

# 121. W. König und K. Köhler: Aromatische Acylamine als Azokomponenten.

[Vorläufige Mitteilung aus dem Laboratorium für Farbenchemie und Färbereitechnik der Techn. Hochschule Dresden.]

(Eingegangen am 19. Februar 1921.)

In den Mechanismus der Kupplung von Diazoverbindungen sind bekanntlich während der letzten Jahre durch Dimroths, Auwers', Karrers und vor allem K. H. Meyers Untersuchungen<sup>1)</sup> — dem letztgenannten Forscher verdanken wir ja die überraschende Kenntnis von der Kupplungsfähigkeit der Enoläther und gewisser konjugierter Kohlenwasserstoffe — tiefere Einblicke getan worden, ohne daß indessen zurzeit, wie K. H. Meyer selbst meint, bereits eine einheitliche Auffassung jener theoretisch und praktisch so wichtigen Reaktion möglich wäre. Nun ist zwar die eben geäußerte Ansicht anfechtbar, denn die Arbeiten Karrers weisen schon heute den Weg zu einer solchen einheitlichen Auffassung, der unseres Erachtens auf eine systematische Verfolgung Wernerscher Ideen hinausläuft; immerhin schien es uns angebracht, vorerst noch weiteres experimentelles Material zur Frage des Kupplungsvorganges beizubringen.

Als Ausgangspunkt für unsere dahin zielenden Untersuchungen haben wir die unseres Wissens in der Literatur kaum beachtete, von Witt<sup>2)</sup> schon vor ca. 25 Jahren konstatierte Tatsache gewählt, daß die  $\alpha$ -Naphthylamide der Benzol-sulfonsäuren in alkalischer Lösung mit Benzoldiazoniumsalzen zu kuppeln vermögen, daß sie sich also wie Phenole verhalten. Diese wichtige Beobachtung konnten wir zunächst erhärten durch Darstellung der sich noch leichter bildenden Azofarbstoffe aus den *p*-Toluol-sulfonsäure- $\alpha$ - und  $\beta$ -naphthylamiden und diazotiertem *p*-Nitranilin, deren Analogie mit den entsprechenden Naphthol-Derivaten u. a. durch die parallel laufenden, auf Herstellung *meri*-chinoider Zustände beruhenden Anhalochromie-Erscheinungen<sup>3)</sup> dargetan wird, die in der folgenden kleinen Tabelle zusammengestellt sind:

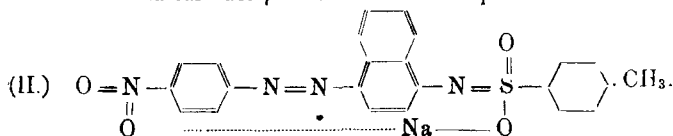
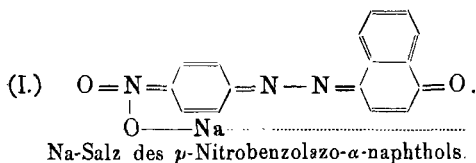
<sup>1)</sup> Auwers, B. 41, 4304 [1908]; 47, 1275 [1914]; 48, 1716 [1915]; Dimroth, B. 40, 2404, 4460 [1907]; 41, 4012 [1908]; 50, 1534 [1917]; Karrer, B. 48, 1398 [1915]; K. H. Meyer, A. 380, 212 [1911]; B. 44, 2718 [1911]; 45, 2843 [1912]; A. 398, 49 [1913]; B. 47, 1741 [1914]; 52, 1468 [1919].  
<sup>2)</sup> B. 27, 2370 [1894].

<sup>3)</sup> Unter »Anhalochromie« wird, in Analogie zu der bisher meist allein als Halochromie bezeichneten »Kathalochromie«, bei der ein Kation den Farbträger bildet, diejenige Farbvertiefung verstanden, die im Gefolge der Salzbildung einer Pseudosäure mit Metallhydroxyden auftritt, bei der sich also ein Anion in dem durch veränderte Bindungsverhältnisse gekennzeich-

Farbstoff aus diazotiertem *p*-Nitranilin

+	$\alpha$ -Naphthol	$\alpha$ -Naphthylamid der <i>p</i> -Toluolsulfonsäure	$\beta$ -Naphthol	$\beta$ -Naphthylamid der <i>p</i> -Toluolsulfonsäure
Farbe der alkoholischen Lösung	gelb	gelb	orange	gelb
Anhalochromie (Farbvertiefung d. alkohol. Lsg. bei Zugabe von konz. NaOH)	blau	violett	violett	kirschrot

Hieraus ergibt sich, daß die Arylamidogruppe kein ganz so starkes Auxochrom darstellt, wie die Hydroxylgruppe, und daß beispielsweise die anhalochromen Salze der  $\alpha$ -Naphthylderivate — in Anlehnung an die von Hantzsch<sup>1)</sup> entwickelten Anschauungen — durch die Konjugationsformeln (I.) und (II.) versinnbildlicht werden können.



