

KNY-20-01437

UNIVERSITÉ de LAUSANNE.

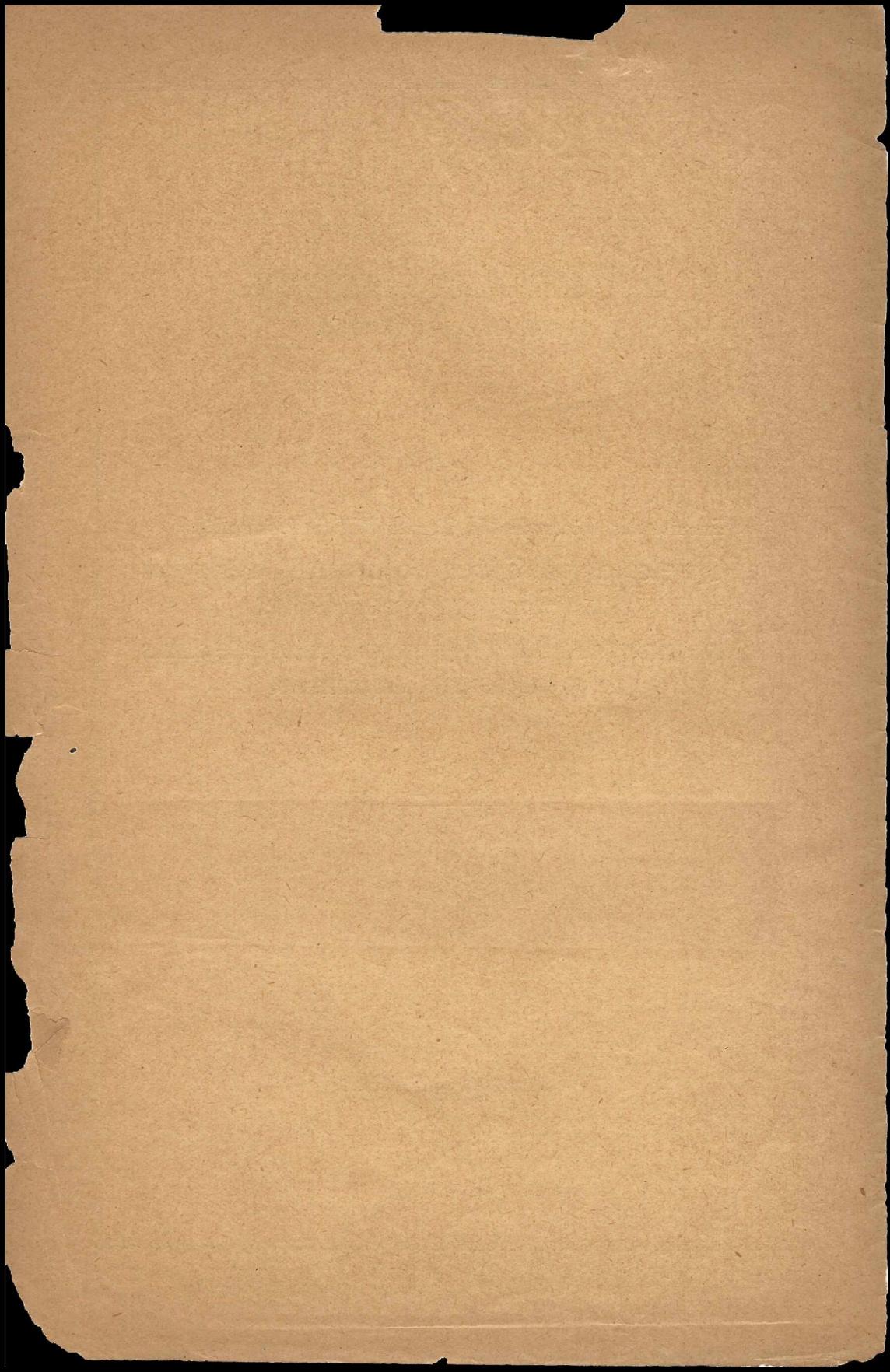
FACULTÉ des SCIENCES.

