

## Schluß

In diesem Überblick wurde der Versuch unternommen, den Stand unserer Kenntnisse über fundamentale Radikal-Radikal-Wechselwirkungen aufzuzeigen. Wegen der starken Reaktivität freier Radikale wird das Problem von experimentellen Schwierigkeiten begleitet, die häufig zu Resultaten führen, die mehr gefolgert als beobachtet sind. Die Bedeutung dieser Reaktionen für ein allgemeines Ver-

ständnis der Chemie freier Radikale ist jedoch so groß, daß weitere Untersuchungen mit neuen kinetischen und analytischen Methoden wünschenswert sind.

Der Autor dankt Dr. W. A. Pryor, Dr. E. C. Clippinger, Dr. W. K. Seifert, Dr. L. E. Miller und Dr. L. L. Ferstendig für wertvolle Diskussionen und Durchsicht des Manuskripts.

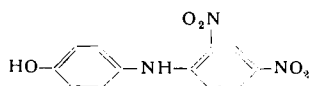
Übersetzt von Dr. Günter Koch, Heidelberg  
Eingegangen am 19. Februar 1960 [A 55]

# Über Zusammenhänge zwischen Konstitution und Farbe einfacher Nitro-Farbstoffe

Von Dr. E. MERIAN, Sandoz A.-G., Basel/Schweiz

Einige Nitro-diphenylamin-sulfonsäure-Derivate können als Gelb-Farbstoffe sowohl für Acetatkunstseide als auch Polyester-Fasern dienen. Eigenschaften und Herstellungsvorschriften werden mitgeteilt.

1891 berichtete Paul Fischer<sup>1)</sup> über die Einwirkung von Ammoniak und Anilin auf einige negativ substituierte Halogen-benzolsulfonsäuren. Er stellte u. a. die Verbindungen 2-Nitro-diphenylamin-4-sulfonsäureamid und 2-Nitro-diphenylamin-4-sulfonsäureanilid her, während der Grundkörper o-Nitro-diphenylamin schon 1889 von M. Schöpf<sup>2)</sup> erwähnt worden war. Färberisch benutzt wurden die Verbindungen erst mit der Herstellung von Acetatkunstseide, wobei vor allem die Arbeiten von K. H. Meyer und H. Hopff<sup>3)</sup> sowie von G. H. Ellis<sup>4)</sup> im Jahre 1924 erwähnt werden sollten, die zum Cellitonechtgelb 2 R = Dispersol Yellow A führten.



1936 haben Gmelin und Fischer<sup>5)</sup> in der I.G.-Farbenindustrie zahlreiche 2-Nitro-diphenylamin-4-sulfonsäureamide näher geprüft. Offenbar waren sie aber zu farbschwach, was sich auch aus der Vergleichstabelle der molaren Extinktionen in Essigester ergibt (Tabelle 1).

Es blieb G. Kopp und R. E. M. Gangneux<sup>6)</sup> vorbehalten, 1941 die Verwendbarkeit von substituierten 1-Amino-2-

	$\epsilon$	$\lambda_{\max}$
	5960	410 m $\mu$
	17000	400 m $\mu$
	26400	397 m $\mu$
	40200	418 m $\mu$

Tabelle 1

<sup>1)</sup> Ber. dtsch. chem. Ges. 24, 3785 [1891].

<sup>2)</sup> Ebenda 22, 903 [1889]; 23, 1839 [1890].

<sup>3)</sup> DRP. 428176 (BASF., Priorität 29. 2. 1924).

<sup>4)</sup> EP. 237943, 239470 (Brit. Celanese, Priorität 4. 4. 1924).

<sup>5)</sup> Beitrag von Hoechst zur 10. wiss. Ako-Sitzung vom 10. 12. 1936.

<sup>6)</sup> FP. 966771, USP. 2506224 (Kuhlmann, Priorität 28. Aug. 1941).

nitrobenzol-4-sulfonsäureamiden zu entdecken. Wenig später meldeten J. G. McNally und J. B. Dickey<sup>7)</sup> unabhängig davon viele solcher Farbstoffe zum Patent an, erhielten jedoch naturgemäß nur noch den Patentschutz für die beson-

	Fp 157 °C	lichtechtes, mittleres Gelb mit mäßigen Naßeigenschaften
	Fp 178 °C	lichtechtes, mittleres Gelb mit guten Naß- und Sublimiereigenschaften vor allem für Polyester- und Cellulosetriacetat-Fasern
	Fp 170 °C	lichtechtes, rotstichiges Gelb mit mäßigen Naßeigenschaften
	Fp 127 °C	lichtechtes, rotstichiges Gelb mit guten Naßeigenschaften

Tabelle 2

ders lichtechten 4'-Alkoxy-2-nitro-diphenylamin-4-sulfonsäureamide. Im Handel befinden sich heute vier 2-Nitro-1.1'-diphenylamin-4-sulfonsäureamid-Farbstoffe (Tabelle 2)

Die Arbeiten wurden von verschiedenen Seiten fortgesetzt. Neuere zusammenfassende Übersichten haben V. S. Salvin<sup>8)</sup> und Mitarbeiter veröffentlicht.

