

5. Darstellung von p-Diäthylaminoäthyl-aminophenyl-cyclohexyl-essigsäure-methylester (IV).

25 g p-Aminophenyl-cyclohexyl-essigsäure-methylester und 30 g Chloräthyl-diäthylamin wurden in 100 cm³ Toluol während 4 Stunden unter Rückflusskühlung zum Sieden erhitzt. Nach dem Erkalten wurde mit Wasser, verdünnter Salzsäure und Äther geschüttelt, die saure wässrige Lösung alkalisch gestellt, ausgeäthert, die ätherische Lösung über Pottasche getrocknet, eingedampft und das zurückgebliebene Öl im Hochvakuum destilliert. Der so erhaltene p-D-äthylaminoäthyl-aminophenyl-cyclohexyl-essigsäure-methylester bildet ein Öl, das unter 0,2 mm Quecksilbersäule bei 110—116° destilliert. Es bildet ein wasserlösliches Monohydrochlorid.

5,926; 6,581 mg Subst. gaben 15,79; 17,55 mg CO₂ und 5,33; 5,86 mg H₂O

C ₂₁ H ₃₄ O ₂ N ₂	Ber. C 72,76	H 9,89%
	Gef. „ 72,67; 72,71	„ 10,07; 9,96%

Die Analysen wurden unter der Leitung von Herrn Dr. *Gysel* in unserer analytischen Abteilung ausgeführt.

Wissenschaftliche Laboratorien der Gesellschaft
für Chemische Industrie in Basel,
Pharmazeutische Abteilung.

VI. Über Neocotonfarbstoffe, eine neue Klasse von Farbstoffderivaten

von Ch. Gränacher, H. Brüngger und F. Ackermann.

(14. X. 41.)

Von den verschiedenen Verfahren zur Herstellung echter, insbesondere waschechter Färbungen und Drucke mittels Azofarbstoffen haben diejenigen, die darin bestehen, dass auf der Textilfaser die Farbstoffe als unlösliche, festhaftende Pigmente erzeugt werden, in neuerer Zeit eine ungeahnte Bedeutung erlangt.

Die ursprüngliche Erzeugung solcher Färbungen, die bekanntlich durch Einwirkung der leicht zersetzlichen, unter Eiskühlung hergestellten Diazoverbindungen auf mit β -Naphthol präparierten und getrockneten Textilfasern durchgeführt wurde, hat für die so auf der Faser erzeugten Azopigmente die Bezeichnung „Eisfarben“ geprägt.

Prinzipielle Fortschritte, die die heutige grosse Verbreitung der Eisfarben, insbesondere im Zeugdruck, begründet haben, sind einerseits durch die Vereinfachung des Prozesses zur Herstellung derartiger Färbungen bedingt worden, indem die Farbstoff-Fabriken Diazosalze, d. h. stabilisierte Diazoverbindungen in den Handel brachten, die dem Färber die etwas heikle Herstellung der Diazoverbindungen abgenommen haben.

Anderseits hat die in der Folge von der *Chem. Fabrik Griesheim Elektron* gemachte Erkenntnis, dass die 2,3-Oxynaphtoesäure-arylide und ähnlich aufgebaute Verbindungen in hervorragendem Masse befähigt sind, das β -Naphtol zur Erzeugung von Eisfarben mit wesentlich verbesserten Eigenschaften zu ersetzen, dem Verfahren einen neuen grundlegenden Impuls gegeben.

Eine weitere Vereinfachung bedeutete die Einführung der Nitramine bzw. Antidiazotate, welche die Herstellung fertiger Mischungen derselben mit Naphtolen resp. den Aryliden der 2,3-Oxynaphtoesäuren erlauben, so dass Präparate und Druckpasten hergestellt werden können, die die beiden farbstoffbildenden Komponenten vereinigt enthalten (Rapidechtfarben).

Den letzten Schritt in der Vervollkommnung der Herstellung von einheitlichen Präparaten zur Erzeugung von Azofarbstoffen auf der Faser bedeutet die von der *I. G. Farbenindustrie A. G.* eingeführte Verwendung der Diazoverbindungen in Form von löslichen Diazo-amino- und -iminoverbindungen, wie sie z. B. durch Einwirkung von Diazoverbindungen auf Amine und Imine, die in der Molekel gleichzeitig eine löslichmachende Gruppe enthalten — als Beispiel sei die Sulfo-anthranilsäure genannt — hergestellt werden können.

Diese Verbindungstypen, welche also auch Diazoverbindungen in verkappter Form enthalten, können fast unbeschränkt mit Naphtolen gemischt und unter Zuhilfenahme von Alkalien zu Druckpasten verarbeitet werden (Rapidogenfarben). Zur Herbeiführung der Farbstoffbildung — des Kupplungsprozesses — müssen die damit hergestellten Drucke einer das Alkali der Druckfarben neutralisierenden Einwirkung ausgesetzt werden, was durch eine saure Dämpfung oder bei neutraler Dämpfung durch Mitverwendung eines säureabspaltenden Mittels, oder endlich durch Verwendung geeigneter flüchtiger Basen zur Herstellung der Druckpasten, die sich beim Dämpfprozess verflüchtigen, erreicht wird, wodurch die Spaltung der Diazoamine und -Imine mit darauffolgender Kupplung erfolgt.

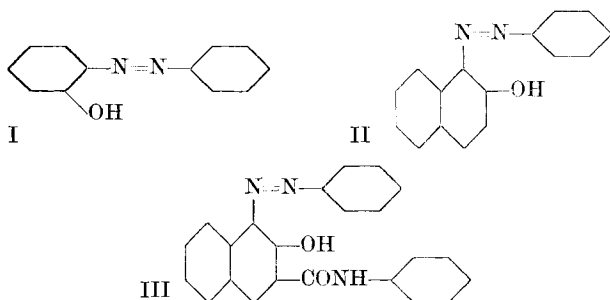
Das prinzipielle Merkmal aller bisher beschriebenen und ausgeführten Verfahren zur Herstellung von Eisfarben auf Textilfasern gründet sich somit auf den chemischen Vorgang, dass der Kupplungsprozess einer Diazoverbindung mit einem Naphtol auf der Faser vollzogen wird, d. h. es wird eine relativ komplizierte chemische Reaktion im Verlauf des Färbeprozesses durchgeführt, die zur Bildung von mancherlei Nebenprodukten oder Unregelmässigkeiten im Ausfall Veranlassung geben kann.

Wir haben uns nun schon seit längerer Zeit¹⁾ mit dem Problem beschäftigt, fertige Azopigmente ganz allgemein, und insbesondere

¹⁾ Vgl. *Ges. f. Chem. Industrie*, Erz. P. 815 575, 817 814, 810 352; C. 1937, II, 3671; 1938, I, 1009, 2065.

auch Azopigmente der 2,3-Oxynaphtoesäure-arylidreihe in applikationsfähige labile, lösliche Derivate, aus denen das Ausgangspigment auf den Textilien durch einen einfachen Prozess regeneriert werden kann, überzuführen, also gewissermassen für unlösliche Azoverbindungen ein Analogon zu den Indigosolen zu finden.

Es soll zum vorneherein hervorgehoben werden, dass das Ziel unserer Untersuchungen zur Überführung unlöslicher Azoverbindungen in labillösliche Derivate darin bestand, das Problem an den technisch in erster Linie wichtigen Verbindungen, die sich von folgenden 3 Grundtypen ableiten



zu lösen, d. h. an Azoverbindungen, die unter Annahme der azoiden Konstitution ausser einer zur Azogruppe in o-Stellung sitzenden Hydroxylgruppe keine anderen reaktionsfähigen Gruppen enthalten oder dann nur Säureamid-, resp. Säurearylidgruppen wie wir sie u. a. in den Aryliden der 2,3-Oxynaphtoesäuren vor uns haben.

Azoverbindungen vom Typus II besitzen die längst bekannte Eigenschaft, Natriumhydrogensulfit zu addieren und dabei in lösliche Additionsprodukte überzugehen, aus denen der Ausgangskörper durch Einwirkung von Alkalien wieder regeneriert werden kann.

Es sei hier auf die ausführlichen Arbeiten von *N. N. Woroshtzow*¹⁾ und *A. Th. King*²⁾ hingewiesen, die sich auch weitgehend mit der Konstitutionsfrage dieser Verbindungen beschäftigt haben.

Als wesentliches Resultat dieser Untersuchungen hat sich ergeben, dass sich nur aus den Azoverbindungen mit einer Naphtolkomponente, d. h. Azoverbindungen des α - und β -Naphtols, lösliche Hydrogensulfitadditionsprodukte darstellen lassen, während aus den rein benzoiden Verbindungstypen (I) keine Additionsprodukte gewonnen werden konnten³⁾. Lösliche Hydrogensulfitadditionsprodukte der 2,3-Oxynaphtoesäure-arylide sind ebenfalls nicht bekannt geworden.

¹⁾ J. pr. [2] **84**, 514 (1911). Ältere Literatur daselbst. Ferner C. **1916**, II. 256; **1923**, III, 615.

²⁾ Soc. **1929**, 601; **1932**, 1275.

³⁾ *Woroshtzow*, J. pr. [2] **84**, 517 (1911).

Die praktische Verwendbarkeit dieser Reaktion hat infolge der starken Einschränkung der dafür in Frage kommenden Azoverbindungen einerseits, und andererseits infolge anderweitiger ungünstiger Eigenschaften der Additionsprodukte zur Fixation von Pigmenten im Sinne der Eisfarben auf Textilien keine Bedeutung erlangt¹⁾.

In Patenten der *Imperial Chemical Industries Ltd.*²⁾ ist der Vorschlag gemacht worden, durch Synthese von lactamisierbare Gruppen enthaltenden Azofarbstoffen Produkte herzustellen, die alkalilöslich sind, und die nach dem Aufbringen auf Textilien durch eine Säureeinwirkung unlöslich werden, indem der Lactamring geschlossen wird. Derartige Produkte sind kompliziert herzustellen und liegen von unserer Problemstellung abseits, da es sich hier nicht um das Prinzip der Überführung einer wie oben erwähnten, einfachen Azoverbindungen in ein labillösliches Derivat handelt.

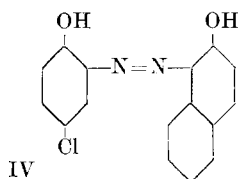
Von den verschiedenen Verfahren, die wir zur Erreichung des angegebenen Ziels eingeschlagen haben, sollen im Folgenden zwei Gruppen unserer Untersuchungen beschrieben werden, nämlich

1. Versuche zur Überführung von Azoverbindungen der oben angeführten Typen I, II und III in Salze saurer Schwefelsäure-ester und

2. Versuche zur Überführung der genannten Verbindungstypen in organische Acylderivate, die eine löslichmachende Gruppe enthalten.

1) Versuche zur Herstellung der Salze saurer Schwefelsäure-ester von o-Oxy-azoverbindungen.

In Anlehnung an die erfolgreiche Überführung der Leukoverbindungen von Küpenfarbstoffen in die Salze saurer Schwefelsäure-ester (*M. Bader*), die als „Indigosole“ in der Druckerei- und Färbereindustrie eine hervorragende Bedeutung erlangt haben, ist zweifellos auch schon von anderer Seite mit negativem Erfolg versucht worden, einfache o-Oxy-azoverbindungen in Salze saurer Schwefelsäure-ester überzuführen. Es ist zwar bekannt³⁾, dass o, o'-Dioxy-azoverbindungen des folgenden Typus



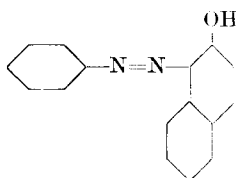
¹⁾ Über die Verwendung derartiger Produkte als Acetatseidenfarbstoffe vgl.: *B.A.S.F.*, D.R.P. 392526.

²⁾ E.P. 416 779; 415 753; Schwz. P. 173 064, Zus. Schwz. P. 177 820; Frz. P. 764 400.

³⁾ *I. G. Farbenindustrie A.G.*, D.R.P. 538108.

durch Einwirkung von Chlorsulfonsäure in Pyridinlösung sich in saure Schwefelsäure-ester überführen lassen, die als Salze beständig sind. Unsere Nacharbeitung und die durchgeführten Analysen haben jedoch ergeben, dass stets nur eine der beiden (in der azoiden Schreibweise) vorliegenden Hydroxylgruppen durch die Schwefelsäure verestert wird, so dass das Verhalten der beiden Hydroxylgruppen bezüglich der Veresterbarkeit mit Schwefelsäure zweifellos völlig verschieden ist. Der genannte Verbindungstypus besitzt eine ausgesprochen phenolische Hydroxylgruppe, die demselben schon eine gewisse Alkalilöslichkeit verleiht, und infolgedessen auch leicht veresterbar ist. Zur Erzeugung waschechter Färbungen im Sinne der Eisfarben sind derartige Pigmenttypen unbrauchbar.