Extraits des thèses de Mr. Charles BUFFAT, intitulées:

- a) **Quelques matières colorantes dérivées
du Dibiphénylèneéthène,**
- b) **Remarques sur l'influence stérique dans
le groupe des oxazines.**



Lausanne, juillet 1923.



UNIVERSITÉ DE LAUSANNE, FACULTÉ DES SCIENCES

Vu le rapport présenté par le jury d'examen composé de
M. M. les professeurs Kehrmann, Paul Dutoit et Pelet,

le CONSEIL DE LA FACULTÉ

autorise l'impression de 150 exemplaires de l'extrait de la
thèse de Monsieur Charles Buffat, en lieu et place de
cette dernière qui est intitulée:

- a) **Quelques matières colorantes déri-
vées du Dibiphénylèneéthène,**
b) **Remarques sur l'influence stérique
dans le groupe des oxazines.**

Les manuscrits complets de la thèse de Monsieur BUFFAT sont déposés
au Secrétariat de l'Université de Lausanne où ils peuvent être consultés
par les intéressés.

 1075/1929
Lausanne, le 13 septembre 1923.

Le doyen de la faculté des sciences.

MAURICE PASCHOD.

UNIVERSITÉ DE LAUSANNE FACULTÉ DES SCIENCES

Le rapport présenté par le jury d'examen composé de
MM. les professeurs M. Scherrenberg, Prof. G. B. et Prof.

LE CONSEIL DE LA FACULTÉ

admet le rapport de MM. les professeurs de 180...
dans le rapport Charles B. et en fait de
cette manière qui est...

- a) Quelques matières colorantes dérivées du Diphenylméthane.
- b) Remarques sur l'influence stérique dans le groupe des amines.

Les travaux de ce genre sont...
par conséquent...
de la manière...

KNY-20-01437



Lausanne, le 13 septembre 1923

Le docteur...

MAURICE PASCHOUX

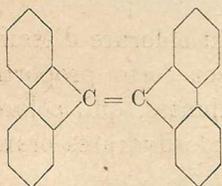
Note sur quelques matières colorantes dérivées du dibiphénylène-éthène

par

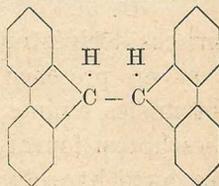
F. Kehrmann et Charles Buffat¹⁾.

(19. IX. 23.)

La grande ressemblance que montrent ce carbure rouge, découvert par *De la Harpe* et *van Dorp*²⁾ et étudié de plus près par *Graebe* et ses élèves³⁾ d'une part, et son leuco-dérivé, le dibiphénylène-éthane d'autre part, avec l'azobenzène et l'hydrazobenzène, nous a engagés à faire quelques essais pour transformer ce chromogène en matières colorantes susceptibles d'être utilisés, en y introduisant des groupes salifiables.



I



II

En effet, déjà à la température du bain-marie, l'acide sulfurique concentré le transforme facilement en acide sulfonique très soluble dans l'eau et intensément rouge orange, teignant la laine et la soie à la manière des colorants acides avec une nuance rappelant beaucoup celle que l'on obtient avec l'orange de β -naphtol (orange II).

Nous avons fait en outre quelques essais de nitration, qui ont prouvé l'existence de dérivés nitrés, doués de couleurs considérablement plus profondes que celle du carbure. Ceux-ci, réduits, fournissent des amines également rouges.

Si l'on ajoute goutte à goutte à une suspension du carbure finement pulvérisé dans l'acide acétique glacial de l'acide nitrique con-

¹⁾ *Charles Buffat*, Thèse de doctorat, Lausanne 1923.

²⁾ B. 8, 1048 (1875).

³⁾ A. 290, 238 (1896); A. 291, 1 (1896); B. 25, 3146 (1892).

centré, il entre rapidement en solution avec une couleur jaune. L'eau précipite ensuite un produit floconneux, mélange de plusieurs dérivés nitrés ayant pris naissance à la suite d'une addition de groupes NO_2 à la double liaison, accompagnée d'une nitration partielle des noyaux benzéniques.