Formel (I.) repräsentiert einen ausgeprägteren *meri*-chinoiden Zustand als Formel (II.) und wird somit der tieferen Färbung des Naph-

neten »Chromozustand« befindet. Diese Unterteilung des gegenüber der ursprünglichen Baeyerschen Fassung schon etwas erweiterten Begriffs der Halochromie ist zum ersten Male in der 1913 von der Dresdener Techn. Hochschule angenommenen, auf meine Anregung und unter meiner Leitung ausgeführten Dr.-Ing.-Dissertation von W. v. Ismailsky »Halochromie vom Standpunkte des elektronischen Konkurrenzprinzips, mit experimentellen Beiträgen über die Farbwirkung der Azomethingruppe in cyclo- und streptostatischer Bindung« dargelegt worden. Der Verfasser, mit dem ich seit Beginn des Weltkrieges außer Fühlung bin, hat während desselben einen wesentlichen Teil seiner Dissertation, deren einzige Niederschrift ihm zwecks Drucklegung ausgehändigt worden war, im *Z.* 47, 63, 1626 [1915]; *C.* 1916, I 704, II 251, veröffentlicht, ohne, wie es scheint, meines Anteils daran irgendwie Erwähnung zu tun.

W. König.

<sup>1)</sup> B. 52, 493 [1919].

thol-Derivates gerecht. Ganz ähnlich liegen die Verhältnisse bei den  $\beta$ -Verbindungen.

Um festzustellen, ob bei der Entstehung der Farbstoffe die Naphthyl-sulfamide — wie zu vermuten war — nur in der tautomeren »Sulfenol-Form«,  $C_{10}H_7.N:S(O)(OH).C_6H_4.CH_3$ , reagierten, wurde sowohl das Methyl- $\alpha$ - wie das Methyl- $\beta$ -naphthylamid der *p*-Toluol-sulfonsäure unter verschiedenen Bedingungen zu kuppeln gesucht. Der Erfolg war gänzlich negativ, und so ist auch in diesem Falle wieder die wohl heute allgemein geteilte Ansicht bestätigt worden, daß nur die enoloiden, nicht aber die ketoiden Formen tautomerer Verbindungen kupplungsfähig sind.

Da bekanntlich Carbonsäure-amide ebenfalls seit langer Zeit zu den tautomeren Substanzen gezählt werden, lag der Gedanke nahe, unter Berücksichtigung der K. H. Meyerschen und Auwersschen Erfahrungen bei den Phenol-äthern, sowie der oben geschilderten Wittschen Beobachtungen an Sulfamiden zu versuchen, ob nicht auch gewisse Acylamine unter Umständen Diazokupplung eingehen könnten. Die Aussicht auf einen Erfolg war allerdings von vornherein äußerst gering, da es seit den ersten Anfängen der Azofarben-Chemie bis jetzt immer als Dogma gegolten hatte, daß die Acetylierung (Benzoylierung usw.) aromatischer Amine, deren Kupplungsfähigkeit vollständig aufhebe. Dieser Ansicht ist erst neuerdings von Karrer<sup>1)</sup>, sowie von Möhlau und Bucherer<sup>2)</sup> Ausdruck verliehen worden; indirekt gestützt erschien sie auch durch K. H. Meyers Bemerkung<sup>3)</sup>, daß acetylierte Phenole, im Gegensatz zu den alkylierten, indifferent gegen Diazoverbindungen wären. Auf Grund unserer Versuche muß nun jenes Dogma von der Kupplungsunfähigkeit der Acylamine gerade so aufgegeben werden, wie im Jahre 1913 das von der Indifferenz der Phenol-äther fallen gelassen werden mußte, nachdem wir bisher an zwei Beispielen, nämlich am *N*-Acetyl- und am -Benzoyl- $\alpha$ -naphthylamin, haben feststellen können, daß diese Amide mit diazotiertem *p*-Nitranilin in essigsaurer Lösung bei 0° die normalen Kupplungsprodukte: das *N*-Acetyl- bzw. das -Benzoyl-*p*-nitrobenzolazo- $\alpha$ -naphthylamin (Formel III.) liefern.