Versucht man nun einen o-Monooxy-azofarbstoff, wie z. B. das Modellbeispiel (Typ II)



in einen sauren Schwefelsäure-ester überzuführen, so ist es uns durch Einwirkung von Chlorsulfonsäure in Pyridinlösung in keiner Weise gelungen, eine Veresterung zu beobachten. Ebenso konnten wir niemals die Bildung eines Schwefelsäure-esters beobachten, wenn an Stelle des obigen β -Naphtholproduktes das Kupplungsprodukt des Anilids der 2,3-Oxynaphtoesäure verwendet worden ist.

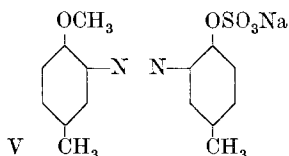
Die systematische Verfolgung der Veresterungsreaktion mit Chlorsulfonsäure an einer grösseren Anzahl von verschiedenartig konstituierten o-Monooxy-azofarbstoffen hat uns schliesslich zur Erkenntnis geführt, dass sich diesbezüglich die Benzol-o-oxy-azoverbindungen prinzipiell anders verhalten als die Derivate des β -Naphthols resp. der 2,3-Oxynaphtoesäure. Erstere lassen sich im Gegensatz zu den Letztgenannten durch Einwirkung von Chlorsulfonsäure, Chlorsulfonsäure-äthylester oder Sulfurylchlorid in tertiären Basen wie Pyridin oder Dimethylanilin relativ glatt in Salze der sauren Schwefelsäure-ester überführen¹⁾.

Aus der grossen Anzahl derartiger Verbindungen, die wir hergestellt haben, soll an Hand zweier charakteristischer Vertreter dieser Gruppe die Herstellung und die Eigenschaften derselben beschrieben werden.

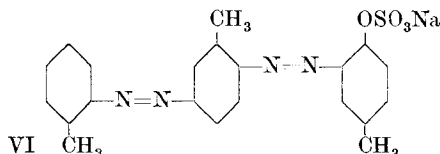
Durch Einwirkung von Pyridin-sulfotrioxyd in Pyridinlösung auf das Azopigment aus diazotiertem 1-Amino-2-methoxy-5-methylbenzol und p-Kresol gelangt man sehr leicht zum sauren Schwefel-

¹⁾ Ges. f. Chem. Industrie, Schwz.P. 190720; Frz.P. 820352.

säure-ester, welchem wir nach dem Neutralisieren mit Natriumhydroxyd folgende Konstitution zuschreiben:



und in analoger Weise gelangt man, ausgehend vom Azopigment aus diazotiertem 4'-Amino-2,3'-dimethylazobenzol und p-Kresol zum Estersalz:



Die Veresterungsfähigkeit derartig aufgebauter Pigmentsysteme mit Chlorsulfonsäure ist unabhängig von der Molekelgrösse, sie können Naphtalinkerne, Thiazolkkerne usw. enthalten; Grundbedingung für die Veresterungsfähigkeit ist jedoch, dass die o-Oxygruppe benzoid ist.

Die so erhaltenen sauren Estersalze sind bezüglich der Farbe gegenüber den Ausgangspigmenten stark aufgehellt und besitzen die typischen Eigenschaften der Salze saurer Schwefelsäure-ester von Phenolen: Sie sind gegenüber Alkalien recht beständig, jedoch ausserordentlich empfindlich gegenüber sauren Agenzien, indem letztere unter Abspaltung des Schwefelsäurerestes das Ausgangspigment regenerieren. Die Säureempfindlichkeit ist so gross, dass es meistens nicht gelingt, die Estersalze als trockene neutrale Präparate zu isolieren, indem sie sich dabei spontan zersetzen; dagegen sind sie in Form alkalischer Pasten recht gut haltbar.

Als weiteres wesentliches Ergebnis dieser Untersuchungsreihe hat sich sodann die Kenntnis der Löslichkeit dieser Schwefelsäureestersalze ergeben. Obwohl die Alkaliestersalze der einfachsten Typen wie das Produkt der Formel V den praktischen Anforderungen zur Erzeugung der Pigmente auf Textilien genügt, nimmt die Löslichkeit derselben bei steigendem Molekulargewicht rasch ab, so dass z. B. schon das Produkt der Formel VI recht schwer löslich ist. Als Gesamtergebnis ergibt sich jedenfalls, dass die Überführung der erwähnten Pigmenttypen in Schwefelsäureestersalze schon aus letzterem Grunde keinen Weg zur Gesamtlösung unserer Problemstellung erkennen lässt, umsomehr als die Veresterung nur an einer zur Erzeugung wertvoller Färbungen auf Textilien weniger in Betracht fallenden Pigmentgruppe durchführbar ist.

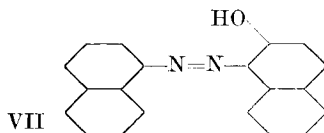
2) Acylierung von Azopigmenten mit Acylierungsmitteln, die neben der acylierenden Gruppe eine löslichmachende Gruppe enthalten.

Es ist bekannt, dass Oxy-azokörper an der Hydroxylgruppe acylierbar sind. *Noelting* und *O. Kohn*¹⁾ haben erstmalig das Phenyl- und das Toly-azo-p-kresol durch Erhitzen mit Acetylchlorid oder Essigsäure-anhydrid acetyliert und mit Benzoylchlorid benzoyliert, und später haben eine Reihe von Forschern diese Acylderivate zur Aufklärung der Konstitutionsfrage von Oxy-azoverbindungen bezüglich der azoiden oder chinoiden Formulierung herangezogen²⁾. Bemerkenswerterweise beschreibt *Noelting*³⁾ die von ihm hergestellten Acylderivate als schwer verseifbar, indem z. B. das Benzoylierungsprodukt aus Phenyl-azo-p-kresol von Carbonaten nicht, von Alkalien nur schwierig angegriffen wird. Es wurde aber anderseits bereits festgestellt, dass der regenerierte Oxy-azokörper alle Eigenschaften der Ausgangssubstanz zeigt.

Obwohl im Hinblick auf diese Literaturangabe es nicht sehr wahrscheinlich erschien, dass Acylderivate von o-Oxy-azoverbindungen infolge ihrer Schwerverseifbarkeit zur Erzeugung von Pigmenten auf Textilien verwendbar sein würden, haben wir uns trotzdem entschlossen, wasserlösliche Acylderivate dieser Körperklasse herzustellen, um an Hand derselben ihr Verhalten bezüglich Stabilität, Verseifbarkeit und Löslichkeit zu studieren.

a) Acylierung von Azoderivaten des β -Naphthols und p-Kresols.

Als Modellbeispiel haben wir zunächst das o-Oxy-azonaphthalin

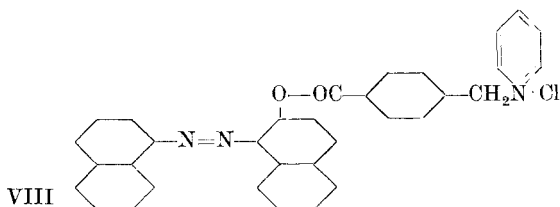


verwendet, und als Acylierungsmittel das μ , p-Chlormethyl-benzoylchlorid. Bei der Durchführung der Acylierungsreaktion in Pyridin,

¹⁾ B. 17, 351 (1884).

²⁾ *Denaro*, Gazz. 15, 407 (1885); *R. Meldola* und *G. T. Morgan*, Soc. 55, 114 (1889); *H. Goldschmidt* und *R. Brubacher*, B. 24, 2300 (1891); *H. Goldschmidt* und *A. Pollak*, B. 25, 1324 (1892); *R. Meldola*, *E. M. Hawkins* und *F. B. Burls*, Chem. News 67, 297; Soc. 63, 923 (1893); *R. Meldola* und *E. S. Hanes*, Soc. 65, 834 (1894); *Mc. Pherson*, Am. 22, 364 (1899); *J. T. Hewitt* und *J. H. Lindfield*, Soc. 79, 115 (1901); *J. T. Hewitt* und *N. A. Phillips*, Soc. 79, 160 (1901); *K. Auwers*, A. 360, 11 (1908); 365, 278 (1909); 378, 210 (1910); *K. Auwers* und *M. Eckhardt*, A. 359, 336 (1908); *H. Goldschmidt* und *M. Eckhardt*, J. pr. [2] 80, 135 (1909); *K. Auwers* und *W. Hirt*, A. 365, 291 (1909); *G. Charrier* und *C. Ferreri*, Gazz. 43, I, 543 (1913); *C. 1913*, II, 671; *K. Auwers* und *E. Wolter*, A. 487, 79 (1931); *A. Burawoy* und *T. Markowitch*, A. 504, 71 (1933); *A. Burawoy*, A. 509, 60 (1934). ³⁾ loc. cit.

die sehr glatt verläuft, findet gleichzeitig Addition des Pyridins an die Chlormethylgruppe statt, und es resultiert das quaternäre Pyridiniumsalz des acylierten Farbstoffs folgender Konstitution:



Im Gegensatz zum intensiv blaurot gefärbten Ausgangspigment liefert das so erhaltene Acylprodukt gelbbraune wässrige Lösungen und ist in heissem Wasser leicht, in kaltem Wasser schwer löslich. Überraschenderweise zeigt sich nun aber hier, dass das Produkt durch Einwirkung von Alkalien recht leicht verseifbar ist. Kurzes Erwärmen mit Alkalicarbonaten, oder Einwirkung von Ätzalkali während weniger Sekunden bewirkt die Abspaltung der Acylgruppe unter Nuancenumschlag, indem sich das völlig unlösliche blaurote Ausgangspigment wieder abscheidet.

Diese grundlegende Erkenntnis eröffnete einen Weg um o-Oxyazopigmente in labillösliche Derivate überzuführen, obwohl die Löslichkeit dieses Acylderivats nicht alle Forderungen für eine praktische Verwendung befriedigte.

Wir haben diese Acylierungsreaktion mit einer Anzahl verschiedener Acylierungsmittel, die eine löslichmachende Gruppe enthalten, eingehend verfolgt, und wir wollen im Folgenden auf die Resultate, die wir mit den Chloriden der Sulfobenzoessäuren erzielt haben, näher eintreten. Während das p-Chlormethyl-benzoylchlorid eine relativ schwer zugängliche Substanz darstellt, besitzen wir in den leicht zugänglichen Chloriden der 3-Mono- und 3,5-Disulfobenzoessäure für unsere Zwecke sehr geeignete Acylierungsmittel.

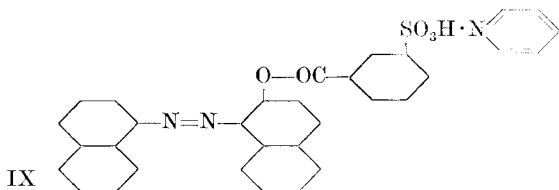
Auf das interessante Verhalten des Benzoessäure-sulfochlorids, das bereits in Patenten der *I. G. Farbenindustrie A. G.* zum Löslichmachen von indigoiden Farbstoffen¹⁾ und von Leukoanthrachinonfarbstoffen²⁾ verwendet worden ist, soll hier nicht weiter eingegangen werden. Es ist dort bereits darauf hingewiesen worden, dass bei der Acylierung in Pyridin wahrscheinlich stets Carboxylderivate mit freier Sulfogruppe entstehen. Die Eigenschaften und das chemische Verhalten von Benzoessäure-sulfochlorid und des isomeren Sulfobenzoylchlorids sind erneut in einer kürzlich erschienenen Arbeit von

¹⁾ D.R.P. 514519; C. 1931, I. 1023.

²⁾ E.P. 497327; C. 1939, I. 3968; vgl. ferner Schwz. P. 214183 (Verwendg. von m-Sulfobenzoylchlorid z. Acylierung v. Leukoanthrachinonfarbstoffen).

*P. Ruggli*¹⁾ ausführlich behandelt worden, so dass diesbezüglich auf jene Literaturstelle hingewiesen sei²⁾.