En faisant bouillir ce mélange pendant quelque temps avec de l'alcool, l'on obtient, par suite d'élimination des groupes NO_2 additionnés, une solution rouge écarlate, contenant, en dehors d'une petite quantité de carbure régénéré, deux dérivés dinitrés. L'un d'eux, qui fond à 171° , forme de petits grains rouge foncé, difficilement solubles dans l'alcool, l'autre, fondant à 170° , se présente sous forme de prismes rouge orange plus aisément solubles dans le même dissolvant.

Séchés à 110° , les deux substances ont fourni à l'analyse les chiffres suivants:

$\text{C}_{26}\text{H}_{14}\text{O}_4\text{N}_2$	Calculé N 6,70%
Corps diff. soluble	Trouvé „ 6,80%
Corps fac. soluble	Trouvé „ 6,85%

En traitant ces dérivés nitrés avec du chlorure d'étain en solution chlorhydrique et en présence d'une assez forte proportion d'alcool, nous avons obtenu les amines correspondantes, qui, colorées en rouge à l'état de bases libres, fournissent des chlorhydrates oranges, solubles dans l'eau avec forte hydrolyse.

Nous nous proposons de compléter ultérieurement ces résultats préliminaires.

Lausanne, Labor. org. de l'Université
Septembre 1923.

407. F. Kehrman:

Neue Synthesen in der Gruppe der Chinonimid-Farbstoffe,
II.: Über räumliche Beeinflussung bei der Kondensation der Oxy-
chinone mit *o*-Diaminen. (Gemeinsam mit Charles Buffat¹.)

(Eingegangen am 17. September 1923.)

Das im Jahre 1887²) begonnene Studium der Einwirkung der Oxy-chinone auf *o*-Diamine hatte ergeben, daß sich manche Oxy-chinone unter den damals angewandten Bedingungen indifferent verhalten. Es bestanden hier ähnliche Verhältnisse, wie sie zuerst gelegentlich der Oximierung der *p*-Chinone beobachtet³) und ausführlich untersucht worden waren. War nämlich der Kernwasserstoff der Oxy-chinone vollständig durch größere Radikale substituiert, so verschwand in vielen Fällen ihre Reaktionsfähigkeit gegen *o*-Diamine ebenso, wie gegen Hydroxylamin. So gelang es mit den in der Folge aufgeführten Chinonen nicht, Azin-Derivate zu erhalten⁴). Chloranilsäure und ihre Analogen, ferner Nitranilsäure, Tolu-nitranilsäure, Nitro-chloranilsäure und noch einige nahe verwandte Oxy-chinone erzeugten in wäßriger Lösung ihrer Alkalisalze mit den Lösungen von *o*-Toluyldiamin-, *o*-Phenylendiamin-, *o*-Naphthylendiaminsalzen fast momentan schwer lösliche krystallinische Niederschläge, welche nichts anderes als Diaminsalze der Oxy-chinone waren. Sie ließen sich aus siedendem Wasser unverändert umkrystallisieren und wurden durch starke Säuren unter Abscheidung des betreffenden Oxy-chinons, durch verd. Alkalien unter Freimachung des betreffenden *o*-Diamins zersetzt. Als chloranilsaures *o*-Phenylendiamin mit Alkohol unter Druck mehrere Stunden auf 200° erhitzt wurde, blieb es ganz unverändert. Andererseits war schon damals beobachtet worden, daß die 3-Halogen-Derivate des Oxy-naphthochinons zur Azin-Bildung mit *o*-Diaminen befähigt waren, also eine scheinbare Ausnahme von der allgemeinen Regel bildeten.

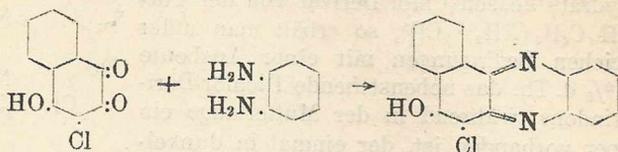
Um die hier obwaltenden Verhältnisse aufzuklären, haben wir eine neue Versuchsreihe durchgeführt. Es zeigte sich, daß es sich, wie wir vermutet hatten, hier nicht um absolute Reaktionshemmung, sondern um relative Reaktionserschwerung handelt, indem es gelang, die bisher widerspenstige Chloranilsäure zur Kondensation zu zwingen und zwar durch passende Wahl des Lösungsmittels und entsprechende Erhöhung der Temperatur. Das gewöhnliche Chlor-oxy-naphthochinon (Laurents Chlor-naphthalinsäure) reagiert kaum bei 15°, wohl aber, wenn die Komponenten in alkohol. Lösung während mehrerer Tage rückfließend gekocht werden.

