

14. Armin Fischer und F. Schaar-Rosenberg: Ueber Beizenfarbstoffe aus 5-Amidosalicylsäure.

[Mittheilung aus dem Laboratorium für Farbenchemie und Färbereitechnik der Technischen Hochschule zu Dresden.]

(Eingegangen am 12. December.)

Unter den gegenwärtig technisch angewendeten, meist der Azoreihe angehörenden Salicylsäurefarbstoffen zeichnet sich das Diamant-schwarz durch besondere Echtheit seiner Färbungen aus. Einen wesentlichen Bestandtheil seines Moleküls bildet die 5-Amidosalicylsäure.

Von dem Wunsche geleitet, diese leicht darstellbare Säure zur Gewinnung neuer Beizenfarbstoffe zu verwerthen, haben wir auf Veranlassung von Prof. Möhlau die folgende Untersuchung ausgeführt.

Darstellung der 5-Amidosalicylsäure.

Die 5-Amidosalicylsäure ist bisher durch Reduction der entsprechenden Nitrosäure mit Zinn und Salzsäure¹⁾, bezw. Zinn und Eisessig²⁾, oder durch Elektrolyse einer Lösung von *m*-Nitrobenzoesäure in Vitriolöl³⁾ gewonnen worden. E. Castellaneta hat im hiesigen Laboratorium beobachtet, dass sie in guter Ausbeute aus Salicylsäure selbst entsteht, indem man diese in Benzolazosalicylsäure verwandelt und den Azokörper reducirend spaltet.

Folgendes Verfahren hat sich bewährt.

Das Lösungsgemisch von 500 g salzsaurem Anilin, 600 g Salzsäure (spec. Gew. 1.19) und 3000 g Eis, welches die Temperatur — 20° zeigt, wird allmählich mit der Lösung von 290 g Natriumnitrit in 1 L Wasser vereinigt. Die Diazoniumchloridlösung lässt man nach weiteren 15 Minuten, ebenfalls unter Rühren, in die Lösung von 533 g Salicylsäure und 2200 g krystallisirter Soda in 10 L Wasser einlaufen. Das sich krystallinisch ausscheidende, gelbe Natriumsalz der Azosäure wird abfiltrirt, mit wenig Wasser ausgewaschen, darauf mit Wasser zu einem Brei angerührt und in die vorgewärmte Lösung von 1720 g Zinnchlorür in 3500 g Salzsäure (spec. Gewicht 1.19) eingetragen. Die entfärbte, fast klare Flüssigkeit wird heiss filtrirt und das Filtrat mit dem gleichen Volumen concentrirter Salzsäure versetzt. Es scheidet sich eine farblose Krystallmasse, bestehend aus einem Gemenge von salzsaurer Amidosalicylsäure und salzsaurem Anilin, aus, die von der noch warmen Lösung durch Filtration getrennt und mit

¹⁾ Beilstein, Ann. d. Chem. 130, 243.

²⁾ Hübner, Ann. d. Chem. 195, 18.

³⁾ Gattermann, diese Berichte 26, 1850.

verdünnter Salzsäure (1:1) ausgewaschen wird. Sie wird in der Hitze in 5 L Wasser aufgenommen, und nunmehr fast reine, nur Spuren von Zinn noch enthaltende, salzsaure Amidosalicylsäure durch Zumischen des gleichen Volumens concentrirter Salzsäure in weissen Krystallen abgeschieden. Die Ausbeute beträgt 500 g oder 69 pCt. der theoretischen. Vollkommen zinnfrei wird das Product durch Behandeln mit Schwefelwasserstoff erhalten.

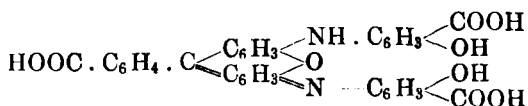
Beizenfärbender Rhodaminfarbstoff.

(Bearbeitet von A. Fischer.)

