

## KALLE &amp; Co. Aktiengesellschaft, Wiesbaden-Biebrich

## Monatsbericht

Angefertigt ..... 3 Expl.  
 Verteilt an H. Dir. Dr. Schmidt ..... 1 Expl.  
               H. Dr. Mittag ..... 1 Expl.  
               zu den Akten ..... 1 Expl.  
               ..... Expl.  
 Insgesamt 1 Manuskr. & ..... 3 Expl.

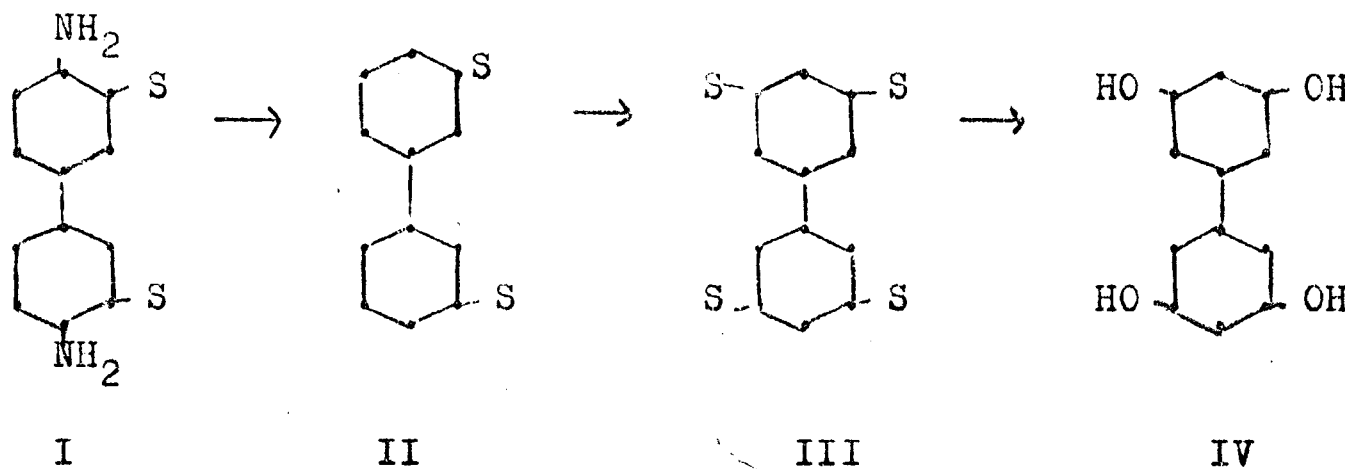
Monat ..... Februar ..... 1937  
 Bericht des Herrn ..... Dr. Mittag .....  
 vom ..... 3.3. .... 1937  
 Gesehen vom:  
 Abteilungsleiter .....  
 Vorstand ..... (gez.) Dr. Schmidt. ....

1.) Zu dem sub 4.) des Januar-Berichtes erwähnten 2,4,2',4'-Tetraoxy-diphenyl ist noch folgendes zu bemerken:

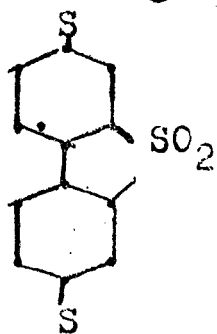
Seine Darstellung gelang - außer auf dem erwähnten Wege - auf folgende einfache Weise. Diphenyl wurde mit Oleum zur 2,4,2',4'-Tetrasulfosäure sulfoniert und diese mit Ätzkali verschmolzen. Die Ausbeuten an Sulfosäure sind dabei sehr gut, während die bei der Verschmelzung zu wünschen übrig lassen. Die Gründe dafür zu suchen, ist geplant.

Die Kupplung dieses Tetraoxy-diphenyls ist in mancher Hinsicht interessant. So erfolgt die mit Blausalz bedeutend langsamer als die meisten anderen Komponenten es tun. Mit einigen Diazokomponenten liefert dieser Körper schöne volle, rein braune Töne.