Wir haben zur Acylierung unseres, als Modellbeispiel gewählten o-Oxy-azonaphtalins, welche stets in Pyridinlösung vorgenommen wurde, sowohl das m-Benzoesäure-sulfochlorid als auch das Sulfobenzoylchlorid verwendet und mit beiden Acylierungsmitteln in annähernd quantitativer Ausbeute ein und dasselbe Acylierungsprodukt erhalten, dem wir folgende Konstitution zuschreiben:



Man darf somit auch in diesem Falle annehmen, dass die Acylierung bei Verwendung des Benzoesäure-sulfochlorids durch die Carboxylgruppe erfolgt.

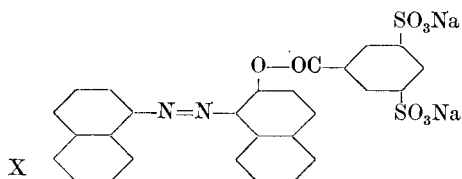
Das primär resultierende Pyridinsalz des Acylierungsproduktes lässt sich durch Lösen und Aussalzen mit Natriumchlorid leicht zerlegen und in das Natriumsalz überführen, das sich bezüglich Farbe und leichter Verseifbarkeit sehr ähnlich wie das weiter oben erwähnte Chlormethyl-benzoesäurederivat verhält. Jedoch ist das Produkt ausgesprochen schwer löslich, und man ersieht daraus, dass eine Sulfogruppe zur Erzielung einer befriedigenden Löslichkeit nicht reicht, sobald Pigmente mit höherem Molekulargewicht, z. B. solche, die Naphtalinkerne enthalten, zur Anwendung gelangen.

Das Wesen dieser Acylierungsreaktion bringt nun mit sich, dass man im Gegensatz zu der Veresterung mit Schwefelsäure in der Lage ist, auf ein acylierbares Hydroxyl wenn notwendig mehr als eine löslichmachende Gruppe einführen zu können. Die oben geschilderte Acylierung lässt sich nämlich ebenso leicht auch mit Benzoesäuredisulfochlorid³⁾ in Pyridin durchführen, wobei wir aus den Löslichkeitseigenschaften des Produktes annehmen müssen, dass auch in diesem Falle die Acylierung durch die Carboxylgruppe erfolgt. Auf unser Modellbeispiel angewendet, ergibt sich dann ein acyliertes Derivat, dem wir folgende Konstitution zuschreiben:

¹⁾ Helv. **24**, 197 (1941) (Ausführl. Literaturzusammenstellung).

²⁾ Vgl. auch *Beilstein* (4. Aufl.), Bd. IX, 183 (unter Benzoylchlorid); *A. Engelhardt* in *N. Sokoloffs* und *A. Engelhardt's* chem. Journal, St. Petersburg, Bd. **1**, 392 (1859); *A. Engelhardt*, Kritische Zeitschrift für Chemie, Physik und Mathematik. Bd. **1**, 42 (1864).

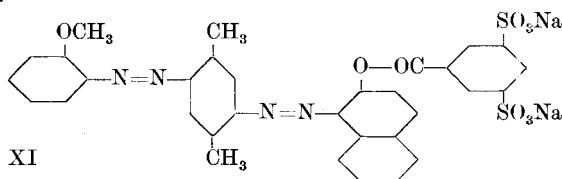
³⁾ *K. Hopfgartner*, M. **14**, 690 (1893); *E. V. Bell* und *G. M. Bennett*, Soc. **1930**, 3; *Ges. f. Chem. Industrie*, Schwz.P. 200059; C. **1939**, I, 3800.



Die so erhaltene Verbindung ist in Wasser sehr leicht löslich und zeigt im übrigen dieselben Eigenschaften der leichten Verseifbarkeit unter Regeneration des Ausgangspigmentes, wie beim Monosulfoderivat angeführt worden ist.

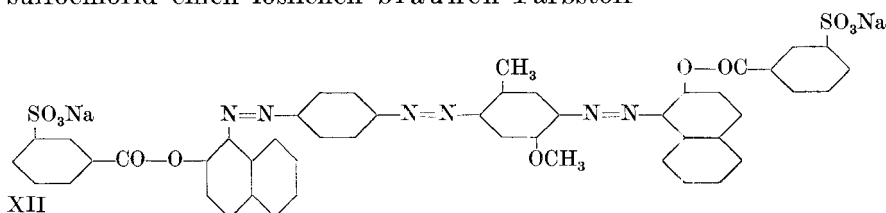
Aus den bisherigen Ausführungen ergibt sich somit, dass man durch Anwendung der erwähnten Acylierungsreaktionen in weitestem Masse in die Lage versetzt wird, o-Oxy-azopigmente, die keine weiteren reaktionsfähige Gruppen enthalten, in beliebig lösliche Derivate überzuführen, aus denen das Ausgangspigment durch alkalische Reagentien wieder leicht regeneriert werden kann. Diese Acylierungsreaktion ist an einer grossen Zahl¹⁾ der verschiedenartigst aufgebauten Azokörper durchgeführt worden, und es hat sich ihre Gültigkeit weitgehend bestätigt. Zur Illustration des Gesagten führen wir folgende zwei Beispiele an komplizierteren Farbstoffen an:

Das Disazopigment aus diazotiertem o-Anisidin, gekuppelt mit p-Xylidin, nochmals diazotiert und gekuppelt mit β -Naphtol, bildet ein bordeauxrotes Farbstoffpigment. Durch Einwirkenlassen von Benzoesäure-disulfochlorid auf die Pyridinlösung desselben resultiert ein wasserlöslicher brauner Farbstoff, dem wir folgende Konstitution zuschreiben:



aus dem durch Erwärmen mit verdünnten Alkalien das Ausgangspigment fast momentan regeneriert wird.

Das blaue Trisazopigment, erhalten durch Tetrazotieren von 4,4'-Diamino-2'-methyl-5'-methoxy-azobenzol und Kuppeln mit β -Naphtol liefert durch Einwirkung von 2 Mol Benzoesäure-monosulfochlorid einen löslichen braunen Farbstoff

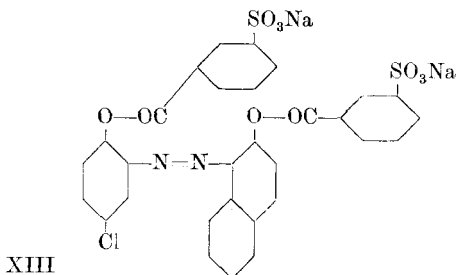


¹⁾ Vgl. Ges. f. Chem. Industrie, Frz. P. 815 575.

aus welchem das blaue Ausgangspigment ebenfalls leicht regeneriert werden kann. Es sei darauf hingewiesen, dass in derselben Weise wie in den angeführten Beispielen o-Oxy-azoverbindungen des Naphthalins, selbstverständlich auch die o-Oxy-azoderivate des Benzols, also die Kupplungsprodukte des p-Kresols und dergl. sich mit den Sulfobenzoesäurechloriden in die entsprechenden löslichen Acylverbindungen überführen lassen, und dass letztere im Verhalten bezüglich der Verseifbarkeit denjenigen der Naphtalinderivate sehr ähnlich sind.

Wir möchten schliesslich noch auf den prinzipiell verschiedenartigen Grad der Acylierung mit Chlorsulfonsäure einerseits, und mit organischen Acylhalogeniden andererseits hinweisen.

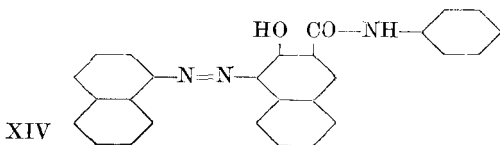
Es wurde gezeigt, dass durch Einwirkung von Chlorsulfonsäure auf den o,o'-Dioxy-azokörper (Formel IV) nur eine Hydroxylgruppe in die saure Schwefelsäure-estergruppe übergeführt wird; wiederholt man jedoch die Acylierungsreaktion mit Benzoesäuresulfochlorid an derselben Azoverbindung, so resultiert ein diacyliertes Produkt, dem wir folgende Formel zuschreiben:



Es ergibt sich daraus, dass die acylierende Wirkung, die zweifellos unter gleichzeitiger Umlagerung der chinoiden Azoverbindung in die azoide Form stattfindet, durch die organischen Acylhalogenide in Pyridinlösung in viel weitgehendem Masse durchgreift als durch das Pyridin-sulfotrioxyd.

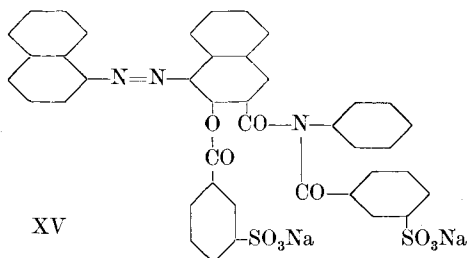
b) Die Acylierungsprodukte der 2,3-Oxynaphtoesäure-arylidazoverbindungen.

Bei der Übertragung der oben geschilderten Acylierung von o-Oxy-azonaphtalin mit 3-Sulfobenzoylchlorid, wobei ein nur schwerlösliches Acylierungsprodukt erhalten wird, auf die analog gebaute Verbindung, die sich vom Anilid der 2,3-Oxynaphtoesäure ableitet, welcher folgende Formel zukommt:



fällt es auf, dass das Acylierungsprodukt leicht löslich ist, während durch die Steigerung der Molekelgrösse das Gegenteilige erwartet werden müsste.

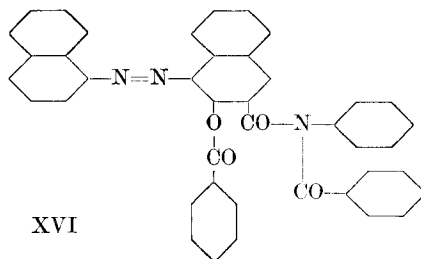
Die eingehendere Untersuchung des neuen Acylderivates hat nun gezeigt, dass im vorliegenden Falle nicht nur ein, sondern zwei Sulfo-benzoylreste in die Molekel eintreten, indem neben der Hydroxylgruppe die Arylidgruppe der 2,3-Oxynaphtoesäure ebenfalls unter Bildung eines Diacylderivats mitacyliert wird, so dass sich nach Überführung in das Natriumsalz ein Produkt isolieren lässt, dem wir folgende Konstitution zuschreiben:



Bemerkenswert ist die auch bei diesem Verbindungstyp zu beobachtende, durch alkalische Reagentien ausserordentlich leicht stattfindende Verseifung unter annähernd quantitativer Regeneration des Ausgangspigmentes und Abspaltung von 2 Mol Sulfobenzoesäure. Sofern der Diacylverbindung die oben angeführte Konstitution zukommt (auf die Konstitutionsfrage soll weiter unten eingegangen werden), ist es zweifellos auffallend, dass die Verseifung der Diacylamidgruppe nur einseitig, d. h. nur unter Abspaltung des Sulfobenzoylrestes stattfindet. Es wäre vielmehr zu erwarten, dass der Spaltungsverlauf wenigstens teilweise auch in anderer Richtung, nämlich unter Abspaltung von Benzanilidsulfonsäure unter Freisetzung der Carboxylgruppe der 2,3-Oxynaphtoesäure verläuft.

Um weitere Einblicke über den Spaltungsverlauf derartiger Diacylverbindungen zu erhalten, haben wir eine Reihe von Versuchen durchgeführt, auf die jedoch erst weiter unten eingegangen werden soll.

Bezüglich der Acylierbarkeit der Derivate der 2,3-Oxynaphtoesäure-arylide sei ergänzend angeführt, dass es uns nie gelungen ist, nach den von uns angewendeten Verfahren die Bildung von mono-acylierten Derivaten zu beobachten. Acylierungsversuche, die zur leichteren Isolierbarkeit der Reaktionsprodukte mit Benzoylchlorid und 2-Oxy-1,1'-azonaphtalin-3-carbonsäure-anilid (Formel XIV) durchgeführt worden sind, haben ergeben, dass falls weniger als 2 Mol Acylierungsmittel verwendet wird, man neben wenig oder keinem 2-Benzoxy-3-azonaphtalin-carbonsäure-(N-benzoyl)-anilid

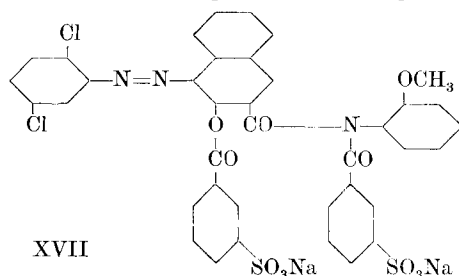


hauptsächlich unverändertes Ausgangsmaterial zurück erhält.