¹) Auszug aus der Dissertat. von Ch. Buffat, Lausanne 1923.

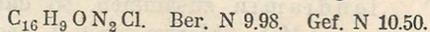
²) B. 20, 3150 [1887]; F. Kehrman, Gesammelte Abhandlungen, Bd. I, S. 88—199.

³) B. 21, 3315 [1888]. ⁴) B. 23, 2446 [1890].

Kondensation von Chlor-naphthalinsäure mit *o*-Phenylendiamin: 5-Chlor-6-oxy-naphthophenazin.

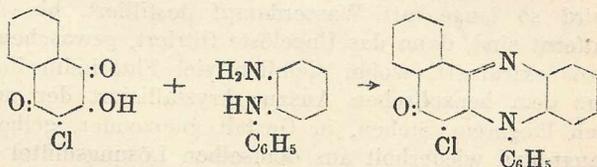


Je 1 Mol. Chlor-oxy-naphthochinon und *o*-Phenylendiamin-Dichlorhydrat wurden zusammen in der gerade ausreichenden Menge Alkohol heiß gelöst und rückfließend zum Sieden erhitzt. Die Flüssigkeit färbte sich langsam rot und begann nach einiger Zeit dunkelrote Krystalle auszuschcheiden, deren Quantität langsam zunahm. Bald eintretendes starkes Stoßen nötigte zu zeitweisem Abfiltrieren der Ausscheidung. Die nach 10-tägigem Sieden erhaltene Gesamt-Ausscheidung betrug 97% d. Th. Sie bestand in dunkelroten Krystallen mit deutlichem Messingglanz, welche direkt sehr rein waren. Nach dem Umkrystallisieren aus einer Mischung von 2 Th. Alkohol und 1 Th. Benzol, wobei sich ihr Aussehen nicht verändert, zersetzten sie sich, ohne zu schmelzen, bei ca. 280° und ergaben bei 110° getrocknet:

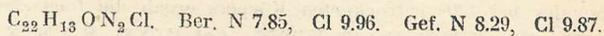


In Wasser ist der Körper unlöslich, schwer löslich in Alkohol, Benzol, Eisessig und Äther mit roter Farbe. Verd. heiße Lauge löst ponceaurot, konz. H_2SO_4 schmutzig gelblich-grün. Letztere Lösung wird auf Zusatz von wenig Wasser zuerst orangegelb, dann mit mehr Wasser rot, indem der Körper ausfällt.

Kondensation von Chlor-naphthalinsäure mit *o*-Amino-diphenylamin: 5-Chlor-rosindon.



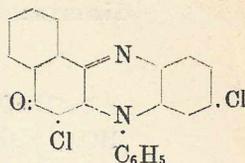
Darstellung genau gleich derjenigen des vorigen Körpers unter Verwendung von *o*-Amino-diphenylamin-Chlorhydrat. Auch hier dauerte die Reaktion mehrere Tage, und das ausgeschiedene Produkt betrug schließlich etwa 50% der Theorie. In der Mutterlauge befindet sich noch ein zweiter Körper, der nicht zum Krystallisieren zu bringen war. Nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol und Benzol wurden schön rote, goldglänzende Nadeln erhalten, welche bei 255° schmolzen und zur Analyse bei 125° getrocknet wurden.



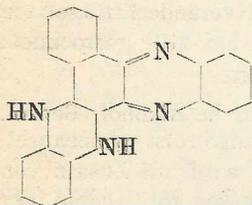
In Wasser und Laugen völlig unlöslich, schwerlöslich mit roter Farbe und sehr schwacher Fluorescenz in Alkohol, Benzol und Essigsäure. Konz. H_2SO_4 löst dunkelgelblichgrün, auf Zusatz von wenig Wasser orangefarben, unter Ausscheidung eines ebenso gefärbten Sulfats, durch etwas mehr Wasser entsteht völlige Hydrolyse unter Ausscheidung der Base.