2.) Das 3,5,3',5'-Tetraoxy-diphenyl wurde auf folgendem Weg zu erhalten versucht



Bei der Analyse des vermeintlichen Körpers III ergab sich - übrigens schon durch seine Schwerlöslichkeit wahrscheinlich gemacht -, daß ein Sulfon folg. Konstitution vorlag:

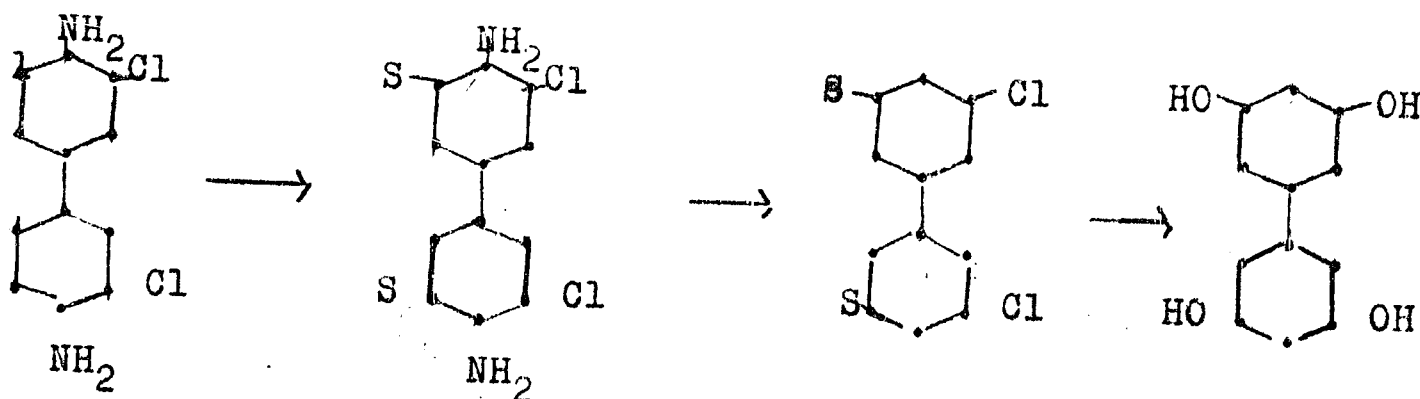


Das Ausgangsmaterial war danach nicht die Benzidin-3,3'-, sondern die -2,2'-disulfosäure gewesen. Dies liegt daran, daß die Berechnung in der Benzidinreihe noch im Argen liegt.

Dieses Sulfon wäre dennoch interessant zu verschmelzen, da man zu einem Trioxy-diphenyl gelangen müßte.

Schließlich wurde das 3,5,3',5'-Tetrachlor-benzidin hergestellt, die die Aminogruppen eliminiert und versucht, das Tetrachlor-diphenyl zu verschmelzen. Im offenen Gefäß gelingt das nicht, da der Dampfdruck dieser Substanz beträchtlich ist und sie schneller verdampft als verschmilzt. Möglicherweise ist die Verschmelzung jedoch im Autoklaven durchführbar.

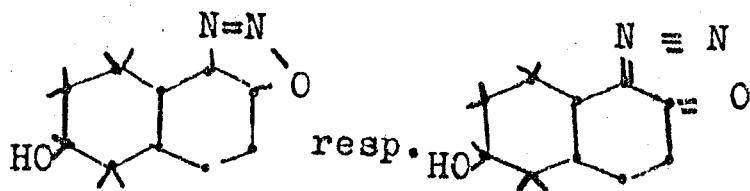
Folgender Weg nun führte doch zu dem gesuchten 3,5,3',5'-Tetraoxy-diphenyl:



Die Ausbeuten sind in allen Phasen sehr gute. Die Diazoverbindung ist erwartungsgemäß schwer löslich und fällt nahezu quantitativ aus. Das Kaliumsalz der Dichlor-diphenyl-disulfosyre. ist ein gut aus Wasser in fettigen Blättchen kristallisierender Körper. Das Tetraoxy-diphenyl wurde schmelzpunktweise erhalten und so charakterisiert (F.P. 310°).

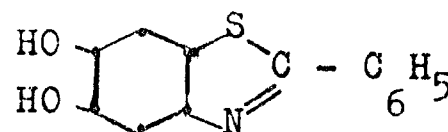
3.) Hydrierung des 2,6-Dioxynaphtalins zu seinem Tetrahydrokörper.

Das gereinigte Ausgangsmaterial wurde mit 5% seines Gewichtes Nickelkatalysator im Autoklaven bei 160° behandelt. Anfangs ging die Reaktion nicht vollständig zu Ende, sodaß trotz scheinbarer Beendigung der Wasserstoff-Aufnahme immer noch etwas Ausgangsmaterial vorhanden war. Wurde dann jedoch noch einige Zeit weiter behandelt, so war alles in den Tetrahydrokörper übergeführt, welcher mit ~~Blau~~ Blausalz, Diazidsulfat etc. gelb kuppelt. Diese Kupplung erfolgt auffallend langsam. Es ist geplant, diesen Körper ~~in~~ in ein Diazoxyd überzuführen, welches durch seine alkoholische Hydroxylgruppe beträchtlich wasserlöslich sein wird.



