

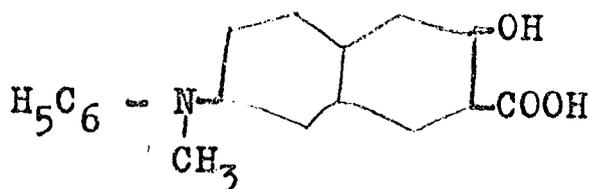
KALLE &amp; Co. Aktiengesellschaft, Wiesbaden-Biebrich

**Monatsbericht**

Angefertigt	3	Expl.	Monat	J u n i	193 7.
Verteilt an H.Dir.Dr.Schmidt	1	Expl.	Bericht des Herrn	Dr.Mittag	
" Dr.Mittag	1	Expl.	vom	2.VII.	193 7.
zu den Akten ✓	1	Expl.			
		Expl.		Gesehen vom:	
				Abteilungsleiter	
Insgesamt	1 Manuskript & 3	Expl.	Vorstand	gez. Dr.Schmidt.	

Kupplungs-Komponenten.

Darstellung von



aus 2,6-Dioxynaphthalin-

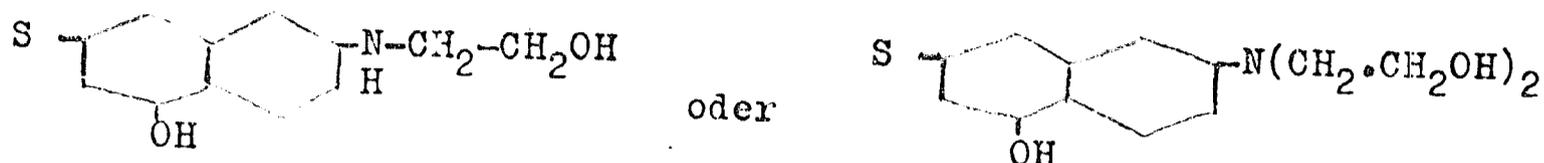
3-carbonsäure und Methylanilin. Die Ausbeuten sind nahezu theoretische. Das Natriumsalz ist leicht wasserlöslich und gelb gefärbt. Es kuppelt sehr interessant blauschwarz, z.B. mit Blausalz, GA, Diazid, GD neu.

Um die Gelbfärbung zu vermeiden, wurde zu Sulfosäuren übergegangen. So wurde versucht, die 2,3-Dioxy-naphthalin-6-sulfosäure mit Methylanilin umzusetzen. Das gelang nicht. Ebenso beim 2,3-Dioxy- selbst und beim 2,6- und 2,7-Dioxy-. Auch nach Zusatz von Bisulfit wurde das Ausgangsmaterial jeweils zurück erhalten. Desgleichen konnte Dimethylamin mit oder ohne Bisulfit nicht mit diesen Körpern umgesetzt werden. Die Carboxylgruppe (s.o.) übt anscheinend einen stark reaktionsfördernden Einfluß aus.

2,3-Dioxy-naphthalin-6-sulfosäure wurde versucht mit Diaethanolamin umzusetzen. Vergl. Frdl. 15, 325, wo die Umsetzung von Schäffersalz mit Methyl-aethanol-amin beschrieben ist. Die Umsetzung gelang nicht. Die 3-ständige OH-Gruppe scheint reaktionshemmend zu wirken, ähnlich wie es die 3-ständige Sulfogruppe tut. Vergl. Bucherer u. Seyde, welche R-Salz vergeblich mit Aminen zu einer Naphtylamin-disulfosäure umzusetzen versuchten (J.pr.Ch.75).