## Absorptionsspektren und Konstitution

Um einen Einblick in das optische Verhalten von substituierten 1-Amino-2-nitrobenzol-4-sulfonsäureamiden zu erhalten, wurden die Absorptionsspektren einer Reihe von Farbstoffen in Äthanol aufgenommen. Alle besitzen ein Absorptionsmaximum im sichtbaren Gebiet bei 408 bis 419 m $\mu$  und zwei Maxima im ultravioletten Gebiet bei 272–348 m $\mu$  und bei 250–259 m $\mu$ . Der Vergleich dieser Absorptionsspektren ergibt (siehe Abb. 1), daß die Substituenten in der Sulfamid-Gruppe keinen Einfluß auf den Farbton und die Farbstärke im sichtbaren Gebiet haben können. Hingegen beeinflussen die Substituenten an der 1-Amino-Gruppe die Farbstärke, den Farbton und die Echtheitseigenschaften auf Acetatkunstseide und auf Polyester-Fasern beträchtlich. Aus der Lage des Maximums kann jedoch nicht ohne weiteres auf die Farbe, das heißt

<sup>7)</sup> FP. 951545 = USP. 2422029 (Eastmann, Priorität: 2. Sept. 1943).

<sup>8)</sup> Text. Res. J. 28, 1009 [1958]; Amer. Dyestuff Reporter 48, 43 [13. Juli 1959].

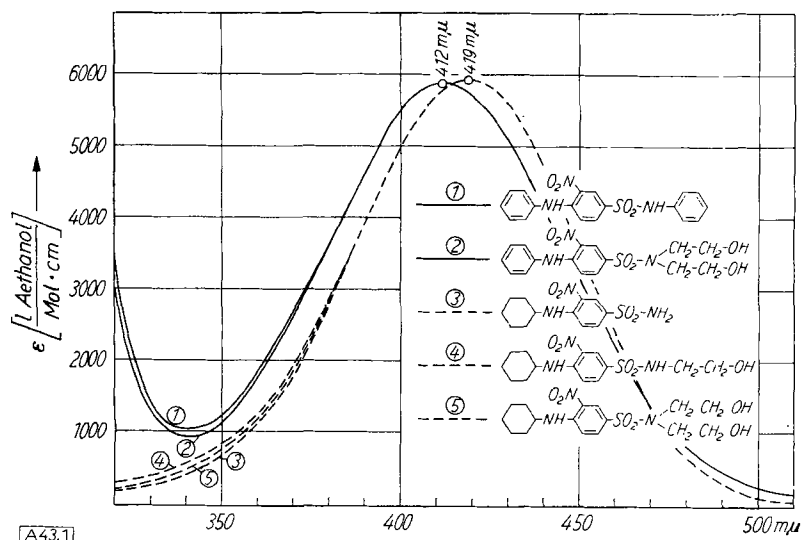
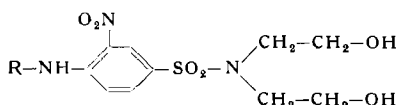


Abb. 1. Absorptionsspektren

den physiologischen Eindruck auf das menschliche Auge, geschlossen werden. Zum Beispiel färbt 1-Phenylamino-2-nitrobenzol-4-sulfonsäure-diäthanolamid Acetatkunstseide in rotstichigeren Tönen als das grünstichig gelbe 1-Hexahydrophenyl-amino-2-nitrobenzol-4-sulfonsäure-diäthanolamid, obgleich das Maximum des letzteren um 7  $m\mu$  nach längeren Wellenlängen verschoben ist (vgl. Abb. 1). Dies ist darauf zurückzuführen, daß das menschliche Auge im Gebiete der Maxima relativ unempfindlich ist. Bei 500  $m\mu$ , wo die beiden Farbstoffe relativ geringere Extinktionen aufweisen, wo aber das Auge empfindlicher ist, absorbiert der nicht hydrierte Farbstoff in der Tat mehr als doppelt so stark. Es ergibt sich einmal mehr, daß beim Vergleich von Farbstoffen die Begriffe genau definiert werden sollten. Während sich die meisten Farbentheoretiker einig sind, daß es falsch ist, den Farbton von Pulvern oder Kristallen anzugeben und daß nur die Wiedergabe von Lösungsfarben eine vernünftige Interpretation zuläßt, sollten unbedingt jeweils auch die Meßbedingungen genau präzisiert werden, und es ist nicht nur das Lösungsmittel (bzw. beim Färben das Substrat) und die Verdünnung zu definieren, sondern es muß auch angegeben werden, ob die Absorptionsmaxima oder die Farbe verglichen werden. Erst dann ist es möglich, die Begriffe bathochrome oder hypsochrome Verschiebung richtig anzuwenden.

In Farbstoffen der Zusammensetzung



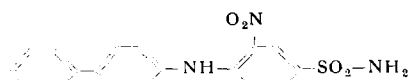
steigt die molare Extinktion der Bande im sichtbaren Gebiet in der Reihenfolge, die Tabelle 3 aufführt.

R	Maximum im sichtbaren Geb.		2. Maximum im UV-Geb.	
	$m\mu$	molare Extinkt.	$m\mu$	molare Extinkt.
Methyl .....	414	4080	253	19900
Benzyl .....	417	5780	254	26830
2'-Methylphenyl .....	409	5782	256	23050
Phenyl .....	412	5900	259	30000
Cyclohexyl .....	419	5940	256	25900
4'-Methylphenyl .....	415	6035	257	21210
4'-Benzyloxyphenyl .....	416	6125	257	21760
3'-Methylphenyl .....	413	6165	256	20560
4'-Phenoxyphenyl .....	413	6307	257	22140
$\beta$ -Naphthyl .....	417	7270	258	28000
Diphenyl .....	417	7397	251	25490
4'-Phenylazophenyl .....	408	14570	255	23370

Tabelle 3

Während somit monocyclisch substituierte o-Nitroamine ungefähr gleich farbstark sind, sind bicyclisch substituierte Amine z. T. bedeutend farbstärker (siehe Abb. 2), wie dies von J. N. Fogelman und R. A. Wankel<sup>9)</sup> erkannt wurde.

