrow „Dipyrazolon“.

1,86 g (0,02 Mol) Anilin¹⁾ werden in 6 cm³ heissem Wasser verrührt; man gibt 5 cm³ konz. Salzsäure zu, kühlt ab und versetzt mit 1,4 g Natriumnitrit von 100%.

Das Phenyldiazoniumchlorid wird mit 6,3 g (0,01 Mol) „Dipyrazolon“²⁾, das in 70 cm³ Wasser, 1,2 g Soda und 6 g krystallisiertem Natriumacetat gelöst ist, während 4 Stunden unter Turbinieren gekuppelt. Der Farbstoff wird kalt ausgesalzen.

Farbstoff gelöst in Wasser	:	grünstichiges Gelb
	konz. Schwefelsäure:	gelbstichiges Braun
λ in Wasser	:	476,2

Färbung auf Wolle: Essigsauer: Nur unter Zusatz von Soda und Lauge löslich, jedoch trübe, zieht schlecht und liefert ein farbschwaches Produkt.

Schwefelsauer: Liefert bedeutend röttere Nuancen als Tuchehtgelb R und Kiton-echtgelb RN. Waschechtheit: Nuance wird heller, etwas reiner, blutet nicht auf Wolle und Baumwolle. Walkechtheit ungenügend, wird ganz erheblich heller, blutet nicht. Alkaliechtheit gut.

Keine Affinität zu Baumwolle.

16) p-Aminobenzoylderivat der 2,2'-Diamino-diphenyl-4,4'-disulfosäure \rightarrow „Dipyrazolon“.

6,55 g Substanz werden tetrazotiert und mit 6,3 g (0,01 Mol) „Dipyrazolon“, wie oben angegeben, gekuppelt.

Farbstoff gelöst in Wasser	:	grünstichiges Gelborange
	konz. Schwefelsäure:	gelbstichiges Braun
λ in Wasser	:	484,5

Färbung auf Wolle: Essigsauer: Zieht schlecht, sehr farbschwaches Gelb, muss unter Zusatz von Soda gelöst werden.

Schwefelsauer: Zieht auch schwefelsauer schlecht und liefert ein farbschwaches Gelb. Waschechtheit gegen Nuancenänderung gut, ebenso gegen Bluten auf Wolle und Baumwolle. Walkechtheit gering. Alkaliechtheit Nuance rötter.

Keine Affinität zu Baumwolle.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, auch an dieser Stelle meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. H. E. Fierz-David, für das rege Interesse und die vielseitigen Anregungen, die er mir zu dieser Arbeit gegeben hat, meinen aufrichtigsten Dank auszusprechen.

Zürich, Technisch-chemisches Laboratorium der
Eidg. Techn. Hochschule.

¹⁾ H. E. Fierz-David, l. c. S. 117.

²⁾ H. E. Fierz-David, l. c. S. 144.