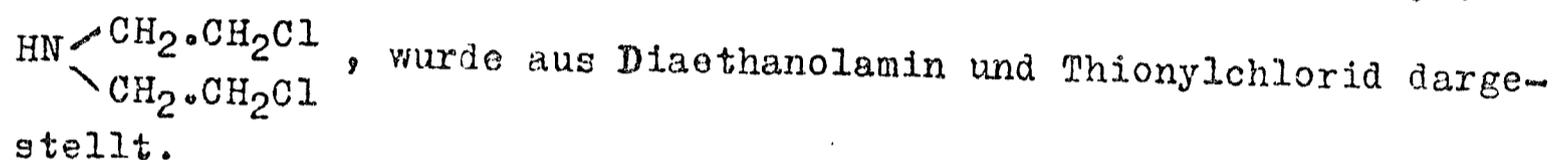
J-Säure wurde mit Aethylenchlorhydrin in Gegenwart von CaO umgesetzt. Es entstand ein in Wasser außerordentlich leicht löslicher Körper. Diazotierbare Substanz war praktisch nicht mehr vorhanden. Mit Säuren ließ sich nichts ausfällen, ebenso nicht durch Aussalzen. Beim Eindampfen zur Trockne hinterblieb ein zäher Sirup, welcher mit Diazos etwas trüber und etwas blauer kuppelt als J-Säure. Pro Mol J-Säure

waren 2 Mol Methylenchlorhydrin angewendet worden. Es ist entstanden:



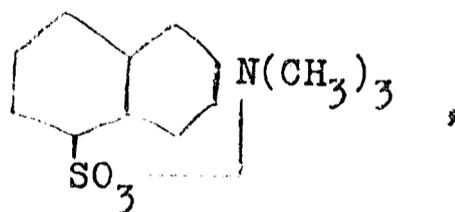
J-Säure wurde mit  $\beta, \beta'$ -Dichlor-diaethyläther in Gegenwart von CaO versucht umzusetzen. Trotz mehrstündigem Kochen unter gutem Rühren blieb der Äther unverändert als Öl vorhanden.

Die entsprechende Stickstoff-Verbindung, das Di-( $\beta$ -chloräthyl)-amin:

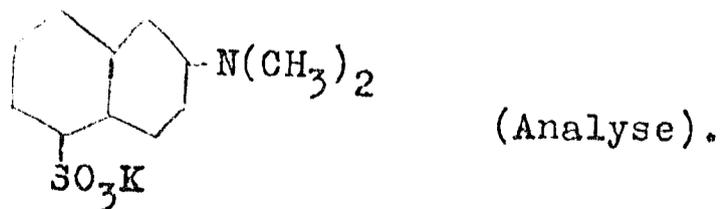


Das Chlorhydrat diesesamins konnte nicht mit J-Säure resp. 1,7-Aminonaphthol zur Reaktion gebracht werden. Vergl. C.34 II, 1784. Trotz Anwendung eines größeren Überschusses an Amin blieb viel diazotierbare Substanz vorhanden.

Zur Darstellung einiger Dimethylamino-naphthole wurden einige Naphtylamin-sulfosäuren mit Dimethylsulfat methyliert. So die 2,5-, die 2,7- und die 2,8-Naphtylaminsulfosäure. Es entstanden innere Salze der quaternären Ammoniumverbindung vom Typ



welche ziemlich schwer löslich sind und gut kristallisierende Verbindungen darstellen. Sie wurden mit starker KOH einige Stunden gekocht, wobei die entsprechenden Dimethylamino-sulfosäuren entstanden, etwa

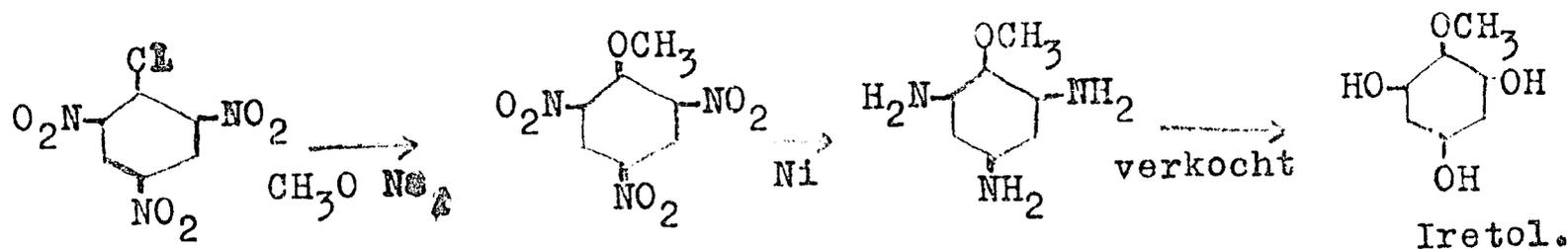


Diese wurden mit Ätzkali verschmolzen. Im Falle des 2,5- und des 2,8-Derivates entstanden glatt die subst.Amino-naphthole. Der

2,7-Körper (β-ständ. Sulfogruppe!) konnte erst bei höherer Temperatur verschmolzen werden (280°). Dabei trat schon teilweise Zersetzung ein. Das gesuchte 2,7-Dimethylamino-naphtol wurde so, wenn auch in geringerer Ausbeute, erhalten.