3.5-Dichlor-rosindon.

Verwendet man an Stelle des *o*-Amino-diphenylamin-Chlorhydrats dessen Chlor-Derivat von der Formel $C_6H_5 \cdot NH \cdot C_6H_3(NH_2)_2(Cl)^5$, so erhält man unter übrigen gleichen Bedingungen mit einer Ausbeute von etwa 70% d. Th. das nebenstehende Dichlor-Derivat des Rosindons, während in der Mutterlauge ein zweiter Körper vorhanden ist, der einmal in dunkelblauen Kryställchen erhalten wurde und wahrscheinlich ein Isomeres ist, welches der Klasse der Prasindone⁵⁾ angehört. Das Dichlor-rosindon bildet flache, glänzend rote Nadeln mit starkem Goldglanz, welche bei 242—243° schmelzen, in Wasser und Laugen unlöslich, in Alkohol, Benzol und Eisessig schwerlöslich sind. Diese Lösungen sind ponceaurot und fluorescieren schwach orange-gelb. Die Lösung in konz. H_2SO_4 ist schmutzig violettrot; mit ganz wenig Wasser entsteht ein orangerotes Sulfat, welches noch leichter hydrolysiert wird als das Sulfat des Monochlor-rosindons.



Dihydro-naphtho-diphenazin.



Schmilzt man das weiter vorn beschriebene Chlor-oxy-naphthophenazin mit *o*-Phenylendiamin zusammen, so entsteht unter Austritt von 1 Mol. Chlorwasserstoff und 1 Mol. Wasser ein neues Kondensationsprodukt, dessen Zusammensetzung nebenstehender Formel entspricht. Die Reaktion verläuft ziemlich glatt unter Verwendung von Naphthalin als Schmelzmittel.

4.05 g Oxy-chlor-naphthophenazin, 2.33 g *o*-Phenylendiamin und 25—26 g Naphthalin wurden gut gemischt und auf einem Sandbad während 10—15 Min. auf 210° erhitzt. Die Reaktion ist zu Ende, sobald ein Tropfen der Lösung alkohol. Lauge nicht mehr rot färbt. Die Lösung der Schmelze in Alkohol wird so lange mit Wasserdampf destilliert, bis Alkohol und Naphthalin entfernt sind, dann das Ungelöste filtriert, gewaschen, getrocknet und mit Benzol extrahiert, wobei ziemlich viel Fluorindin im Rückstand verbleibt. Aus dem benzolischen Auszug krystallisiert der neue Körper, besonders nach längerem Stehen, in Gestalt glänzender, gelber Blättchen, welche abgesaugt und wiederholt aus demselben Lösungsmittel umkrystallisiert werden. Ausbeute $1/2$ g gereinigtes Produkt. So wurden hellgoldgelbe, messingglänzende Blättchen erhalten, die in Wasser und Alkalien unlöslich sich ziemlich gut besonders in einer Mischung von Alkohol und Benzol mit rein goldgelber Farbe auflösen und bei 263° schmelzen. Eisessig und heiße verd. Salzsäure lösen mit roter Farbe unter Salzbildung. Das Chlorhydrat bildet metallisch glänzende, dunkelrote Nadeln. Die Lösung in konz. H_2SO_4 ist rein grün und wird auf Zusatz von genügend Wasser rot. Ammoniak und Alkalien fällen die gelbe Base vollständig aus.

Die Analyse des bei 130° getrockneten Körpers ergab die folgenden Resultate:

$C_{22}H_{11}N_4$. Ber. C 79.04, H 4.19, N 16.76. Gef. C 78.81, H 5.26, N 16.85.

Derselbe ist demnach frei von Chlor und Sauerstoff, wodurch obige Formel bestätigt wird.

Versuche, ihn zu Naphthodiphenazin zu oxydieren, haben bisher kein befriedigendes Resultat ergeben.

Lausanne, Organ. Laborat. d. Universität, September 1923.

⁵⁾ B. 32, 939 [1899].