Diese fanden, daß der Farbstoff



im Verhältnis 63:100 farbstärker ist als 2-Nitro-diphenylamin-4-sulfonsäureamid. Das  $\beta$ -Naphthyl-Derivat, ebenfalls relativ farbstark, ist wegen seiner überraschenden Lichtunechtheit ohne Interesse, während das  $\alpha$ -Naphthyl-

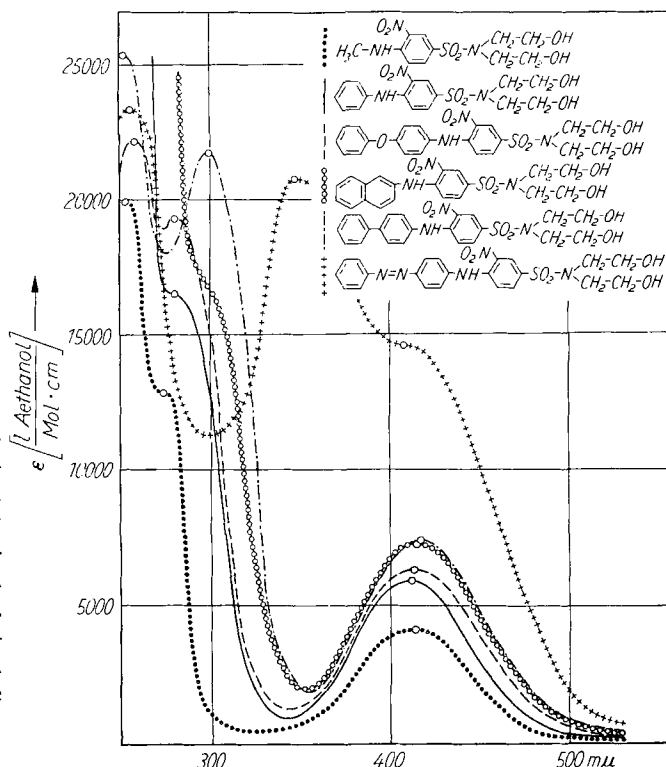
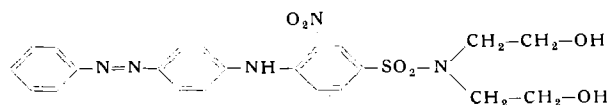


Abb. 2. Absorptionsspektren

Derivat (Extinktion 5822) wie übrigens auch das 2'-Methylphenyl-Derivat wegen sterischer Hinderung farbschwächer sind als die unsubstituierte Phenyl-Verbindung. Das entsprechende 2'.6'-Dimethyl-phenyl-Derivat konnten wir überhaupt nicht herstellen. Leider kann die hohe molare Extinktion des Farbstoffs



technisch nicht verwertet werden, weil seine Lichtechtheiten ungenügend sind. Die Substitution von 4'-Äthern hat, wie sich aus der Abb. 3 ergibt, praktisch keinen Einfluß auf die Farbstärke im sichtbaren Gebiet. Diese Farbstoffe sind aber besonders lichtecht und färben Acetatkunstseide und Polyester-Fasern aus wässriger Dispersion oder in der Masse selbst in  $1/25$  Richttypstärke mit Lichtechtheit 8.

<sup>9)</sup> USP. 2725390 (Eastman, Priorität 1. Sept. 1953).

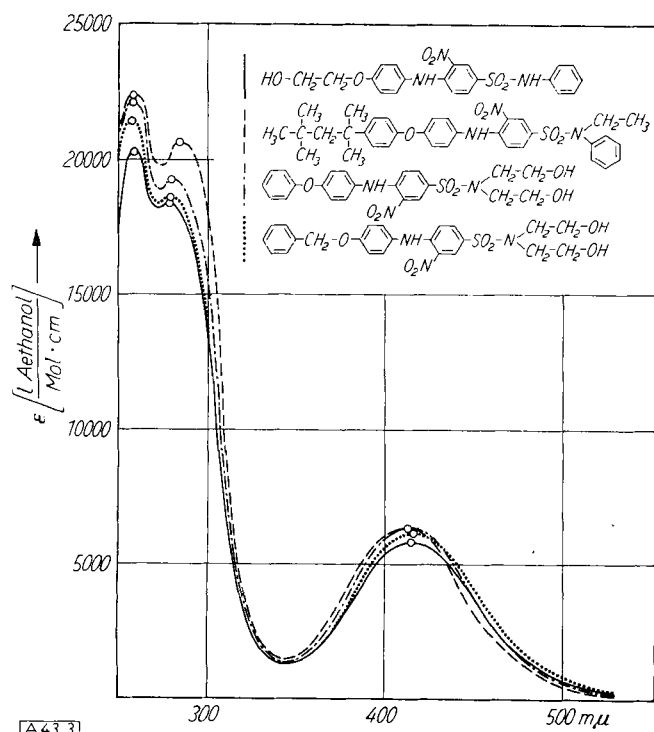
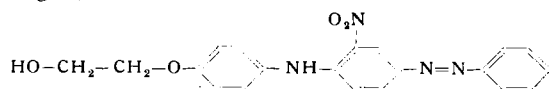