Wie ersichtlich, gibt uns der Verlauf obiger Reaktionen die Möglichkeit, eine praktisch brauchbare Löslichkeit der in färberischer Hinsicht wertvollen Azopigmente der 2,3-Oxynaphtoesäure-arylidreihe schon mit den am leichtesten zugänglichen Monosulfobenzoesäure-halogeniden zu erreichen, da dabei stets zwei Sulfogruppen in die Farbstoffmolekel eintreten.

Aus der grossen Zahl von Azopigmenten dieser Reihe, die wir zur Erzeugung von Pigmentfärbungen (Drucke) auf Textilien in lösliche Derivate übergeführt haben, seien folgende Beispiele, die auch analytisch weitgehend verfolgt worden sind, näher beschrieben:

a) Das Kupplungsprodukt aus diazotiertem 2,5-Dichloranilin und 2,3-Oxynaphtoesäure-2'-methoxyanilid bildet ein sehr lichtechtes Scharlachpigment¹⁾. Durch Acylieren desselben in Pyridinlösung mit etwas mehr als 2 Mol Benzoylchloridsulfonsäure erhält man nach Überführung des acylierten Produktes in das Natriumsalz und Umkrystallisieren desselben aus Alkohol die neue Verbindung als scharlachrote Nadelchen, die sich in kaltem Wasser mit rotbrauner Farbe leicht lösen, und welcher wir folgende Formel geben:



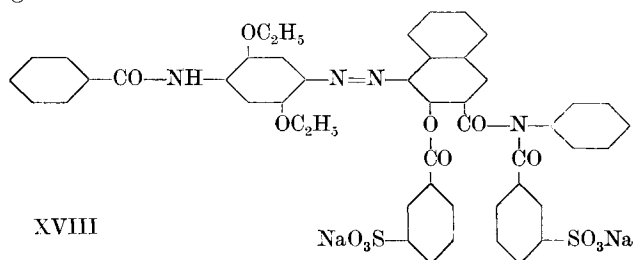
Auf Zusatz von Ätzalkalien in der Kälte, oder von Alkalicarbonaten zur warmen Lösung der Verbindung scheidet letztere in kürzester Zeit das Scharlachpigment in quantitativer Menge wieder ab.

b) Das Kupplungsprodukt aus diazotiertem 1-Amino-2,5-diäthoxy-4-benzoylamino-benzol²⁾ und 2,3-Oxynaphtoesäure-anilid bildet ein wertvolles Blaupigment. Durch Acylierung desselben in der

¹⁾ Chem. Fabr. Griesheim, D.R.P. 390627.

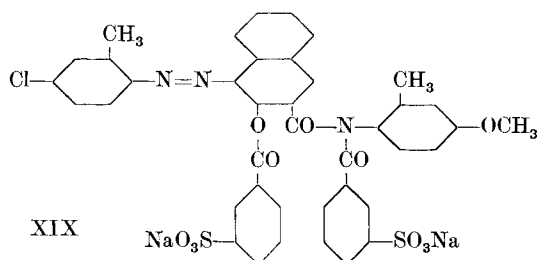
²⁾ I. G. Farbenindustrie A.G., D.R.P. 486190; D.R.P. 566501.

oben geschilderten Weise mit Sulfobenzoylchlorid und Überführen des Produktes in das Natriumsalz resultiert nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol ein braunschwarzes kryst. Pulver, das sich in Wasser mit dunkelbrauner Farbe löst. Der neuen Verbindung schreiben wir folgende Formel zu:



Auf Zusatz von Ätzalkalien scheidet sich aus der wässrigen Lösung in der Kälte nach kurzer Zeit, in der Wärme innerhalb weniger Sekunden das blaue Ausgangspigment in über 99% der berechneten Menge wieder ab.

c) Als weiteres Beispiel für ein Rotpigment, das in analoger Weise mit Benzoesäure-sulfochlorid in ein lösliches Derivat übergeführt worden ist, führen wir das Kupplungsprodukt aus diazotiertem 2-Methyl-4-chloranilin und dem 2,3-Oxynaphtoesäure-2'-methyl-4'-methoxyanilid an, dessen Acylderivat ein hellbraunes, in Wasser leicht lösliches Pulver bildet, welchem folgende Formel zugeschrieben werden muss:



Aus den dargelegten Ausführungen ergibt sich somit, dass man durch Anwendung der beschriebenen Acylierungsreaktionen in die Lage versetzt ist, in weitgehendem Masse Azopigmente der anfangs erwähnten 3 Typen I, II und III in labile wasserlösliche Derivate überzuführen, welche die bemerkenswerte Eigenschaft besitzen, bei der Einwirkung von verdünnten Alkalien die wasserlöslichmachende Gruppe leicht abzuspalten, wodurch die ursprünglichen Farbstoffpigmente regeneriert werden. Diese neuen wasserlöslichen Produkte sind von der *Gesellschaft für Chemische Industrie* in Basel als Neocotonfarbstoffe¹⁾ bezeichnet worden.

¹⁾ Das Wort „Neocoton“ ist der *Gesellschaft für Chemische Industrie* in Basel markenrechtlich geschützt.

Die Neocotonfarbstoffe eignen sich infolgedessen in hervorragendem Masse zur Erzeugung von Pigmentfärbungen auf den verschiedensten Materialien, insbesondere Textilien, indem nach dem geeigneten Aufbringen der löslichen Farbstoffe durch eine darauffolgende kurze Alkalibehandlung die Färbung fixiert wird. Wie ersichtlich, unterscheidet sich die Herstellung einer Pigmentfärbung mit Neocotonfarbstoffen prinzipiell von allen früheren Verfahren zur Herstellung von Eisfärbungen dadurch, dass die Farbstoffsynthese statt wie bis anhin auf der Faser, in die Farbstoff-Fabrik verlegt ist, und lediglich fertig gebildete Farbstoffe zur Applikation gelangen.

Da wir in den Neocotonfarbstoffen fertig gebildete Farbstoffe vor uns haben, so besitzen sie ferner die Eigenschaft, unter sich unbeschränkt mischbar zu sein, ähnlich wie Direktfarbstoffe und Säurefarben zur Herstellung beliebiger Zwischennuancen gemischt werden zu können, was bei der Synthese der Eisfarben auf der Faser nur in beschränktem Masstabe möglich ist. Der Applikationsvorgang mit Neocotonfarben im Zeugdruck läuft parallel mit dem Druckprozess von Küpenfarbstoffen, indem erstere eine neutrale Dämpfung von derselben Dauer wie die Küpenfarben zur Fixierung benötigen. Sie eignen sich infolgedessen ganz besonders zur Verwendung in Kombination mit Küpenfarbstoffen.

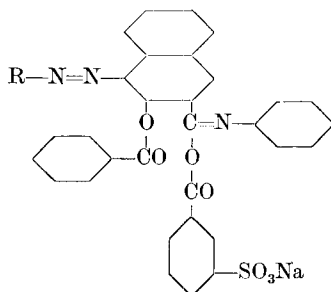
Da das Verfahren, das den Neocotonfarbstoffen zugrunde liegt, nicht nur auf die Löslichmachung von einfachen Monoazopigmenten beschränkt ist, sondern auch erlaubt, Dis- und Polyazopigmente in eine labillösliche Form überzuführen, werden prinzipiell neue Möglichkeiten zur Erzeugung von Pigmentfärbungen eröffnet.

c) Zur Kenntnis der Diacylamide.

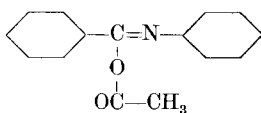
Bei der Acylierung von Azopigmenten, die 2,3-Oxynaphtoesäurearylide als Komponente enthalten, mit Sulfobenzoylchlorid in Pyridin, findet gleichzeitig, wie dargelegt worden ist, neben der Acylierung der Hydroxylgruppe stets auch eine Acylierung der Säure-arylidgruppe statt. Es ist deshalb bereits auf die theoretische Möglichkeit hingewiesen worden, dass die Verseifung derartiger Verbindungstypen in zwei Richtungen verlaufen kann, indem neben der Abspaltung der Sulfobenzoylreste als solche, letztere teilweise auch als Sulfobenz-arylid unter Bildung der freien Carboxylgruppe der 2,3-Oxynaphtoesäureverbindungen eliminiert werden könnten.

Der jedoch stattfindende glatte Reaktionsverlauf im Sinne einer fast ausschliesslichen Abspaltung der Sulfobenzoylreste wäre leicht erklärlich, sofern in den diacylierten Produkten Enolester folgender Konstitution vorliegen würden. Aus zahlreichen früheren Untersuchungen verschiedener Autoren über die Konstitution der Diacyl-

amide erscheint es aber unwahrscheinlich, dass derartige Verbindungstypen vorliegen.

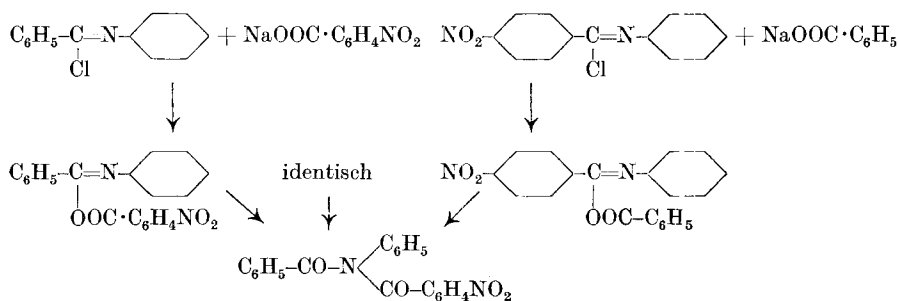


M. Kuhara und *Todo*¹⁾ ist es allerdings gelungen, durch Einwirkung von Silberacetat auf Benzanilid-imidchlorid, eine Verbindung



zu isolieren, die als Enolacetat angesprochen und als gelbes, basisches unbeständiges Öl beschrieben wird, das sich sehr leicht in Acetylbenganilid umlagert.

Die Untersuchungsergebnisse von *O. Mumm*, *H. Hesse* und *H. Volquartz*²⁾, sowie von *H. L. Wheeler* und *T. B. Johnson*³⁾, die durch Acylierung der Imidchloride von Aniliden aromatischer Carbonsäuren, entsprechend z. B. folgendem Schema



stets zu ein und demselben Endprodukt geführt haben, was nur der Fall sein kann, wenn beide Enolester sich in das N-Diacylamid umlagern, gelten als Beweis dafür, dass in den diacylierten Amiden allgemein N-Diacyl-Derivate vorliegen.

Da in den 2,3-Oxynaphtoesäure-arylidene einerseits und im Verfahren der Herstellung der Diacylderivate, wie wir es beschrieben haben, andererseits, möglicherweise andere Verhältnisse vorliegen

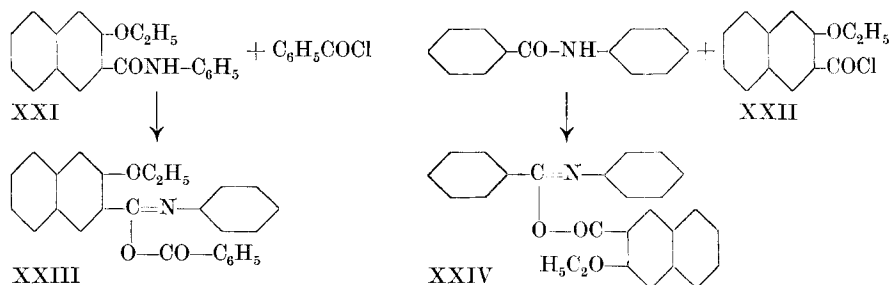
¹⁾ C. 1911, I. 1514.

²⁾ B. 43, 886 (1910); B. 48, 379 (1915).

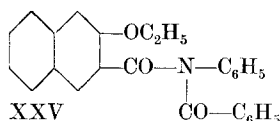
³⁾ Am. Soc. 30, 24 (1903); C. 1903, II. 361.

können, haben wir es für angebracht erachtet, die Konstitution der Diacylprodukte unter Verwendung von Benzoylchlorid bei einem 2,3-Oxynaphtoesäure-arylid genauer festzulegen.