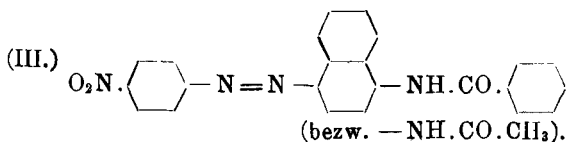
Auf die geringe Geschwindigkeit, mit welcher die Umsetzung verläuft, ist es wohl zurückzuführen, daß diese einfache Beobachtung anscheinend noch von niemand gemacht worden ist, denn erst inner-

<sup>1)</sup> B. 48, 1402 [1915].

<sup>2)</sup> Möhlau-Bucherer, Farbenchemisches Praktikum, 1920, S. 93; vergl. auch Witt, l. c. 2370.

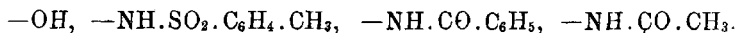
<sup>3)</sup> B. 47, 1742 [1914].

halb 5 Tagen gelang es uns, in verschiedenen Portionen eine Gesamtausbeute von etwa 20 % an Azokörper bei Verwendung der Acetylverbindung zu erhalten, während das Benzoylderivat noch schwieriger kuppelte.

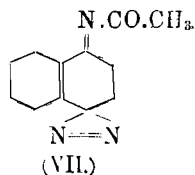
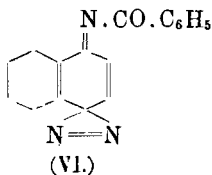
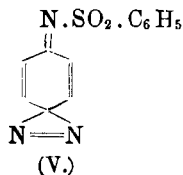
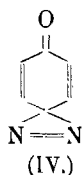


Daß die Reaktionsprodukte tatsächlich die durch Formel (III.) wiedergegebene Konstitution besitzen, wurde nicht nur durch stimmende Analysen, sondern auch durch die Synthese des Acetylderivates aus *p*-Nitrobenzolazo- $\alpha$ -naphthylamin und Acetylchlorid bei Gegenwart von Pyridin bewiesen. Die so erhaltenen Substanzen waren nach Schmelzpunkt und Anhalochromie (rubinrote Färbung in alkoholischer Natronlauge) vollkommen identisch. Eine ganz ähnliche Anhalochromie zeigte auch das bei der Kupplung erhaltene Benzoylderivat, nur war bei diesem der Farbton rotviolett, also vertieft gegenüber dem der Acetylverbindung.

Nach diesen Befunden lassen sich die in den verschiedenen Farbstoffen vorhandenen Auxochrome nach ihrer abnehmenden Stärke folgendermaßen ordnen:



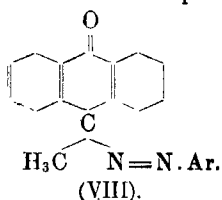
An die Oxy-azofarbstoffe schließt sich somit eine Stufenleiter von analog gebauten Acylamino-azofarbstoffen an, die ihrerseits den Übergang zu den Amino-azoverbindungen vermitteln. Dieser Reihe parallel läuft in gewissem Sinne eine andere, die mit den sogenannten Chinon-diaziden (den Anhydriden der *o*- und *p*-Diazo-phenole) beginnt und systematisch weiter zu verschiedenen Acylimido-chinon-diaziden führt (IV.—VII.).



Da man diese von Wolff, Hantzsch, sowie von Morgan bezw. Dimroth<sup>1)</sup> studierten Verbindungen auch als Produkte einer intramolekularen Kupplung der entsprechenden um die Elemente des Wassers reicheren *syn*-Diazohydrate auffassen kann — gerade so wie

<sup>1)</sup> Wolff, A. 312, 126; Hantzsch, B. 35, 888 [1902]; Morgan, Soc. 87, 81 [1905]; 91, 1311 [1907]; Dimroth, B. 50, 1539 [1917].

sich der Azokörper (VIII.) vom *p*-Methyl-anthranol nach K. H. Meyers



Anschauungen<sup>1)</sup> durch intermolekulare Addition ableiten läßt, — so liegen streng genommen in den Verbindungen vom Typus VI. und VII. bereits Kupplungsprodukte von Acylaminen vor, und die oben mitgeteilten Tatsachen verlieren dadurch etwas von ihrem überraschenden Charakter.