Abb. 3. Absorptionsspektren

Vergleichsweise wurde der Farbstoff



hergestellt<sup>10)</sup>. Er färbt Polyester-Fasern in lichteichten, rotstichig gelben Tönen. Auf Acetatreyon ist eigenartigerweise die Lichtechtheit am Fade-Ometer gut, jene am Sonnenlicht sehr schlecht. Dieser Farbstoff ist optisch bereits eher

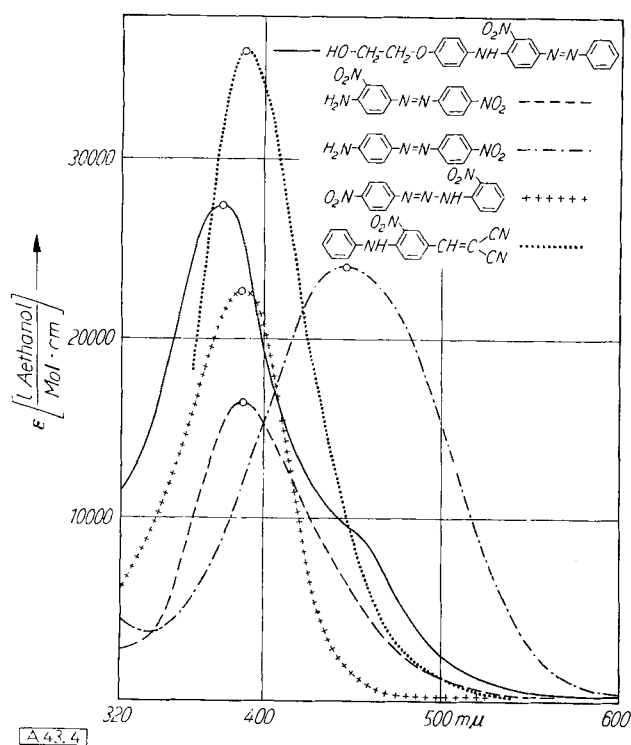
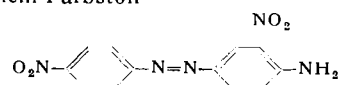


Abb. 4. Absorptionsspektren

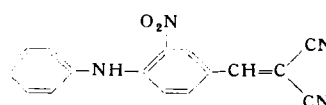
<sup>10)</sup> Ähnliche Farbstoffe wie z. B. 4-Methyl-4'-phenylamino-3'-nitro-1,1'-azobenzol wurden bereits vor längerer Zeit von A. B. Sen aus dem p-Toluol-sulfonsäureester des 4-Methyl-hydroxy-3'-nitro-1,1'-azobenzols und Anilin hergestellt. vgl. Proc. nat. Acad. Sci. India 7, 218 [1937]; Chem. Zbl. 1938, II, 1221.

ein p-Aminoazo- als ein Nitro-Farbstoff (vgl. Abb. 4). Er steht somit dem Farbstoff



nahe. Dieser Farbstoff ist viel farbschwächer als das nicht nitrierte 4-Nitro-4'-amino-1,1'-azobenzol, welches sich orange löst. 3,4'-Dinitro-4-amino-azobenzol zieht sehr gut in rotstichig gelben Tönen auf Acetatkunstseide mit mäßiger Lichtechtheit und auf Polyester-Fasern mit sehr guter Lichtechtheit. Dies ist überraschend, da die meisten Azo-farbstoffe auf Polyester-Fasern gleich oder weniger lichtecht sind als auf Celluloseester-Fasern. Möglicherweise wird der Farbstoff beim Belichten geschädigt, aber die Zersetzungsprodukte besitzen den gleichen Farbton wie der unveränderte Farbstoff.

Übrigens besitzt auch der Farbstoff<sup>11)</sup>



Absorptionsspektren und färberische Eigenschaften, die eher einem Styryl- als einem Nitro-Farbstoff entsprechen.

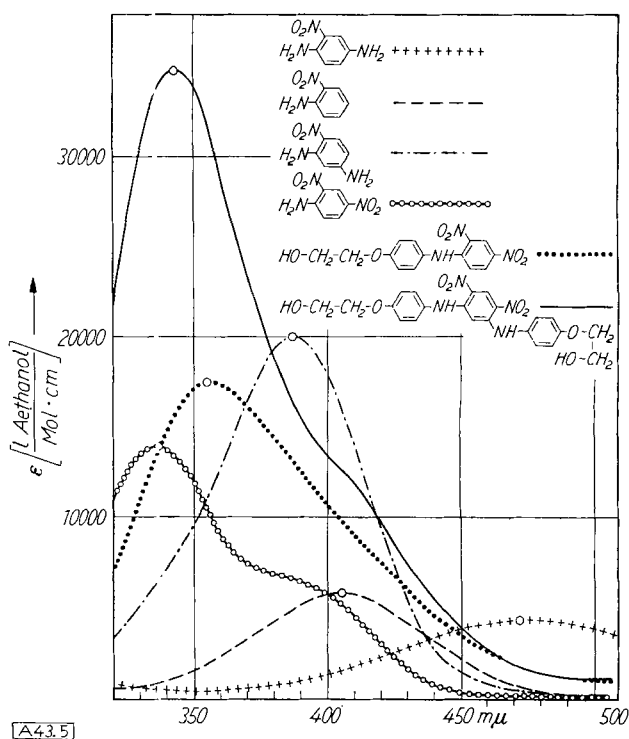


Abb. 5. Absorptionsspektren

Zum Schluß soll auf die optischen Eigenschaften der einfachsten Nitro-aniline eingegangen werden. In Abb. 5 sind unter anderem die Absorptionskurven der in Tabelle 4 aufgeführten Grundkörper dargestellt.