Ausgehend vom 2-Äthoxy-3-naphtoesäure-anilid XXI haben wir dieses in Pyridinlösung mit Benzoylchlorid acyliert und die Benzoylverbindung XXIII erhalten, falls ein Enolester vorliegt. Andererseits haben wir 2-Äthoxy-3-naphtoesäure-chlorid XXII in Pyridinlösung auf Benzanilid einwirken lassen, wobei man, falls stabile Enolester sich bilden, das Produkt XXIV erhalten würde, das gegenüber XXIII verschieden sein müsste, entsprechend folgendem Schema:



Die beiden erhaltenen Produkte (XXIII und XXIV) sind aber, wie sich aus Schmelzpunkt und Mischschmelzpunkt ergibt, identisch, so dass wir auch für das Benzoyl-2-äthoxy-3-naphtoesäure-anilid das Vorliegen eines N-Diacylderivates annehmen müssen entsprechend folgender Konstitutionsformel:



Der Acylierungsverlauf mit Sulfobenzoylchlorid an Stelle des angeführten Benzoylchlorids verläuft völlig analog, so dass nicht näher darauf eingegangen werden soll.

Auf Grund dieser Resultate und der Ergebnisse der früher auf diesem Gebiete durchgeführten Arbeiten¹⁾ darf wohl mit grosser Wahrscheinlichkeit angenommen werden, dass in den Neocotonfarbstoffen der 2,3-Oxy-arylidreihe N-Diacylbindungen enthalten sind.

Um nun weitere Einblicke in den Spaltungsverlauf bei Sulfobenzoylreste enthaltenden Diacylverbindungen zu erhalten, haben wir eine Reihe verschieden substituierter aromatischer Diacylamide, deren einer Acylrest den Sulfobenzoylrest darstellt, mit verdünnten Alkalien gespalten und das zurückgebildete Ausgangsanilid möglichst quantitativ zu erfassen gesucht.

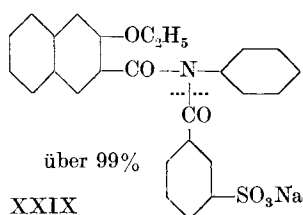
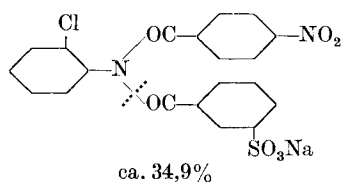
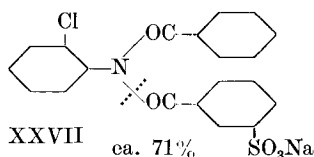
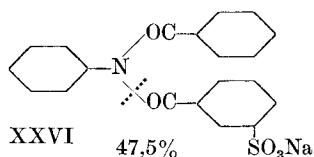
¹⁾ loc. cit.

Wir haben folgende Produkte geprüft:

- (XXVI) m-Sulfobenzoyl-benzanilid
 (XXVII) m-Sulfobenzoyl-benzoesäure-chloranilid
 (XXVIII) m-Sulfobenzoyl-p-nitrobenzoesäure-o-chloranilid
 (XXIX) m-Sulfobenzoyl-2-äthoxy-3-naphtoesäureanilid

und dabei als Ergebnis des Spaltungsverlaufs folgendes Resultat gefunden: Bei den dibenzoylierten Anilinderivaten ist der Spaltungsverlauf wesentlich von den Substituenten, sei es im Anilidrest oder im Acylrest, abhängig. Während das sulfobenzoylierte Benzanilid bei der Spaltung nur etwa die Hälfte des Ausgangsbenzanilids zurückliefert und der andere Teil als Sulfobenzanilid anfällt, werden beim entsprechenden o-Chloranilid etwa 71% des Ausgangsamids, beim nitrobenzoylierten o-Chloranilid sogar nur etwa 35% des Ausgangsamids zurückerhalten. Demgegenüber finden wir beim 2,3-Oxynaphtoesäurederivat, als Arylid einer wesentlich höhermolekularen Carbonsäure, eine Rückbildung von über 99% des Ausgangsanilids, eine Bestätigung der Resultate, die wir bei der Spaltung der sulfobenzoylierten Azopigmente der 2,3-Oxynaphtoesäure-arylidreihe schon früher beobachtet haben.

Der Spaltungsverlauf ergibt sich in anschaulicher Weise aus folgendem Formelschema, wobei aber darauf hingewiesen werden muss, dass es sich lediglich um approximative Zahlen handelt, die innerhalb kleiner Grenzen schwanken können:

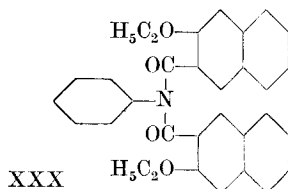


Das letztere Ergebnis reiht sich eindeutig an die Untersuchungen von *H. L. Wheeler*¹⁾ an, der beobachtet hat, dass bei aliphatischen und gemischt aliphatisch-aromatischen Diacylaniliden durch Einwirkung von Alkalien stets der kleinere Säurerest leichter abgespalten wird.

In diesem Zusammenhang soll als Ergänzung schliesslich noch auf unsere Beobachtung hingewiesen werden, dass bei der Einwirkung von 2-Äthoxy-3-naphtoesäurechlorid auf Benzanilid in Pyridinlösung

¹⁾ Am. 18, 695 (1896); C. 1896, II. 972.

sehr leicht unter Verdrängung des Benzoylrestes das Di-(2-äthoxy-3-naphtoyl)-anilid



entsteht.

Experimenteller Teil.

[4-Chlorphenol]-<2azo1>-naphtol-(2)-schwefelsaures Natrium.

(Vgl. Formel IV)

Das für diesen Versuch verwendete [4-Chlorphenol]-<2azo1>-naphtol-(2) wurde durch Einwirkung von diazotiertem 2-Amino-4-chlorphenol auf β -Naphtol hergestellt, und wird nach dem Umkrystallisieren aus siedendem Alkohol als grünschimmerndes, krystallinisches Pulver, das bei 237—238° schmilzt, erhalten¹⁾.

9,6 g Chlorsulfonsäure werden in 60 cm³ trockenes Pyridin unter Kühlung mit einer Eis-Kochsalzmischung allmählich eingetragen, worauf man in das so erhaltene Gemisch bei Raumtemperatur 6 g des Azopigmentes unter Rühren zugibt. Die Temperatur des Reaktionsgemisches wird auf 60—70° gesteigert und während 4 Stunden bei dieser Temperatur gehalten.

Die gesamte Reaktionslösung wird nach dem Abkühlen in eine Lösung von 40 g Natriumcarbonat in 160 cm³ Wasser eingegossen und das Pyridin mit Wasserdampf abgetrieben. Der Destillationsrückstand enthält das ausgeschiedene, krystallinische Estersalz und wenig unverändertes Azopigment, welche abgesaugt werden. Der Filtrerrückstand wird mit 400 cm³ Wasser und 10 cm³ 10-proz. Natriumcarbonatlösung unter Rückfluss ausgezogen, wobei das Estersalz in schön krystallisierter Form aus der heissen Extraktlösung ausfällt. Dasselbe wird hierauf abgenutscht und im Vakuum bei 50° getrocknet. Ausbeute = 7,3 g.

Das so erhaltene Natriumsalz des sauren Schwefelsäure-esters bildet braune, grünbronzierende Blättchen, die in kaltem Wasser schwer, jedoch in heissem Wasser ziemlich leicht löslich sind.

1 g Estersalz geben bei der Verseifung mit verdünnter Salzsäure

0,7262 g Ausgangspigment und 0,231 g H₂SO₄.

1 g C₁₆H₁₀O₅N₂ClNa Ber. 0,747 g Ausgangspigment und 0,245 g H₂SO₄.

Es ergibt sich somit, dass auf 1 Mol Azoverbindung 0,968 Mol Schwefelsäure verestert werden, und dass die zweite Hydroxylgruppe nicht acyliert wird.

¹⁾ Vgl. Meister, Lucius & Brünig, D.R.P. 29067; I.G. Farbenindustrie A.G., D.R.P. 538108.

2-Oxy-2'-methoxy-5,5'-dimethyl-azobenzol-schwefelsaures Natrium.

(Formel V)

Das zur Veresterung verwendete Azopigment wurde durch Einwirkung von diazotiertem 1-Amino-2-methoxy-5-methylbenzol auf p-Kresol hergestellt und bildet, aus Alkohol umkrystallisiert, hellbraun gefärbte Blättchen, die bei 132—134° schmelzen.

Zu 100 cm³ trockenem Pyridin werden unter Kühlung mit einer Eis-Kochsalzmischung 23 g Chlorsulfonsäure zugetropft. In das so erhaltene Gemisch werden bei Raumtemperatur 25,6 g des Azopigmentes unter Rühren eingetragen, worauf die Temperatur des Reaktionsgemisches auf 60—70° gesteigert, und während 6 Stunden auf dieser Temperatur gehalten wird. Nach dem Einengen der Pyridinlösung wird das ausgeschiedene Estersalz abgesaugt, in Wasser unter Zugabe von etwas Natronlauge heiss gelöst, und von etwas unverändertem Ausgangspigment heiss abfiltriert. Aus der wässrigen Lösung wird das Estersalz mit Natriumchlorid ausgesalzen und hierauf abgesaugt. Da das Estersalz sich beim Trocknen spontan zersetzt, wird es in Form einer alkalisch gehaltenen Paste aufbewahrt. Es bildet glänzende, orange gefärbte Blättchen, die in Wasser leicht löslich sind.

Zur Verseifung wird eine heisse wässrige Lösung des so erhaltenen Estersalzes mit n. Salzsäure schwach sauer gestellt, wobei rasch Spaltung unter Abscheidung des unlöslichen Azopigmentes eintritt. Nach einigem Stehen wird das Pigment abgesaugt, mit Wasser gewaschen und bei 100—105° getrocknet. Im Filtrat wird die gebildete Schwefelsäure mit Bariumchlorid gefällt und bestimmt, woraus sich das Verhältnis der veresterten Schwefelsäure zum Azopigment ergibt.

Bestimmung I: Es wurden erhalten 1,614 g BaSO₄ und 4,466 g Pigment, was 0,9908 Mol H₂SO₄ auf 1 Mol Pigment entspricht.

Bestimmung II: Es wurden erhalten 1,371 g BaSO₄ und 3,800 g Pigment, was 0,9891 Mol H₂SO₄ auf 1 Mol Pigment entspricht.

2-Methylbenzol-<1azo1>-3-methylbenzol-<4azo1>-2-oxy-5-methylbenzol-schwefelsaures Natrium.

(Formel VI)

Das für den Versuch verwendete Dis-azopigment wurde durch Einwirkung von diazotiertem Aminoazotoluol auf p-Kresol hergestellt und bildet, aus Benzol umkrystallisiert, hellbraun gefärbte Blättchen, die bei 182—184° schmelzen¹⁾.

35 g Chlorsulfonsäure werden in 250 cm³ trockenes Pyridin unter Kühlung mit einer Eis-Kochsalzmischung allmählich eingetropft. In das so erhaltene Gemisch werden bei Raumtemperatur 25 g des Dis-azopigmentes unter Rühren eingetragen, worauf die Temperatur des Reaktionsgemisches auf 60—70° gesteigert und während 6 Stunden auf dieser Temperatur gehalten wird.

Die gesamte Reaktionslösung wird dann nach dem Abkühlen in eine Lösung von 70 g Natriumcarbonat in 200 cm³ Wasser einge-

¹⁾ Gesellschaft für Chem. Industrie, Schwz.P. 191012; C. 1937, II. 3960.

gossen und das Pyridin mit Wasserdampf abgetrieben. Der Destillationsrückstand enthält das ausgeschiedene, schwerlösliche Estersalz und unverändertes Pigment, welche abgesaugt werden. Der Filterrückstand wird in 5 Liter heissem Wasser unter Zusatz von 1 cm³ konz. Natronlauge aufgenommen, wobei das Estersalz in Lösung geht und vom unveränderten Ausgangsfarbstoff abfiltriert und nachher ausgesalzen werden kann.

Man erhält auf diese Weise die neue Verbindung als braunes kristallinisches Pulver, das in kaltem Wasser sehr schwer, in heissem etwas leichter löslich ist. Da sich auch diese Verbindung beim Trocknen in neutralem Zustande spontan zersetzt, haben wir sie in Form einer schwach alkalischen Paste aufbewahrt und weiter untersucht. Zur Bestimmung des Verhältnisses der veresterten Schwefelsäure zum Azopigment wurde die heisse wässrige, schwach alkalische Lösung des Estersalzes mit normaler Salzsäure sauer gestellt, wobei rasch Spaltung unter Abscheidung des unlöslichen Ausgangspigmentes stattfindet. Schmelzpunkt und Mischschmelzpunkt (aus Benzol umkryst.) = 182—184°.

Nach mehrstündigem Stehen bei Raumtemperatur wird das abgeschiedene Pigment abfiltriert, mit Wasser gewaschen, bei 105° getrocknet und gewogen. Im Filtrat wurde die gebildete Schwefelsäure durch Füllen mit Bariumchlorid bestimmt.