Die Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning haben ein principiell neues Verfahren zur Darstellung von Farbstoffen der Rhodaminreihe kennen gelehrt, welches in der Einwirkung von Fluoresceïnchlorid auf die Salze secundärer aliphatischer Amine und von Di-, Tetrachlor-, Tetrabrom- und Sulfo-Fluoresceïnchlorid auf primäre und secundäre aromatische Amine der verschiedensten Art besteht¹⁾.

Beizenfärbende Rhodaminfarbstoffe hat die Badische Anilin- und Soda-Fabrik in der Weise erhalten, dass sie die Rhodamine der Phalsäure- und Bernsteinsäure-Reihe im Carboxylhydroxyl durch den Rest des Pyrogallols ersetzte²⁾.

Nach dem Höchster Verfahren mussten sich Beizenfarbstoffe durch Einwirkung von Fluoresceïnchloriden auf Amidocarbonsäuren gewinnen lassen; aus Fluoresceïnchlorid und 5-Amidosalicylsäure speciell war die Bildung eines Farbstoffes von der Constitution



zu erwarten.

Nachdem sich herausgestellt hatte, dass die Vereinigung der genannten Körper in Gegenwart eines Lösungsmittels nicht, wohl aber beim Zusammenschmelzen erfolgt, sind wir bei folgendem Verfahren stehen geblieben.

Ein fein pulverisirtes Gemisch von 75 g (2 Mol.) salzsaurer Amidosalicylsäure und 75 g (1 Mol.) Fluoresceïnchlorid wurde im Oelbade zunächst auf 245° erhitzt, bei welcher Temperatur die Einwirkung beginnt. Das Gemisch färbt sich bläulich und es entwickeln sich reichlich Salzsäuredämpfe. Nach etwa einer Stunde wurde die Temperatur allmählich bis auf 280° gesteigert. Die Masse wird blauschwarz, backt zusammen und schmilzt endlich. Im letzten Theil der Reaction, die im Ganzen zwei Stunden dauert, tritt als Spaltungs-

¹⁾ D. R.-P. No. 48367, 49057, 53300, 63844, 81056, 84773, 85885.

²⁾ D. R.-P. No. 87174.

product der Amidosalicylsäure noch *p*-Amidophenol auf. Die Schmelze wurde nach dem Erkalten gepulvert. Sie besteht im Wesentlichen aus einem Gemenge des gesuchten und des durch Abspaltung von Kohlensäure aus ihm resultirenden Farbstoffes. Zur Trennung beider wurde das Pulver mit einer wässrigen Lösung von 50 g Natriumbicarbonat im Autoclaven mehrere Stunden auf 150° erhitzt, wobei die gesuchte Farbstoffsäure als Natriumsalz in Lösung geht. Das noch warme Filtrat schied auf Zugabe von Salzsäure die Farbsäure in violettblauen, voluminösen Flocken aus. Das gebildete Chlornatrium liess sich durch Auslaugen des Niederschlages mit heissem Wasser nicht vollständig entfernen. Er wurde daher scharf getrocknet, zerrieben und mit absolutem Alkohol extrahirt. Aus der concentrirten Lösung wurde die Farbsäure durch Wasser wiederum gefällt, oftmals mit heissem Wasser gewaschen und bei 105° getrocknet. Sie war nun aschefrei. Die Ausbeute betrug 110 g Rohschmelze und 40 g reine Farbsäure.

$C_{34}H_{23}N_2O_9$. Ber. C 67.77, H 3.65, N 4.65.
Gef. » 67.95, 67.78, » 3.99, 4.05, » 4.60.

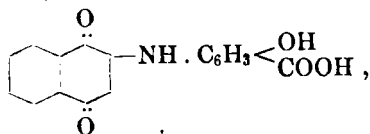
Die Verbindung stellt ein blauvioletttes Pulver dar, unlöslich in kaltem, sehr wenig löslich mit rothvioletter Farbe in heissem Wasser. Sie ist unlöslich in Aether, Benzol, Essigester und Aceton, leicht löslich in Alkohol und Eisessig, krystallisirt aus diesen Lösungsmitteln aber nicht. Die Lösungen in Alkalicarbonat, Ammoniak und Alkalilauge sind roth- bis blau-violett und zeigen grüne Fluorescenz. Die Lösung in concentrirter Schwefelsäure ist braunroth. Der Farbstoff färbt Wolle im sauren Bade violett, eisengebeizte Wolle roth-violett, mit Thonerde und mit Chromoxyd gebeizte Wolle blauviolett.