	Maximum im sichtbaren Gebiet		molare Extinktion bei 470 mμ
	mμ	molare Ext.	
2,4-Dinitro-anilin . . . .	337	13900	100
2-Nitro-5-amino-anilin . .	387	20000	400
2-Nitro-anilin . . . . .	406	5750	660
2-Nitro-4-amino-anilin . .	472	4260	4250

Tabelle 4

<sup>11)</sup> Vgl. FP. 1158533, USP. 2849447 (Gen. Aniline, Priorität: 19. Sept. 1955).

Man erkennt deutlich, daß beim Übergang von einer elektronenanziehenden Gruppe über Wasserstoff zu einer elektronenabgebenden Gruppe in 4-Stellung im 2-Nitro-anilin das Maximum nach längeren Wellen verschoben wird und die Farbstärke im sichtbaren Bereich (z. B. bei 470 m $\mu$ ) zunimmt, obgleich die molare Extinktion am Maximum abnimmt. Mit der Zunahme der Farbtiefe werden die Absorptionsbanden aber auch immer breiter, d. h. die Nitro-Farbstoffe werden immer trüber. Die Lösungsfarbe von 2-Nitro-4-aminoanilin<sup>12)</sup> in Äthanol ist bereits rot-orange, während sich alle anderen Verbindungen bekanntlich gelb lösen. Diese Beobachtung entspricht durchaus dem von *H. Kauffmann*<sup>13)</sup> aufgestellten Verteilungssatz der Auxochrome, nach welchem p-ständige Auxochrome die Farbtiefe erhöhen.

Zum Vergleich wurden die Farbstoffe 2,4-Dinitro-4'-hydroxy-äthoxy-diphenylamin und 2,4-Dinitro-1,5-di(hydroxy-äthoxy-phenylamino)-benzol hergestellt. Durch den Ersatz der Amino-Gruppe im 2,4-Dinitro-anilin durch eine Arylamino-Gruppe steigt die Extinktion am Maximum um ca. 20%, was nach den früheren Ausführungen zu erwarten war. Noch größer ist der Unterschied beispielsweise bei 470 m $\mu$ , wo das Auge schon recht empfindlich ist. Vergleicht man die Nitro-Gruppe in 4-Stellung von 2-Nitro-anilinen mit den entspr. früher beschriebenen 4-Sulfonsäureamiden, so erkennt man, daß die weniger elektronenanziehende Sulfonsäureamid-Gruppe das Maximum gegenüber der Nitro-Gruppe um ca. 60 m $\mu$  nach längeren Wellen verschiebt, wiederum unter gleichzeitiger Herabsetzung der molaren Extinktion am Maximum. Die Farbstärke beider Typen im sichtbaren Gebiet ist daher ziemlich genau gleich groß.

Im Gegensatz zu den 1-Amino-2-nitrobenzol-4-sulfonsäureamiden sind jedoch die Abkömmlinge des 1-Amino-2,4-dinitrobenzols, besonders der Farbstoff 2,4-Dinitro-4'-hydroxyäthoxy-diphenylamin, waschunecht, und sie verschießen beim Belichten nach rotbraun, was sie technisch weniger interessant macht. Der Farbstoff 2,4-Dinitro-1,5-di(hydroxy-äthoxy-phenylamino)-benzol färbt Acetatreyon interessanterweise viel grünstichiger gelb als 2,4-Dinitro-4'-hydroxy-äthoxy-diphenylamin, was aus dem Vergleich der Kurven nicht zu erwarten wäre. Die Einführung eines Auxochroms in 5-Stellung hellt somit wesentlich auf. Auch dieser Farbstoff verschießt beim Belichten nach braun, wenn auch etwas weniger als die 2,4-Dinitro-diphenylamine.

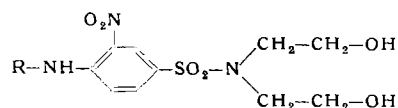
Um zu billigen, besonders farbstarken Nitro-Farbstoffen zu gelangen, wurde auf Grund der gefundenen Gesetzmäßigkeiten noch der Farbstoff 2-Nitro-4'-phenyl-1,1'-diphenylamin hergestellt. In der Tat besitzt dieser in äthanolischer Lösung bei 432 m $\mu$  (Absorptionsmaximum) eine molare Extinktion von 9700 und bei 470 m $\mu$  eine solche von 5900 Mol<sup>-1</sup>·l·cm<sup>-1</sup>, d. h. der für das Auge besonders wichtige absteigende Teil der Absorptionskurve entspricht praktisch jener der früher genannten 2-Nitro-4'-phenylazo-1,1'-diphenylamin-4-sulfonsäureamide. Interessant ist nun, daß dieser Farbstoff auf Acetatreyon etwas röter und nur 7:10 stärker, auf <sup>®</sup>Dacron-Polyesterfaser aber etwas röter und 2,5:10 stärker färbt als ein 2-Nitro-4'-phenyl-1,1'-diphenylamin-4-sulfonsäureamid. Auch 2-Nitro-4'-phenyl-1,1'-diphenylamin kann technisch nicht verwertet werden, weil der Farbstoff ungenügende Naß- und Sublimierechtheiten aufweist.

<sup>12)</sup> Vgl. *S. H. Newburger*, The Determination of 2-Nitro-1,4-diaminobenzene in Hair Dyes, Assoc. Off. Agric. Chem. 37, 519 [Nr. 2, 1954].