Bestimmung I: Es wurden erhalten: 0,683 g Bariumsulfat und 1,052 g Azopigment, entsprechend 0,957 Mol H₂SO₄ auf 1 Mol Pigment.

Bestimmung II: Es wurden erhalten 0,630 g Bariumsulfat und 0,975 g Pigment, entsprechend 0,955 Mol Schwefelsäure auf 1 Mol Pigment.

4''-Methylpyridiniumchlorid-2'-benzoxy-[1,1'-azonaphtalin.] (Formel VIII)

Das für den Versuch verwendete 2-Oxy-[1,1'-azonaphtalin] wurde durch Kuppeln von diaotiertem α -Naphtylamin mit β -Naphtol hergestellt und schmolz, aus siedendem Toluol umkrystallisiert, bei 230—231°¹⁾.

6 g der so erhaltenen Azoverbindung werden in 100 cm³ siedendem trockenem Pyridin aufgelöst und mit 5,4 g p-Chlormethylbenzoylchlorid versetzt. Das Reaktionsgemisch wird dann während 1 Stunde bei 80—90° gerührt, wobei die Farbe desselben allmählich von tief Blaurot in Rotbraun umschlägt. Nach der angegebenen Zeit wird die Reaktionslösung abgekühlt, und das in krystallisierter Form abgeschiedene Acylierungsprodukt abfiltriert. Nach dem Waschen mit Äther und zweimaligem Umkrystallisieren aus Alkohol wird das neue Pyridiniumsalz als orange-braune Nadeln erhalten. Ausbeute = 9,6 g.

¹⁾ Beilstein, 4. Aufl., Bd. 16, 169.

Die Verbindung ist leicht löslich in heissem Wasser, ebenfalls löslich in heissem Alkohol, kaum löslich in Äther, und schmilzt bei 244—245°.

Der so erhaltene Ester der quaternären Pyridiniumverbindung ist in reinem krystallisiertem Zustande unbeschränkt haltbar. Auf Zusatz von Alkalien zur wässerigen Lösung findet in der Kälte allmählich, in der Wärme fast momentan Verseifung unter Abspaltung des Ausgangspigmentes (Smp. 230—231°) statt.

8,334; 7,110 mg Subst. gaben 0,562; 0,495 cm³ N₂ (27°, 746 mm; 27°, 746 mm)
C33H24O2N3Cl Ber. N 7,92 Gef. N 7,53; 7,76%

[1,1'-Azonaphthalin]-2-benzoxy-3''-sulfonsäure.

a) Pyridinsalz.

(Formel IX)

In 250 cm³ trockenes Pyridin werden 66 g Benzoessäure-3-sulfochlorid unter Rühren eingetragen, worauf das Gemisch auf 70° erwärmt wird.

In die so erhaltene Lösung werden 60 g Naphtalin-1,1'-azo- β -naphtol eingetragen, worauf das Reaktionsgemisch während $\frac{1}{2}$ Stunde unter Rühren auf 90—95° erhitzt wird. Der eingetragene Pigmentfarbstoff geht dabei allmählich in Lösung und die Farbe der Reaktionslösung schlägt von tief Blaurot in Rotbraun um. Nach der angegebenen Zeit wird das Pyridin im Vakuum abdestilliert und der Rückstand mit 500 cm³ Benzol digeriert. Der unlösliche, feste Rückstand, welcher das Reaktionsprodukt darstellt, wird abgesaugt und zweimal aus Alkohol umkrystallisiert. Das so erhaltene Pyridinsalz des sulfobenzoylierten o-Oxy-azonaphthalins ist halogenfrei und bildet glänzende, braune Blättchen, die in Benzol unlöslich, in kaltem Wasser schwer, in heissem Wasser und Alkohol leicht löslich sind.

9,768; 9,096 mg Subst. gaben 0,649; 0,613 cm³ N₂ (23°, 741 mm; 25°, 742 mm)
C32H23O5N3S Ber. N 7,49 Gef. N 7,47; 7,54%

b) Natriumsalz.

Die Überführung des oben beschriebenen Pyridinsalzes in das Natriumsalz der Sulfonsäure kann in einfacher Weise durch Ausfällen der heissen wässerigen Pyridinsalzlösung mit Kochsalz bewerkstelligt werden.

Ein dreimal mit Kochsalz ausgesalzenes Präparat, bei welchem die dritte Aussalzlösung mit Natriumcarbonatlösung genau neutral gestellt worden ist, wurde mit 2,5-proz. Kochsalzlösung gewaschen, bei 40—50° getrocknet, pulverisiert und zweimal mit siedendem absolutem Alkohol ausgezogen.

Aus dem alkoholischen Extrakt krystallisiert beim Erkalten das neue Natriumsalz in Form gelbbrauner Nadelchen aus, die in kaltem Wasser schwer, in heissem Wasser leichter, mit rotbrauner Farbe in Lösung gehen. Smp. 261—264° unter Zersetzung.

Die braune Lösung des so erhaltenen Natriumsalzes schlägt auf Zusatz von Alkalien rasch in tief Blaurot um, unter Abscheidung des Ausgangspigmentes.

5,674 mg Subst. gaben 0,272 cm³ N₂ (27°, 737 mm)

0,3073 g Subst. gaben 0,1398 g BaSO₄

C₂₇H₁₇O₅N₂SNa Ber. N 5,55 S 6,35%

Gef. „ 5,29 „ 6,2%

Pigmentbestimmung: 1 g des Natriumsalzes wird in 200 cm³ heissem Wasser aufgelöst, die Lösung mit 20 cm³ 0,2-n. Natronlauge versetzt und während ½ Stunde auf 80—90° erwärmt. Es findet vollständige Abscheidung des Pigmentes, zum Teil in krystallisierter Form statt. Das Reaktionsgemisch wird mit 20 cm³ 0,2-n. Salzsäure versetzt, erkalten gelassen, und das abgeschiedene Produkt abfiltriert. Nach dem Auswaschen mit Wasser und Trocknen bei 110° sind 0,5872 g Pigmentfarbstoff erhalten worden.

Bei einem zweiten, analog durchgeführten Versuch wurden 0,5881 g erhalten.

C₂₇H₁₇O₅N₂SNa Ber. Pigment 59,12%

Gef. „ 58,72; 58,81%

[1,1'-Azonaphthalin]-2-benzoxy-3'',5''-disulfonsäure.
Natriumsalz.

(Formel X)

12 g 1,1'-Azo-β-naphthol werden bei 90° in 120 cm³ trockenes Pyridin eingetragen. In das Gemisch werden 16 g Benzoesäure-3,5-disulfochlorid¹⁾ zugefügt und das Reaktionsgemisch unter Rühren während 1 Stunde auf derselben Temperatur gehalten. Das Pyridin wird hieauf im Vakuum abdestilliert, der Rückstand in Wasser aufgenommen, filtriert, die gebildete Acylverbindung mit Kochsalz ausgesalzen und mit Natriumcarbonatlösung vorsichtig neutralisiert. Das abgeschiedene Natriumsalz wird abfiltriert, getrocknet und durch Ausziehen mit kaltem Methylalkohol vom beigemengten Kochsalz getrennt. Durch Eindampfen der methylalkoholischen Lösung erhält man das neue Salz als rotbraunes Pulver, das in Wasser sehr leicht löslich ist.

0,2184 g Subst. verbrauchten 7,40 cm³ 0,1-n. H₂SO₄ (Kjeldahl)

1,000 g Subst. gaben 0,4870 g Pigment

C₂₇H₁₆O₂N₂S₂Na₂ Ber. N 4,62; Pigmentgehalt 49,17%

Gef. „ 4,74; „ 48,7%

2-Methoxybenzol-<1azol>2,5-dimethylbenzol-<4azol>-
2-benzoxynaphthalin-3',5'-disulfonsaures Natrium.

(Formel XI)

Das für den Versuch verwendete bordeauxrote Azopigment wurde durch Einwirkung von diazotiertem o-Anisidin auf 1-Amino-2,5-dimethylbenzol, weiteres Diazotieren der erhaltenen Amino-azoverbindung²⁾ und Kuppeln mit β-Naphtol hergestellt. Das so erhaltene Farbstoffpigment lässt sich aus siedendem Chlorbenzol leicht umkrystallisieren und wird als tief braun gefärbte Nadelchen erhalten, die bei 228—230° schmelzen.

¹⁾ E. V. Bell und G. M. Benett, Soc. 1930, 3. Gesellschaft für Chemische Industrie, Schwz. P. 200059; C. 1939, I. 3800.

²⁾ Gesellschaft für Chemische Industrie, F. P. 828770; C. 1938, II. 2503.

12,3 g der so hergestellten Dis-azoverbindung werden mit 100 cm³ trockenem Pyridin und 14,4 g Benzoesäure-3,5-disulfochlorid vermischt, worauf das Gemisch unter Rühren während 1 Stunde auf 80—90° erhitzt wird. Die Farbe der anfänglich tief bordeauxroten Lösung schlägt dabei allmählich in Braun um. Sobald eine Probe der Reaktionslösung sich in Wasser klar auflöst, ist die Acylierung beendet. Das Pyridin wird im Vakuum abdestilliert, der Rückstand in Wasser aufgenommen, und das Reaktionsprodukt mit Natriumchlorid ausgesalzen. Es resultiert nach dem Trocknen ein braunes, in Wasser leicht lösliches Pulver, dessen wässrige Lösungen auf Zusatz von Alkalien das unlösliche Ausgangspigment vom Smp. 228—230° liefern.

2-(3'-Sulfobenzoxo)-naphtalin-<1azo1>-benzol-<4azo4>-2-methoxy-5-methyl-benzol-<1azo1>-2-(3'-sulfobenzoxo)-naphtalin.

Natriumsalz.

(Formel XII)

Der verwendete blaue Pigmentfarbstoff wurde durch Einwirkung von tetrazotiertem 4,4'-Diamino-2-methyl-5-methoxy-azobenzol¹⁾ auf β -Naphtol hergestellt. Aus siedendem Chlorbenzol umkrystallisiert, erhält man das Trisazopigment als grünschimmerndes, krystallinisches Pulver, Smp. 310°.

Die Acylierung mit Benzoesäure-3-sulfochlorid geschieht in genau derselben Weise wie im obigen Beispiel beschrieben worden ist (11,3 g Trisazopigment, 100 cm³ Pyridin, 13,2 g Benzoesäure-3-sulfochlorid), wobei die anfänglich blaue Farbe der Pyridinlösung allmählich braun wird. Sobald eine Probe der Reaktionsmischung in Wasser völlig klar löslich ist, wird das Pyridin im Vakuum abdestilliert, und der Rückstand aus der wässrigen Lösung mit Natriumchlorid ausgesalzen. Man erhält ein tief braunes, in Wasser mit brauner Farbe lösliches Pulver, dessen wässrige Lösung auf Zusatz von Alkalien das blaue Ausgangspigment mit dem Smp. 310° liefert.

2-(3'-Sulfobenzoxo)-5-chlorbenzol-<1azo1>-2-(3'-sulfobenzoxo)-naphtalin.

Natriumsalz.

(Formel XIII)

6 g des weiter oben beschriebenen [4-Chlorphenol]-<2azo1>-naphtol-(2) werden in 50 cm³ trockenem Pyridin aufgelöst, worauf man 13,2 g Benzoesäure-3-sulfochlorid zufügt. Nach dem Erhitzen des Reaktionsgemischs unter Rühren auf 90°, bis eine Probe der Reaktionslösung sich in Wasser klar auflöst, destilliert man das Pyridin möglichst weitgehend im Vakuum ab und löst den Rückstand in 500 cm³ Wasser auf. Durch Zusatz von 70 g Natriumchlorid wird das Reaktionsprodukt ausgesalzen, mit Natriumcarbonat neu-

¹⁾ Aktiengesellschaft für Anilin-Fabrikation, D.R.P. 293659; C. 1916, II. 533.

tral gestellt, abfiltriert und im Vakuum getrocknet. Den Rückstand zieht man zur weiteren Reinigung mit Methylalkohol aus, wobei das noch immer etwas salzhaltige Reaktionsprodukt als braunes Pulver, das in Wasser leicht und klar löslich ist, anfällt.

1,0476 g Subst. (salzhaltig) gaben bei der Verseifung 0,1404 g Pigment und verbrauchten 9,55 cm³ 0,1-n. NaOH, entsprechend 0,193 g Sulfobenzoessäure.

Verhältnis Pigment zu Benzoesulfosäure Gef. 1 : 2,03.