Am interessantesten von den 3 erwähnten Körpern kuppelt das 2,5-Derivat. Es wurde in Form seines Chlorhydrates, welches gut wasserlöslich ist und bei 207 - 210° schmilzt, isoliert. Es kuppelt recht energisch in violetten resp. blauen Tönen. Es ist zur Untersuchung gegeben.

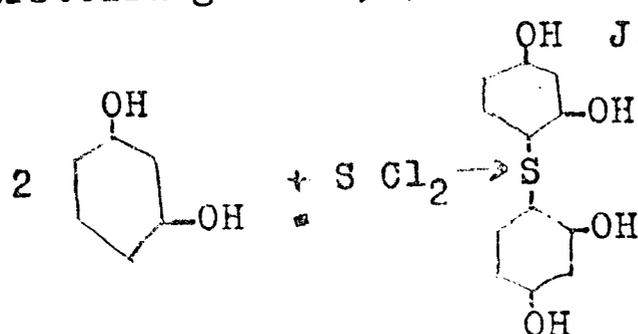
Darstellung von Iretol nach Damshroder u. Shriner:  
J. Am. Soc. 59, 932 (1937).



Die Ausbeuten sind bei der Reduktion und bei der Verkochung, wie auch in der Literatur angegeben, nicht sehr gut.

Kupplungen: Mit den meisten Diazos rotschichtig violett. Mit GA hingegen sehr interessant blauschwarz, mit Diazid braun.

Darstellung von 2,4,2',4'-Tetraoxy-diphenyl-sulfid nach



Der Schmelzpunkt dieses Körpers wurde gefunden zw. 186.5 - 188°, konstant bleibend. Er ist in der Literatur angegeben mit 165 - 167°. Die Analyse stimmt gut. Ber. 12.80 % S; gef. 12.82 % S.

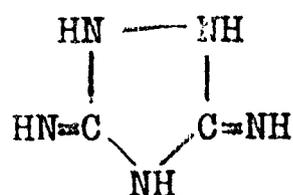
Die Wasserlöslichkeit ist ausreichend. In heißem Wasser sehr leicht löslich. Kupplungen: Sie sind sehr interessant und ähnlich dem Tetraoxy-diphenyl, obgleich noch brauner und trüber. Es besteht etwa folgende Reihe: Resorcin, Tetraoxy-diphenyl, Tetraoxy-diphenylsulfid, wobei die Töne immer gedeckter und reiner braun werden. Die Wasserlöslichkeit nimmt in gleicher Reihenfolge ab. Über die Ausbeuten kann noch nichts gesagt werden.

Schließlich wurden noch mehrere Versuche gemacht zur Verbesserung der Ausbeuten bei der Darstellung des Tetraoxy-diphenyls.

#### Diazo - Komponenten.

Es wurden dargestellt:

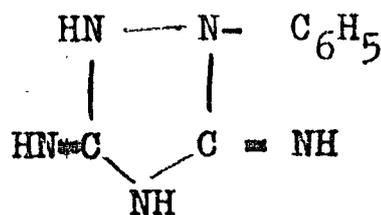
Guanazol:



nach J.pr.Ch.88, 310 (1913)

aus Dicyandiamid und Hydrazin und

Phenyl-guanazol:



nach Gazz. 21, 146

entsprechend aus Phenylhydrazin.

Beide Körper liefern bei Diazotieren sowohl in schwach (essig-) saurer als auch in stark (salz-) saurer Lösung größtenteils einen schwer löslichen gelben resp. orangen Nitrosokörper. Im Filtrat davon befindet sich die leicht lösliche Diazo-Verbindung.