<sup>13)</sup> *H. Kauffmann* u. Mitarbeiter, Ber. dtsch. chem. Ges. 39, 2722 [1906]; ferner *H. Kauffmann*: Beziehungen zwischen physikalischen Eigenschaften und chemischer Konstitution, Verlag Ferdinand Enke, Stuttgart 1920, S. 294/295.

## Experimenteller Teil

### 1. Die Farbstoffe der Zusammensetzung



lassen sich wie folgt herstellen: 16 g 1-Chlor-2-nitrobenzol-4-sulfonsäure-(2'-hydroxyäthyl)-amid, Fp = 105 °C, werden mit  $\frac{1}{20}$  Mol (+ 10% Überschuß) eines Amins der Zusammensetzung R-NH<sub>2</sub> und 40 g Wasser zum Sieden erhitzt. Durch Zugabe von 4,2 g Natriumbicarbonat wird die frei werdende Chlorwasserstoffsäure neutralisiert. Nach 2 h läßt man den Ansatz erkalten und gießt die wässrige Phase ab. Der zum Teil feste, zum Teil in harzartiger Form vorliegende Rückstand wird mit Wasser gewaschen. Die erhaltenen Farbstoffe lassen sich in der Regel aus Äthanol umkristallisieren. Sie besitzen je nach der Art des Substituenten R die folgenden Schmelzpunkte (in Klammern):

R = Methyl (139 °C)	4-( $\beta$ -Methoxy-äthoxy)-phenyl (53 °C)
$\beta$ -Hydroxyäthyl (139 °C)	2-( $\beta$ -Methoxy-äthoxy)-phenyl (88 °C)
$\gamma$ -Methoxypropyl (88 °C)	$\alpha$ -Naphthyl (141 °C)
Benzyl (135 °C)	$\beta$ -Naphthyl (139 °C)
Phenyl (153 °C)	p-Diphenyl (146 °C)
4-Methylphenyl (156 °C)	4-Phenylazophenyl (186 °C)
3-Methylphenyl (131 °C)	4-Phenoxyphenyl (117 °C) und
2-Methylphenyl (107 °C)	4-Benzyloxyphenyl (168 °C).
Cyclohexyl (115 °C)	
4-Methoxyphenyl (152 °C)	
4-Äthoxyphenyl (94 °C)	

### 2. 2-Nitro-4'-hydroxyäthoxy-diphenylamin-4-sulfonsäure-phenylamid

10,4 g 1-Chlor-2-nitrobenzol-4-sulfonsäurephenylamid vom Schmelzpunkt 95 °C und 6 g 1-Amino-4-hydroxyäthoxybenzol werden in 50 g Wasser angerührt. Man erhitzt die Suspension zum Sieden, trägt hierauf portionenweise 3 g Natriumbicarbonat in die Masse ein und rührt 4 h bei 90–100 °C. Der gebildete Farbstoff scheidet sich allmählich in fester Form ab und wird nach dem Erkalten der Masse durch Filtration abgetrennt. Nach dem Waschen und Trocknen erhält man ein gelbbraunes Pulver, welches durch Umkristallisation in orange Nadeln vom Schmelzpunkt 140 °C übergeführt werden kann.

### 3. 2-Nitro-4'-isooctylphenoxy-diphenylamin-4-sulfonsäure-äthylphenylamid

11,5 g 1-Chlor-2-nitrobenzol-4-sulfonsäureäthyl-phenylamid, Fp = 126 °C, 10,1 g 4-Amino-4'-isooctyl-1,1'-diphenyläther (Kp<sub>0,6</sub> = 217 °C), 3 g Natriumbicarbonat und 50 g Wasser werden unter Rühren zum Sieden erhitzt. Die entstandene Emulsion wird tief gelb; man kühlt sie nach 5  $\frac{1}{2}$  h ab und stellt sie mit Salzsäure kongosauer. Nach einiger Zeit wird der gebildete Farbstoff fest und kann durch Abfiltrieren und Waschen mit Wasser isoliert werden. Aus Äthanol umkristallisiert, schmilzt er bei 120–124 °C.

### 4. 2-Nitro-4'-phenylazo-4'-hydroxyäthoxy-diphenylamin

(Diese Versuchsbeschreibung wurde dankenswerterweise von Dr. *Otto Senn* zur Verfügung gestellt): 24,75 g 4-Chlor-3-nitro-1,1'-azobenzol (hergestellt aus Nitrosobenzol und 4-Chlor-3-nitroanilin-1), 30 g 1-Amino-4-hydroxyäthoxybenzol, 250 g Äthanol, 30 g Natriumbicarbonat und 100 g Wasser werden 20 h unter Rühren und Rückfluß gekocht. Man läßt erkalten und filtriert den auskristallisierten Farbstoff ab. Er wird mit Äthanol gewaschen und nochmals aus Äthanol umkristallisiert; Fp = 115–116 °C.