Naphtalin-<1azol>-2-(3'-sulfobenzoxo)-3-naphtoesäure-
(-N-3'-sulfobenzoyl)-anilid.

Natriumsalz.

(Formel XV)

Das verwendete Azopigment wurde durch Einwirkung von diazotiertem α -Naphthylamin auf das Anilid der 2,3-Oxynaphtoesäure hergestellt und bildet aus Nitrobenzol umkrystallisiert ein metallisch grünschimmerndes Krystallpulver. Smp. 260—261°.

16,8 g des Azofarbstoffes werden in 200 cm³ trockenem Pyridin suspendiert und 26,4 g Benzoessäure-sulfochlorid zugefügt, worauf man das Gemisch unter Rühren auf 90° erhitzt. Die anfänglich tief blau-rote Reaktionsmischung färbt sich allmählich braunrot und sobald eine Probe in Wasser klar löslich ist, wird das Pyridin im Vakuum abdestilliert und das Reaktionsprodukt in üblicher Weise durch Aus-salzen aufgearbeitet.

Aus dem salzhaltigen Produkt erhält man die reine Acylverbin-dung durch Extraktion mit absolutem Äthylalkohol und krystallisiert sie schliesslich aus Äthylalkohol um. Es resultiert ein braunes krystal-linisches Pulver, das in Wasser leicht löslich ist, und dessen wässerige Lösung auf Zusatz von Alkalien das blaurote Pigment abscheidet.

6,833 mg Subst. gaben 0,323 cm³ N₂ (25°, 738 mm)

0,3110 g Subst. gaben 0,1662 g BaSO₄

C₄₁H₂₅O₁₀N₃S₂Na₂ Ber. N 5,07 S 7,72%

Gef. „ 5,26 „ 7,35%

Pigmentbestimmung: 1 g des acylierten Produktes wurde in 100 cm³ Wasser gelöst, die Lösung mit 20 cm³ 0,2-n. NaOH versetzt und während 1 Stunde auf 90° er-hitzt. Dann wurde mit 20 cm³ 0,2-n. Salzsäure versetzt, erkalten gelassen und das ab-geschiedene Pigment filtriert, gewaschen und bei 110° getrocknet.

I. Bestimmung ergab 0,4992 g Pigment, Smp. 260—261°;

II. Bestimmung ergab 0,4998 g Pigment.

C₄₁H₂₅O₁₀N₃S₂Na₂ Ber. Pigmentgehalt 50,3%

Gef. „ 49,92; 49,98%

Naphtalin-<1azol>-2-(benzoxo)-3-naphtoesäure-
(N-benzoyl)-anilid.

(Formel XVI)

8,4 g Naphtalin-1,1'-azo-2,3-oxynaphtoesäure-anilid werden in 100 cm³ siedendem Pyridin gelöst, worauf man bei 100° 8,4 g Benzoyl-chlorid (3 Mol) unter Rühren zutropfen lässt. Nach erfolgter Zugabe des Säurechlorids hält man das Reaktionsgemisch so lange auf der an-

gegebenen Temperatur, bis die ursprünglich blaurote Farbe der Lösung in Braunrot umgeschlagen hat. Dann wird das Reaktionsgemisch noch während $\frac{1}{2}$ Stunde weiter erhitzt, hierauf abkühlen gelassen und in Wasser gegossen, wonach man die ausgeschiedene Dibenzoylverbindung abfiltriert. Durch Umkrystallisieren aus einer Alkohol-Benzolmischung (1:1) erhält man die neue Verbindung als schön krystallisierte, rote Nadeln, die in Alkohol schwer, in Benzol leichter löslich sind; Smp. 170—171°.

9,268 mg Subst. gaben 0,547 cm³ N₂ (24°, 748 mm)

C₄₁H₂₇O₄N₃ Ber. N 6,72 Gef. N 6,68%

Bei einem Versuch, die Acylierung mit Benzoylchlorid mit weniger als 2 Mol, z. B. 1,5 Mol Säurechlorid auf 1 Mol des Ausgangspigmentes durchzuführen, sind 95 % des Ausgangspigmentes unverändert zurückgehalten worden.

2,5-Dichlorbenzol-<1azol>-2-(3'-sulfobenzoxyl)-3-naphtoesäure-(N-3'-sulfobenzoyl)-2''-methoxyanilid.

Natriumsalz.

(Formel XVII)

Das für diesen Versuch verwendete Scharlachpigment wurde durch Einwirkung von diazotiertem 2,5-Dichloranilin auf 2,3-Oxynaphtoesäure-o-anisidid hergestellt. Das Pigment bildet nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus siedendem Chlorbenzol messingglänzende, orangerot gefärbte Nadelchen, die bei 285—286° schmelzen¹⁾.

In 400 g trockenem Reinpyridin werden 100 g des Pigmentfarbstoffs suspendiert und das Gemisch unter Rühren auf 70—80° erhitzt, worauf man 140 g auf 70° vorgewärmte Benzoylchlorid-3-sulfonsäure langsam zufließen lässt, so dass die Temperatur des Reaktionsgemisches nicht über 100° steigt. Die anfänglich intensiv rote Farbe der Reaktionslösung schlägt in Braunrot um, und sobald eine Probe des Reaktionsgemisches in Wasser klar löslich ist, wird die Reaktionslösung wie oben angegeben, aufgearbeitet.

Der so erhaltene sulfobenzoylierte Farbstoff bildet nach dreimaligem Umkrystallisieren aus absolutem Alkohol scharlachrote Nadelchen, die in Wasser mit rotbrauner Farbe leicht löslich sind, und die bei 276° unter Zersetzung schmelzen. Die wässrige Lösung der neuen Verbindung färbt sich auf Zusatz von Alkalien intensiv rot und scheidet das Ausgangspigment wieder ab.

5,640 mg Subst. gaben 0,245 cm³ N₂ (24°, 745 mm)

0,2325 g Subst. gaben 0,1164 g BaSO₄

1 g; 1 g Subst. gaben bei der Pigmentbestimmung 0,5294 g (sauer filtriert); 0,5280 g (alkalisch filtriert) Pigment.

C₃₈H₂₃O₁₁N₃Cl₂S₂Na₂ Ber. N 4,78 S 7,29; Pigmentgehalt 52,96%

Gef. „ 4,89 „ 6,88; „ 52,94; 52,80%

Die Analyse ergibt somit, dass auf 1 Mol Azopigment 2 Mol Sulfobenzoesäure entfallen.

¹⁾ Chemische Fabrik Griesheim-Elektron, D.R.P. 390627; Frdl. 14, 1022.

4-Benzoylamino-2,5-diäthoxybenzol-<1azol>-2-(3'-sulfobenzoyl)-3-naphtoesäure-(N-3'-sulfobenzoyl)-anilid.
Natriumsalz.

(Formel XVIII)

Das für den Versuch verwendete Blaupigment¹⁾ wurde aus diazotiertem 4-Benzoylamino-2,5-diäthoxy-anilin durch Kuppeln mit 2,3-Oxynaphtoesäure-anilid hergestellt und durch zweimaliges Umkrystallisieren aus heissem Nitrobenzol in bronze-glänzenden schwarzblauen Krystallen erhalten, die bei 294—295° schmolzen.

50 g des so gereinigten Produktes werden in 300 g trockenem Reinpyridin unter Rühren suspendiert, worauf die Mischung auf 100° erwärmt und dann 80 g auf 80° vorgewärmte rohe Benzoylchlorid-3-sulfonsäure in der Weise zufließen gelassen werden, dass das Pyridin ins Sieden gerät. Nach beendetem Zufließen des Säurechlorids hält man die Reaktionsmischung während 20—30 Minuten in leichtem Sieden, kühlt dann ab und scheidet die acylierte Azoverbindung durch Ausgießen in Wasser und Aussalzen der neutralisierten Lösung ab. Durch wiederholtes Verrühren des abgeschiedenen Farbstoffproduktes mit 15-proz. Kochsalzlösung wird es pyridinsalzfrei erhalten. Nach dem Trocknen bei 40—50° und zweimaligem Umkrystallisieren aus absolutem Äthylalkohol wird das neue Produkt als dunkelbraunes, krystallinisches Pulver erhalten, das sich in Wasser mit dunkelbrauner Farbe leicht löst und das bei 280° unter Zersetzung schmilzt.

Beim Erwärmen der wässrigen Lösung mit Alkalien färbt sich diese rasch rotviolett und scheidet dann das tief dunkelblaue Ausgangspigment wieder ab.

6.337 mg Subst. gaben 0,322 cm³ N₂ (27°, 737 mm)

0,2038 g Subst. gaben 0,0932 g BaSO₄

1 g; 1 g Subst. gaben bei der Pigmentbestimmung (sauer filtriert)

0,5811; 0,5823 g Pigment.

1 g; 1 g Subst. gaben bei der Pigmentbestimmung (alkalisch filtriert)

0,5790; 0,5795 g Pigment.

C₄₈H₃₆O₁₃N₄S₂Na₂ Ber. N 5,68 S 6,49; Pigmentgehalt 58,3%

Gef. „ 5,61 „ 6,3; „ 58,11; 58,23% sauer;

57,90; 57,95% alkalisch.

Es ergibt sich somit, dass in die Azoverbindung 2 Sulfobenzoylgruppen eingetreten sind.

2-Methyl-4-chlorbenzol-<1azol>-2-(3'-sulfobenzoyl)-3-naphtoesäure-(N-3'-sulfobenzoyl)-2''-methyl-4''-methoxy-anilid.

Natriumsalz.

(Formel XIX)

Das verwendete Rotpigment wurde durch Einwirkung von diazotiertem 2-Methyl-4-chloranilin auf 2,3-Oxynaphtoesäure-2'-methyl-4'-methoxyanilid hergestellt und durch zweimaliges Umkrystallisieren aus siedendem Chlorbenzol in diamantglänzenden, rotbraunen Nadelchen erhalten, die bei 250° schmelzen.

¹⁾ I. G. Farbenindustrie A.G., D.R.P. 486190.

Die Acylierung geschieht in der oben angegebenen Weise, indem 23 g Pigmentfarbstoff in 250 cm³ Pyridin mit 33 g Benzoessäure-3-sulfochlorid umgesetzt werden. Das in üblicher Weise ausgesalzene und aus Alkohol umkrystallisierte Acylierungsprodukt bildet ein hellbraunes Pulver, das in Wasser leicht, in kaltem Alkohol ziemlich schwer löslich ist, und dessen braunrote wässrige Lösung sich auf Zusatz von Alkalien unter Abscheidung des Ausgangspigmentes rasch rot färbt.

9,760; 8,480 mg Subst. gaben 0,437; 0,380 cm³ N₂ (20°, 743 mm; 21°, 742 mm)

C₄₀H₂₈O₁₁N₃ClS₂Na₂ Ber. N 4,82 Gef. N 5,10; 5,16%

2-Äthoxy-3-naphtoesäure-N-benzoyl-anilid.

(Formel XXV)

a) Aus 2-Äthoxy-3-naphtoesäure-anilid und Benzoylchlorid. (XXI)

45 g 2-Äthoxy-3-naphtoesäure-anilid¹⁾ werden in 250 g trockenem Pyridin bei 70° aufgelöst, worauf man 30 g Benzoylchlorid zutropfen lässt, so dass die Reaktionsmischung durch Eigenerwärmung ins Sieden gerät. Nach beendigter Zugabe wird die Reaktionsflüssigkeit noch kurze Zeit im Sieden gehalten, dann erkalten gelassen und in eine Mischung von 1 Liter Wasser und 200 g Eis eingegossen, wobei sich das Acylierungsprodukt als harzige Masse abscheidet, die nach kurzer Zeit erstarrt. Nach dem Auswaschen mit Eiswasser und Trocknen wird das Produkt aus Chlorbenzol umkrystallisiert, wobei die Benzoylverbindung in farblosen Nadelchen anfällt, die bei 146—147° schmelzen. Ausbeute: 55 g.

0,3416 g Subst. verbrauchten 8,78 cm³ 0,1-n. H₂SO₄ (Kjeldahl)

C₂₆H₂₁O₃N Ber. N 3,54 Gef. N 3,59%

b) Aus Benzanilid und 2-Äthoxy-3-naphtoylchlorid. (XXII)

24 g Benzanilid werden in 240 cm³ siedendem Pyridin gelöst, worauf in kleinen Anteilen innerhalb $\frac{1}{4}$ Stunde 30 g 2-Äthoxy-3-naphtoylchlorid zugegeben werden. (Das 2-Äthoxy-3-naphtoylchlorid wurde durch Einwirkung von Thionylchlorid auf 2-Äthoxy-3-naphtoesäure und Abdestillieren des überschüssigen Thionylchlorids im Vakuum hergestellt.) Nach beendigter Zugabe hält man das Reaktionsgemisch während $\frac{1}{2}$ Stunde im Sieden, worauf man das Pyridin im Vakuum abdestilliert. Der feste Rückstand, der nach Benzoessäure riecht, wird mit absolutem Alkohol aufgeköcht, wenn nötig filtriert, und das Filtrat während 24 Stunden in der Kälte stehen gelassen.