Beizenfärbender α -Naphtochinonfarbstoff.

(Bearbeitet von F. Schaar-Rosenberg.)

Die Parachinone, Benzochinon und seine Homologen, sowie α -Naphtochinon bilden die Chromogene von Farbstoffen, welche durch Einführung von Hydroxylgruppen zu Stande kommen (Naphtazarin).

Wie die Chinone überhaupt, so vereinigt sich bekanntlich auch α -Naphtochinon mit primären und secundären aromatischen Aminen zu Anilidochinonen. Es liess sich daher erwarten, dass die Einwirkung von 5-Amidosalicylsäure zur Bildung der α -Naphtochinon-amidosalicylsäure,



führen werde, welche die salzbildenden Gruppen im Benzolrest enthält.

In die heisse Lösung von 1.89 g (1 Mol.) salzsaurer Amidosalicylsäure in Alkohol von 95 pCt. wurden 3.16 g (2 Mol.) α -Naphtochinon eingetragen. Beim Erhitzen auf dem Wasserbade nahm die Flüssigkeit allmählich eine tief dunkelrothe Färbung an. Es wurde so lange fortgesetzt, bis die Farbstoffbildung nicht mehr zunahm, d. h. bis die Tiefe der blauvioletten Fällung auf Zugabe von Wasser zu einer Probe der Lösung ihr Maximum erreicht hatte, was nach einer Stunde der Fall war. Die dunkelrothe Flüssigkeit wurde nun filtrirt und abgekühlt. Der abgeschiedene, blauviolette, krystallinische Niederschlag wurde getrocknet und mit Alkohol ausgekocht. Der kleinere Theil ging in Lösung, der grössere blieb als rothfarbige Krystallmasse auf dem Filter zurück. Sie wurde aus Eisessig umkrystallisirt und bildete dann gelbrothe, atlasglänzende Nadeln. Die Ausbeute betrug 0.5 g.

$C_{17}H_{11}NO_5$. Ber. C 66.02, H 3.56, N 4.53.

Gef. » 66.01, 65.87, » 3.55, 3.81, » 4.09.

Die α -Naphtochinonamidosalicylsäure ist in Wasser und Aether unlöslich, in Alkohol und Essigester schwer löslich, in heissem Eisessig leicht löslich. Concentrirte Schwefelsäure löst sie mit fuchsinrother Farbe, Ammoniak und Natriumcarbonat mit bordeauxrother, Natronlauge mit blauer Farbe. Chromgebeizte Wolle färbt sie rothviolet. Sie erweicht bei 265° und schmilzt unter Kohlensäureentwicklung bei 278° .

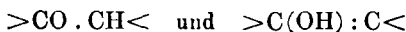
15. Paul Rabe: Ueber drei Fälle von Desmotropie¹⁾.

(Vorläufige Mittheilung.)

[Aus dem chemischen Institut der Universität Jena.]

(Eingegangen am 10. Januar.)

In den letzten Jahren sind einige Desmotropiefälle bekannt geworden. Die nähere Untersuchung dieser Fälle, namentlich das Studium der isomeren Paare²⁾ vom Typus



hat gezeigt, dass mannigfaltige Abstufungen in der relativen Beständigkeit der desmotrop-isomeren Verbindungen bestehen. Man darf hoffen, dass der Vergleich zahlreicher Beispiele von Desmotropie die vollkommene Aufklärung des Tautomerieproblems bringen wird. Aus

¹⁾ Ueber die Definition der Begriffe Desmotropie und Tautomerie siehe L. Knorr, Ann. d. Chem. 303, 133.

²⁾ L. Claisen, Ann. d. Chem. 291, 25 und 111; W. Wislicenus, Ann. d. Chem. 291, 147; L. Knorr, Ann. d. Chem. 293, 86 und diese Berichte 30, 2387; L. Knorr und Caspari, Ann. d. Chem. 303, 133.