### 5. 3,4'-Dinitro-4-amino-1,1'-azobenzol

Nach *O. Neunhoeffer* und *W. Ruske*<sup>14)</sup> soll man 3,4'-Dinitro-4-amino-1,1'-azobenzol aus diazotiertem p-Nitranilin und o-Nitranilin erhalten. Wir haben derart ebenfalls das analysenreine Präparat, Fp = 188–189 °C, erhalten, sind jedoch der Auffassung, daß es die Diazoamino-Verbindung darstellt. Diese Tatsache ist an sich nicht überraschend, da isomere Diazoamino-Verbindungen aus Diazo-nitrobenzolen und Nitranilinen bekannt sind und ebenfalls charakteristische Schmelzpunkte zwischen 175 °C und 224 °C besitzen. Deshalb konnten *O. Neunhoeffer* und *W. Ruske* die erhaltene Verbindung auch nicht diazotieren und in 4-Fluor-3,4'-dinitro-azobenzol überführen, wie sie es wollten. Diese Diazoamino-Verbindung färbt synthetische Fasern in farbschwachen, licht-unechten zitronengelben Tönen. Demgegenüber konnten wir das bisher unbekannte 3,4'-Dinitro-4-amino-1,1'-azobenzol wie folgt herstellen: 60,5 g 4'-Nitro-4-amino-1,1'-azobenzol werden unter Außenkühlung in 700 g konz. Schwefelsäure eingerührt, so daß die Temperatur nie über 10 °C steigt. Hierauf kühlt man auf –10 °C

<sup>14)</sup> Liebigs Ann. Chem. 670, 145, 152 [1957].

und tropft bei  $-10^{\circ}\text{C}$  bis  $-5^{\circ}\text{C}$  32 g Mischsäure 1:1 ein. Man rührt 4 h bei  $-5^{\circ}\text{C}$  weiter und hierauf noch 18 h, wobei man die Temperatur auf  $15^{\circ}\text{C}$  steigen läßt. Nun wird bei 0 bis  $7^{\circ}\text{C}$  in 500 g Wasser und 1000 g Eis eingetragen. Man erhält eine orangerote Suspension, die filtriert wird. Das getrocknete Nutschgut löst sich in Schwefelsäure rot, während das Ausgangsprodukt gelb löslich ist. Zur Reinigung wurde der neue Farbstoff zuerst mit 400 g Benzol ausgekocht und der Rückstand aus 80 g Dimethylformamid umkristallisiert. 3,4'-Dinitro-4-amino-1,1'-azobenzol schmilzt rein bei  $230-233^{\circ}\text{C}$  und löst sich in Äthanol mit rotstichig gelber Farbe. (Mikroanalyse: C ber. 50,1 %, gef. 50,3 %; 50,1 %; H ber. 3,1 %, gef. 3,3 %; 3,2 %; O ber. 22,3 %, gef. 22,0 %.)

Eine Mischung mit der Diazoamino-Verbindung aus p-Diazoazobenzol und o-Nitranilin schmilzt bereits bei  $160-171^{\circ}\text{C}$ .

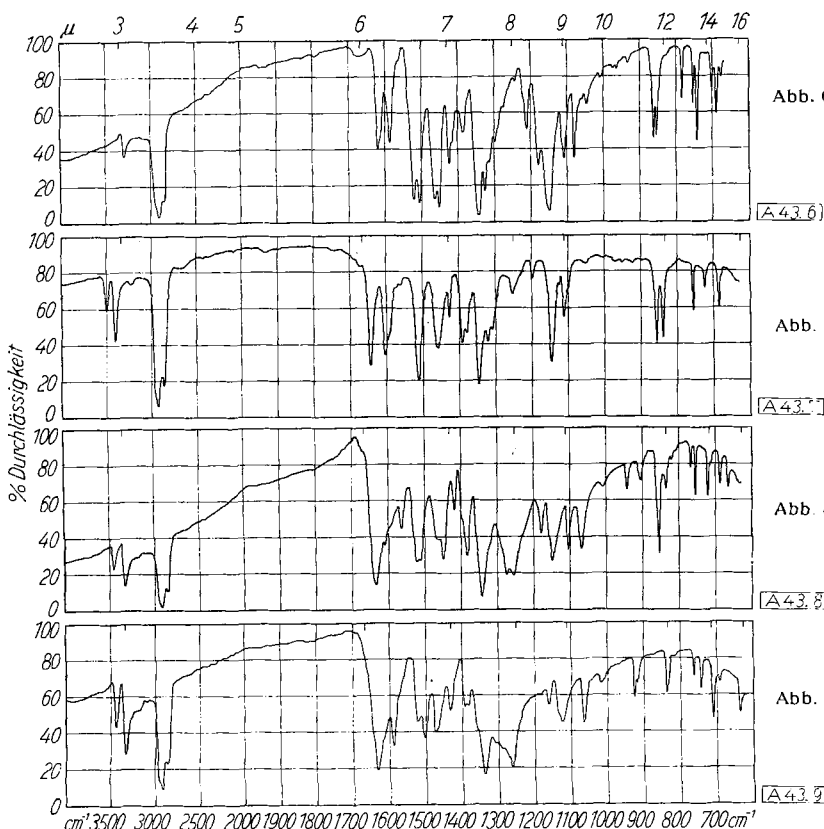


Abb. 6. Infrarotspektrum von 4-Nitrobenzol-1-diazo-(2-nitrophenyl)-amin

Abb. 7. Infrarotspektrum von 4'-Nitro-4-amino-azobenzol

Abb. 8. Infrarotspektrum von 3,4'-Dinitro-4-amino-azobenzol

Abb. 9. Infrarotspektrum von 2,4-Dinitranilin

Daß es sich beim Farbstoff von O. Neunhoeffer und W. Ruske um die Diazoamino-Verbindung handelt, ergibt sich auch aus dem Vergleich der IR-Spektren<sup>15)</sup>. In der Tat besitzt diese Verbindung bei 3290 K nur eine einfache Bande, während 4'-Nitro-4-amino-azobenzol, 3,4'-Dinitro-4-amino-azobenzol und 2,4-Dinitroanilin, wie vorauszusehen war, Doppelbanden aufweisen. Überhaupt gleichen sich die IR-Spektren von 4'-Nitro-4-amino-azobenzol und 3,4'-Dinitro-4-amino-azobenzol eher. Beide besitzen bei ca. 1640 K, 1255 K und 720 K charakteristische Banden, die bei der Diazoamino-Verbindung fehlen oder verschoben sind. Charakteristisch sind sodann im 2,4-Dinitroanilin und im 3,4'-Dinitro-4-amino-azobenzol vorhandene Banden bei 1068 K und bei 835 K, welche bei