Was schließlich die Frage anbelangt, in welcher Form die acylierten Amine bei der Kupplung reagieren, so kann sie zurzeit noch nicht exakt beantwortet werden. Im Hinblick auf die analogen Verhältnisse bei den Aryl-sulfamiden wird man jedoch auch bei ihnen mit großer Wahrscheinlichkeit annehmen können, daß die Enolform  $C_{10}H_7.N:C(OH).R$  die Kupplung vermittelt.

Das durch die vorstehenden Beobachtungen erschlossene Gebiet bedarf natürlich noch eingehender Durcharbeitung, insbesondere nach den durch die Auwerschen und Meyerschen Untersuchungen vorgezeichneten Richtungen hin. In der Hoffnung, bald mehr darüber mitteilen und zugleich jene oben angedeutete einheitliche Auffassung des Kupplungsvorganges dartun zu können, möchten wir die Fachgenossen bitten, uns das Gebiet einstweilen zur Bearbeitung zu überlassen.

### Versuche.

#### 4-[4'-Nitro-benzolazo]-1-[*p*-toluolsulfonyl-amido]-naphthalin (Natriumsalz vergl. II.).

Der Farbstoff wird als dunkelbraunroter, auf Zusatz von Essigsäure sich orange färbender, in Alkohol schwer löslicher, aus Eisessig in ziegelroten kleinen Nadelchen vom Schmp. 210° krystallisierender Niederschlag in guter Ausbeute erhalten, wenn man durch Acetat abgestumpftes *p*-Nitro-benzoldiazoniumchlorid zu einer Auflösung der äquivalenten Menge  $\alpha$ -Naphthyl-*p*-toluolsulfamid in etwas mehr als der berechneten Menge *n*-Kalilauge hinzuffließen läßt.

0.1021 g Sbst.: 11.1 ccm N (22°, 759 mm).

$C_{28}H_{18}O_4N_4S$ . Ber. N 12.55. Gef. N 12.57.

#### 1-[4'-Nitro-benzolazo]-2-[*p*-toluolsulfonyl-amido]-naphthalin.

Analog dem  $\alpha$ -Derivat gewonnen, bildet die Substanz lange, ziegelrote Nadeln vom Schmp. 204°, die in Alkohol ziemlich schwer mit gelber Farbe löslich sind.

<sup>1)</sup> B. 47, 1751 [1914].

0.1278 g Sbst : 13.8 ccm N (18°, 760 mm).

$C_{23}H_{18}O_4N_4S$ . Ber. N 12.55. Gef. N 12.59.

#### 1-[*p*-Toluolsulfonyl-methyl-amino]-naphthalin.

Die Verbindung entsteht — gleich dem isomeren, bereits bekannten **Derivat des  $\beta$ -Naphthylamins** — in ca. 80-proz. Ausbeute, wenn man *p*-Toluolsulfonyl- $\alpha$ -naphthylamin in etwas mehr als der äquivalenten Menge Ätzkalilauge auflöst, mit der berechneten Menge Dimethylsulfat schüttelt und schließlich noch kurze Zeit am Rückflußkühler zum Sieden erhitzt. Sie fällt als feste Masse aus und bildet, aus Alkohol umkrystallisiert, perlmutterglänzende, weiße Blättchen vom Schmp. 124–125°. Gegenüber Diazoverbindungen besitzt sie keinerlei Kupplungsvermögen.

0.2904 g Sbst.: 11.3 ccm N (20°, 761 mm).

$C_{18}H_{17}O_2NS$ . Ber. N 4.50. Gef. N 4.54.

#### 4-[4'-Nitro-benzolazo]-1-[acetyl-amino]-naphthalin (III).

Zur direkten Darstellung dieses acetylierten Farbstoffes kombiniert man chemisch reines Acet- $\alpha$ -naphthalid vom Schmp. 159° in essigsaurer Lösung mit abgestumpftem *p*-Nitro-benzoldiazoniumchlorid, indem man das Gemisch ca. 1 Woche im Eisschrank bei 0° aufbewahrt. Als bei einem derartigen Ansatz 2 g Acylamin, gelöst in 50 ccm Eisessig und 10 ccm Wasser, mit 25 ccm 0.4 *n*. Diazolösung zur Reaktion gebracht wurden, schieden sich schon nach 24 Stdn. aus der rotgelb gefärbten Flüssigkeit an den Wandungen des Gefäßes braunrote krystallinische Massen aus, die abfiltriert wurden. Ihre Menge betrug 0.05 g; nach weiteren 2 Tagen wurden noch 0.5 g und nach Ablauf des 5. Tages nochmals 0.25 g, insgesamt also 0.8 g, Kondensationsprodukt erhalten, das bereits ziemlich rein war. Ein ähnlicher Ansatz mit 2 g Acet- $\alpha$ -naphthalid, 70 ccm Eisessig, 30 ccm Wasser und 26 ccm der gleichen Diazolösung lieferte nach 6-tägigem ununterbrochenem Stehen bei 0° ebenfalls 0.8 g Kupplungsprodukt. In beiden Fällen betrug sonach die Rohausbeute 21 %.