Die acylierte Verbindung fällt dabei als Krystallbrei an, welcher abfiltriert, mit Alkohol ausgewaschen und im Vakuum getrocknet wird. Nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Äthylalkohol resul-

¹⁾ Beilstein, 4. Aufl., Bd. 12, 506.

tiert das Benzoylprodukt mit einem Schmelzpunkt von 144—146°. Mischschmelzpunkt mit dem nach obiger Weise hergestellten Produkt, sowie die übrigen Eigenschaften sind dieselben, so dass die beiden Produkte als identisch zu betrachten sind.

Spaltungsverlauf beim N-m-Sulfobenzoyl-benzanilid.

Natriumsalz.

(Formel XXVI)

Da das Sulfobenzoyl-benzanilid wegen der sehr grossen Zersetzlichkeit in reinem Zustande schwer zu isolieren ist und für die Aufklärung des Spaltungsverlaufs nicht abgeschieden zu werden braucht, wurde direkt das Reaktionsgemisch aus Benzanilid und Sulfobenzoylchlorid, nachdem das Anilid durch Acylierung völlig in das lösliche Derivat übergegangen war, mit Natriumcarbonat gespalten und die Spaltprodukte festgestellt.

5 g Benzanilid wurden in 30 cm³ Pyridin aufgelöst, 11 g Benzoesäure-sulfochlorid zugefügt und das Reaktionsgemisch während 3 Stunden zum Sieden erhitzt, wonach eine Probe der Reaktionsflüssigkeit in Wasser keine Abscheidung von Benzanilid mehr zeigte. Die Reaktionsmischung ist sodann in 200 cm³ Wasser gegossen worden, worauf nach Zufügen von 100 cm³ 10-proz. Natriumcarbonatlösung das Pyridin mit Wasserdampf abdestilliert wurde. Das ausgefallene Benzanilid ist abgetrennt, und im Filtrat das Sulfobenzanilid durch Aussalzen, die Benzoesäure durch Ansäuern mit konz. Salzsäure abgeschieden worden.

Wir erhielten:

a) 2,37 g Benzanilid, Smp. 158—160°, Mischschmelzpunkt mit Benzanilid unverändert.

b) 1,32 g Sulfobenzanilid als Natriumsalz (aus Methylalkohol umkrystallisiert und durch die Eigenschaften identifiziert)¹⁾.

c) 0,92 g Benzoesäure (aus Wasser umkrystallisiert), Smp. 121 bis 122°.

Es ergibt sich daraus, dass bei der Spaltung nur 47,5% des eingesetzten Benzanilids zurückerhalten worden sind.

Spaltungsverlauf beim N-m-Sulfobenzoyl-benz-o-chloranilid.

Natriumsalz.

(Formel XXVII)

11 g Benzoesäure-o-chloranilid werden in 10 cm³ Pyridin gelöst, worauf eine Lösung von 22 g Benzoylchlorid-3-sulfosäure in 40 cm³ Pyridin zugeführt, und das Reaktionsprodukt während 1 Stunde zum Sieden erhitzt wird. Die Reaktionsmasse giesst man sodann in Eis-

¹⁾ vgl. Helv. 24, 208 (1941).

wasser, säuert mit Salzsäure bis zur Bläuung von Kongo an, und salzt das Acylierungsprodukt mit Kochsalz aus, wobei es als harzige Masse anfällt. Durch wiederholtes Lösen und Aussalzen wird das Produkt gereinigt und nach dem Trocknen als ein annähernd farbloses, in Wasser lösliches Pulver erhalten. Seine wässrige Lösung trübt sich, bei Raumtemperatur allmählich, rasch beim Erwärmen, indem Verseifung eintritt und unlösliche Spaltprodukte abgeschieden werden. Um Fehler durch Zersetzungserscheinungen zu vermeiden, wurde direkt das salzhaltige Produkt der Spaltung unterworfen.

4,5 g der salzhaltigen Substanz wurden in 100 cm³ kaltem Wasser aufgelöst und zunächst die Lösung in der Kälte vorsichtig genau neutralisiert, wobei nur wenig Natriumcarbonat notwendig ist. Zur vollständigen Verseifung des Produktes in dieser Lösung (1 Stunde bei 90—100°) sind von diesem Punkt an 0,4643 g Natriumcarbonat verbraucht worden, und es resultierten 1,438 g Benz-o-chloranilid. Smp. 104—105°. Als Nebenprodukte treten Metasulfobenzoyl-o-chloranilid und Benzoesäure auf.

Aus der zur Verseifung verbrauchten Natriumcarbonatmenge errechnet sich der Gehalt an Diacylverbindung im salzhaltigen Ausgangsmaterial zu 85 %, woraus sich weiter die gefundene Benz-o-chloranilidmenge als 71 % des in der Diacylverbindung vorhandenen Benz-o-chloranilids ergibt.

Spaltungsverlauf beim N-m-Sulfobenzoyl-p-nitro-benzoesäure-o-chloranilid.

Natriumsalz.

(Formel XXVIII)

Die Herstellung der Diacylverbindung geschieht in der üblichen, in obigem Beispiel angegebenen Weise.

Angesetzte Mengen:

44 g Benzoesäure-3-sulfochlorid
150 cm³ Pyridin
27,5 g p-Nitrobenzoesäure-o-chloranilid.

Nach dreistündigem Sieden des Reaktionsgemisches wurde das Produkt durch Ausgießen in Eiswasser, Ansäuern mit Salzsäure und Aussalzen gereinigt, wobei ein salzhaltiges Material erhalten worden ist.

Die qualitative Untersuchung der Spaltprodukte ergibt p-Nitrobenzoesäure-o-chloranilid, p-Nitrobenzoesäure und m-Sulfobenzoesäure-o-chloranilid.

5 g der salzhaltigen Verbindung wurden in 100 cm³ Wasser gelöst und wie im obigen Beispiel angegeben verseift.

Verbrauch an Natriumcarbonat: 0,5273 g.

Gefundene Menge p-Nitrobenzoesäure-o-chloranilid¹⁾: 0,960 g (Smp. 162—163°).

¹⁾ G. Heller, J. pr. [2] 121, 197 (1929).

Aus dem Alkaliverbrauch errechnet sich der Gehalt an Diacylprodukt im salzhaltigen Ausgangsmaterial zu 96 %, woraus sich ergibt, dass nur 34,9 % des im Diacylprodukt vorhandenen p-Nitrobenzoesäure-o-chloranilids bei der Verseifung zurückgebildet wurden. Aus der alkalischen Spaltflüssigkeit konnte nach dem Ansäuern annähernd die dem Spaltungsverlauf entsprechende theoretische Menge p-Nitrobenzoesäure festgestellt werden.

Spaltungsverlauf beim N-m-Sulfobenzoyl-2-äthoxy-3-naphtoesäure-anilid.

Natriumsalz.

(Formel XXIX)

Die Verbindung wurde in der oben schon angegebenen Weise hergestellt.

Ansatz:

70 g 2-Äthoxy-3-naphtoesäure-anilid
700 cm³ Pyridin
100 g Benzoylchlorid-m-sulfonsäure.

Die Aufarbeitung geschieht in üblicher Weise durch Ausgießen in Eiswasser und Aussalzen des Rohproduktes. Durch wiederholtes Lösen in eiskaltem Wasser und Wiederausfällen mit Kochsalz kann das salzhaltige Produkt gereinigt werden. Da die Verbindung ebenfalls äusserst leicht hydrolysiert wird, wurde, wie in obigen Beispielen, direkt das salzhaltige Produkt zur Verfolgung des Verseifungsverlaufs verwendet. Die Bestimmung wurde in der ebenfalls weiter oben beschriebenen Art und Weise durchgeführt.

1 g der in 50 cm³ Eiswasser aufgelösten salzhaltigen Diacylverbindung verbrauchte nach der genauen Einstellung auf den Neutralpunkt zur Verseifung bei 100° (1 Stunde) 15,9 cm³ 0,1-n. Natronlauge und es wurden 0,4593 g 2-Oxy-3-naphtoesäure-anilid zurückerhalten. Daraus ergibt sich der Gehalt der Diacylverbindung im salzhaltigen Produkt zu 79,02 %, und es errechnet sich daraus das zurückgewonnene Äthoxy-naphtoesäure-anilid zu 99,27 %.

N-Di-2-äthoxy-3-naphtoesäure-anilid.

Natriumsalz.

(Formel XXX)

10 g Benzanilid werden in 100 cm³ trockenem Pyridin bei 70° aufgelöst, worauf man in kleinen Anteilen unter Steigenlassen der Temperatur bis zum Siedepunkt des Pyridins 25 g 2-Äthoxy-3-naphtoesäure-chlorid (Überschuss) hinzufügt. Hierauf wird die Reaktionsmischung während 3 Stunden im Sieden gehalten, dann auf ca. 40° abgekühlt, 100 cm³ absoluter Äthylalkohol hinzugefügt und während 24 Stunden in der Kälte stehen gelassen. Das Acylierungsprodukt, das dabei auskrystallisiert, filtriert man von der Mutterlauge die hauptsächlich Benzoesäure und geringe Mengen N-Benzoyl-2-äthoxy-3-naphtoesäure-anilid enthält ab, wäscht mit wenig Alkohol, und trocknet bei

gelinder Wärme. Durch wiederholtes Umkrystallisieren aus Chlorbenzol unter Verwendung von Tierkohle wird die neue Verbindung in Form annähernd farbloser Nadelchen erhalten, die bei 233—234° schmelzen. Das Produkt ist in Wasser nicht, und in Alkohol nur schwer löslich.

5,769 mg Subst. gaben 16,64 mg CO₂ und 2,97 mg H₂O
 0,2160 g Subst. verbrauchten 4,75 cm³ 0,1-n. H₂SO₄ (*Kjeldahl*)
 $C_{32}H_{27}O_4N$ Ber. C 78,52 H 5,52 N 2,86%
 Gef. „ 78,66 „ 5,76 „ 3,04%

Wissenschaftliche Laboratorien der Gesellschaft
 für Chemische Industrie in Basel,
 Farbstoffabteilung.

VII. Untersuchungen an Vanadiumkontaktmassen für die Schwefelsäurefabrikation

von E. Krummenacher und A. Hecker.

(14. X. 41.)

Vorliegende Untersuchungen wurden unternommen, um praktisch verwertbare Anhaltspunkte zu erhalten über die Wirkungsweise von Vanadiumkontaktmasse bei der Oxydation von mit Luft verdünntem Schwefeldioxyd zu Trioxyd.

In der umfangreichen Literatur über das Vanadiumkontaktverfahren, die im „Handbuch der Schwefelsäurefabrikation“ von B. Waeser¹⁾ zusammengestellt ist und hauptsächlich aus Patenten besteht, ist vor 1930 die Verwendung von Vanadiumpentoxyd als Kontaksubstanz im Grossbetrieb noch recht spärlich beschrieben. In der neueren Literatur (1930—37) sind neben den Patentschriften auch wissenschaftliche Abhandlungen erschienen, von welchen hier nur die Arbeiten von H. Siegert²⁾ und von J. C. Olsen und H. Maisner³⁾ erwähnt seien.

Angaben über die thermischen Verhältnisse und die Verteilung der Reaktionszonen innerhalb der Vanadiumkontaktmasse sind recht selten. Die wenigen Daten über die Strömungsgeschwindigkeit der zu konvertierenden Gase, d. h. die Kontaktzeit, das Verhältnis der Vanadinsäure zur Gasmenge und das Verhältnis der Kontaktträgermasse zur Vanadinsäure bewegen sich zudem in weiten Grenzen.

¹⁾ B. Waeser, Handbuch der Schwefelsäurefabrikation, Bd. III, 1541, 1729 (Auf-lage 1930).

²⁾ H. Siegert, Z. angew. Ch. **50**, 319 (1937); C. **1937**, II, 118, 2783.

³⁾ J. C. Olsen und H. Maisner, Ind. Eng. Chem. **29**, 254 (1937); C. **1937**, I, 4000.