4.) Das 4,4'-Dioxystilben aus Phenol und Chloralhydrat mit nachfolgender Reduktion weist keine Vorzüge auf. Es ist sehr schwer wasserlöslich. Interessant wäre, aus Resorcin und Chloral das 2,4,2',4'-Tetraoxy-stilben herzustellen und mit dem entsprechenden Diphenyl-Derivat zu vergleichen.

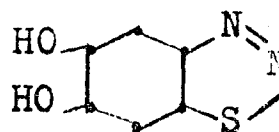
5.) Das 2-Phenyl-5,6-dioxy-benzthiazol



wurde hergestellt aus 4-Brom-5-nitroveratrol. Dieses wurde nach Fries u. Wolter (A. 527, 63 ff.) mit  $\text{Na}_2\text{S}_2$  umgesetzt zum Disulfid. Dann erfolgte Reduktion zum Amino-mercaptan, Dibenzoylierung und Ringschluss. Schließlich wurden die Methoxy-Gruppen verseift.

Die Substanz selbst ist schon schwach gelb gefärbt. Sie kuppelt mit Blausalz schon mit Na-Azetat rotstichig braun. Der Ton ist aber flau und nicht farbkünftig. Überdies ist die Substanz sehr schwer <sup>wasser</sup>löslich.

6.) Ebenfalls aus dem 4-Brom-5-nitro-veratrol hergestellt wurde nach Fries u. Reitz (A. 527, 49) das 5,6-Dioxy-phenylen-diazosulfid

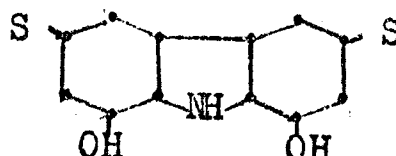


Das Disulfid (s.o.) wurde mit Hydrosulfit reduziert, mit Nitrit diazotiert und zum Ringschluss gebracht.

Sodann wurde verseift.

Die Kupplung mit Blausalz erfolgt auffällig langsam und führt zu einem grünstichigen Schwarz. Mit Alkali schlägt der Ton um in ein mehr rotstichiges Schwarz. Schon mit Azetat loskuppelnd. Die Substanz ist ziemlich schwer wasserlöslich. Bemerkenswert ist die Beständigkeit des Heteroringes gegen Licht. Selbst bei halbstündiger Belichtung ist keine Selbstkupplung oder eine solche mit P-Entwickler wahrnehmbar. Vielmehr kuppelt die belichtete Stelle noch in gleicher Weise z.B. mit Blausalz.

7.) Darstellung der 1,8-Dioxy-carbazol-3,6-disulfosäure: nach Frdl. 10, 146 (Bayer.)

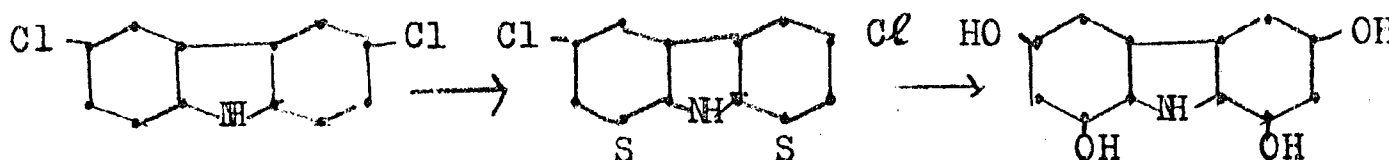


Die Kupplung mit Blausalz liefert einen rotvioletten Ton, die mit

C-Base OM einen rein braunen Ton, desgleichen die mit Diazidsulfat. Die beiden letzten kuppeln sehr langsam aus. Zufolge der beiden Sulfogruppen sind die Farbstoffe wenig wasserecht; zu verbessern wäre das durch Abspaltung dieser Gruppen, was in der Carbazolreihe ~~ND~~ auch glatt gelingt nach C. 29 II, 2105 (I.G.) durch Drücken mit verd- Säuren.

Versuche, die ~~bleiben~~ restlichen Sulfogruppen durch Alkalischmelze in Hydroxyle überzuführen durch Zusatz von die Schmelztemperaturen allgemein herabsetzender Mittel, verliefen erfolglos. Versuche wurden durchgeführt mit K<sup>-</sup>zetat, Tetralin und Propylalkohol.

Nach C.35 I, 2733 (I.G.) lassen sich auch Halogencarbazole durch Alkali in Oxy-carbazole überführen. Folgender Versuch ist im Gange:



(gez.) Dr. Mittag.