Durch Umkrystallisieren aus Eisessig konnte die Substanz ganz rein erhalten werden in Gestalt braunroter Nadelchen vom Schmp. 285–286° (unkorr.). Der in Wasser unlösliche, in Eisessig ziemlich gut, in Alkohol und Benzol sich schwer lösende Farbstoff ist charakterisiert durch die rubinrote Anilochromie, die beim Veretzen der rotgelben alkoholischen Lösung mit konz. Natronlauge auftritt und die ganz ähnlich wie bei dem entsprechenden Toluolsulfonylderivat (II.) zu deuten ist.

Ein mit dem eben beschriebenen völlig identischer Körper wurde erhalten, als *p*-Nitro-benzolazo- $\alpha$ -naphthylamin mit Essigsäureanhydrid längere Zeit erhitzt bezw. als es, in der nötigen Menge Pyridin gelöst, mit 1 Mol. Acetylchlorid versetzt wurde. Das letztere Verfahren lieferte nach dem Herauslösen des überschüssigen Pyridins durch verd. Schwefelsäure sogleich ein viel reineres Produkt in fast quantitativer Ausbeute.

0.0929 g durch Diazokupplung erhalten. Farbstoff. 0.2195 g CO<sub>2</sub>, 0.0358 g H<sub>2</sub>O. — 0.1110 g Sbst.: 16.3 ccm N (18°, 760 mm).

C<sub>18</sub>H<sub>14</sub>O<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. Ber. C 64.66, H 4.19, N 16.77.

Gef. » 64.45, » 4.31, » 16.83.

4-[4'-Nitro-benzolazo]-1-[benzoyl-amino]-naphthalin (III.).

Der Farbstoff wurde in analoger Weise wie der vorige durch Kupplung erhalten, als man 2 g *N*-Benzoyl- $\alpha$ -naphthylamin (Schmp. 156°) in 160 ccm Eisessig + 20 ccm Wasser löste und mit 20 ccm 0.4-n. *p*-Nitro-benzoldiazohydrat-Lösung versetzte. Die Umsetzung trat bei 0° viel langsamer ein, indem sich erst nach 5 Tagen der Farbstoff auszuschcheiden begann. Nach 8 Tagen wurden 0.2 g Rohprodukt erhalten, das durch Umkrystallisieren aus Eisessig braunrote Nadelchen vom Schmp. 214—215° lieferte. Der sich in Alkohol orange-gelb — und zwar leichter als das Acetylderivat — lösende Farbstoff gibt mit Natronlauge eine rotviolette Anhalochromie.

0.0.91 g Sbst.: 8.5 ccm N (23°, 760 mm).

C<sub>23</sub>H<sub>16</sub>O<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. Ber. N 14.14. Gef. N 14.23.

Dresden, den 18. Februar 1921

## 122. K. v. Auwers: Über die Einwirkung von Semicarbazid auf ungesättigte Ketone.

(Eingegangen am 12. Februar 1921.)

Es ist bekannt, daß sich Semicarbazid ähnlich wie Hydroxylamin an ungesättigte Verbindungen anlagern kann, doch schien nach früheren Beobachtungen der Geltungsbereich dieser Reaktion beim Semicarbazid weit beschränkter zu sein. Denn Rupe<sup>1)</sup>, der sich am eingehendsten mit dieser Frage beschäftigt hat, kam auf Grund systematischer Untersuchungen, die durch die Erfahrungen anderer Forscher bestätigt zu werden schienen, zu der Ansicht, daß unter den ungesättigten Ketonen nur die der Fettreihe neben Semicarbazonen auch

<sup>1)</sup> Rupe und Schlochoff, B. 36, 4377 [1903]; Rupe und Hinterlach, B. 40, 4764 [1907]; Rupe und Keßler, B. 42, 4503, 4715 [1909].