<sup>15)</sup> Die in dieser Arbeit wiedergegebenen IR-Spektren wurden auf dem Apparat Perkin-Elmer Modell 21 aufgenommen. Verwendet wurden Nujolpasten.

4'-Nitro-4-amino-azobenzol, bei der Diazoamino-Verbindung aber auch beim o-Nitranilin fehlen. Die eine dieser Banden hängt vielleicht mit dem freien Wasserstoff-Atom zusammen, das die m-Substitution charakterisiert und welche normalerweise bei 860-900 K auftritt.

#### 6. 1,1-Dicyano-2-(4'-phenylamino-3'-nitro)phenyl-äthylen

(Die Versuchsbeschreibung wurde dankenswerterweise von Dr. Bruno J. R. Nicolaus zur Verfügung gestellt): 20 g 4-Chlor-3-nitrobenzaldehyd-(1), 8 g Malonsäuredinitril, 100 g Äthanol und 0,5 g Dimethylamin werden zusammen 30 min zum Kochen unter Rückfluß erhitzt. Hierauf gibt man zur Reaktionslösung 12 g Anilin, 50 g Äthanol und 9 g Natriumbicarbonat und läßt weitere 16 h sieden. Hierauf wird der Ansatz auf  $5^{\circ}\text{C}$  abgekühlt, filtriert, das Nutschgut zuerst mit wenig Äthanol, dann mit Wasser gewaschen. Der Farbstoff wird hierauf im Vakuum getrocknet; Fp =  $226^{\circ}\text{C}$ .

Abb. 6

#### 7. 2,4-Dinitro-4'-hydroxyäthoxydiphenylamin

Dieser Farbstoff wird erhalten durch 8-stündiges Kochen unter Rückfluß von 10 g 2,4-Dinitro-1-chlorbenzol, 8 g 1-Amino-4-hydroxy-äthoxybenzol, 5 g Natriumbicarbonat und 100 g Wasser. Nach dem Erkalten wird die wässrige Phase abgossen und der Rückstand mit 50 g Äthanol und 200 g Wasser angerührt. Der Farbstoff wird nun filtriert und aus 350 g Äthanol unter Zusatz von wenig Blutkohle umkristallisiert: braune Blättchen, Fp = 129 bis  $131^{\circ}\text{C}$ .

Abb. 7

#### 8. 2,4-Dinitro-1,5-di(hydroxy-äthoxy-phenylamino)-benzol

(Die Versuchsbeschreibung wurde dankenswerterweise von Dr. Otto Senn zur Verfügung gestellt): 9,5 g 1,3-Dichlor-4,6-dinitrobenzol, 13 g 1-Amino-4-hydroxy-äthoxybenzol, 120 g Äthanol und 20 g Natriumbicarbonat werden über Nacht unter Rühren und Rückfluß gekocht. Nach dem Erkalten wird der auskristallisierte Farbstoff filtriert, zuerst mit Äthanol und dann mit Wasser gewaschen. Man erhält 18 g 2,4-Dinitro-1,5-di(hydroxy-äthoxy-phenylamino)-benzol vom Fp =  $210-213^{\circ}\text{C}$ . Nach dem Umkristallisieren aus Eisessig schmilzt das Produkt bei  $215^{\circ}\text{C}$ .

Abb. 8

Abb. 9

#### 9. 2-Nitro-4'-phenyl-1,1'-diphenylamin

15,7 g 1-Chlor-2-nitrobenzol, 43 g p-Aminodiphenyl und 8,2 g Natriumacetat werden in einem Sulfierkolben von 100 cm<sup>3</sup> Inhalt 4 h bei  $200^{\circ}\text{C}$  zerührt. Hierauf wird die Schmelze erkalten gelassen, mit 70 g Benzol verdünnt und von ungelöstem Natriumacetat und Natriumchlorid abfiltriert. Das Filtrat wird in 1000 g 5-proz. Salzsäure eingefügt, wobei das nicht umgesetzte p-Amino-diphenyl in Lösung geht. Man setzt weitere 300 g Benzol hinzu, wobei der Farbstoff in die benzolische Phase geht und mit dieser abgetrennt werden kann. Sie wird mit Wasser säurefrei gewaschen und anschließend zur Trockene verdampft. Als Rückstand verbleibt ein etwas harziges, dunkelgelbes Produkt, welches aus Methanol unter Zusatz von wenig Blutkohle umkristallisiert werden kann. Der in orangen Nadeln erhaltene Farbstoff schmilzt rein bei  $110-112^{\circ}\text{C}$ .

Dr. U. Gugerli und Dr. M. Kohler möchte ich für die Aufnahme der Spektren recht herzlich danken. Die Mikroanalysen vieler genannter Substanzen stammen aus dem mikroanalytischen Labor von Dr. W. Schöninger in der Sandoz A.G.

Eingegangen am 23. März 1960 [A 43]