

## Einfluß von Methyl- und Sulfogruppen, sowie anderer Substituenten auf die Farbe von Azofarbstoffen<sup>1)</sup>.

Von ERICH WANNER, Basel.

(Eingeg. 5./2. 1925.)

Die Beziehungen zwischen Farbe und Konstitution sind schon vielfach Gegenstand eingehender Forschung gewesen. Die Farbenchemie verfügt heute über ein reiches Tatsachenmaterial. Dieses gestattet, in vielen Fällen die Wirkung von Atomgruppen im Molekül eines Farbstoffes auf dessen Farbe und auch Färbereigenschaften vorauszusagen. Es ist aber nicht nur die substituierende Gruppe als solche maßgebend, es spielt deren Stellung im Molekül oft eine ebenso wichtige Rolle. Über den Einfluß, den die Stellungen bei Azofarbstoffen auf die Farbe ausüben, sind bis jetzt wohl keine allgemein gültigen Regeln bekannt geworden. Meist trifft es jedoch zu, daß Farbänderungen bei Substitution in o- oder p-Stellung zur Azogruppe größer sind, als in m-Stellung. Es heißt hier also systematisch aufbauen und untersuchen.

Zur Ergründung der Beziehungen zwischen Farbe und Konstitution wird in neuester Zeit bei wissenschaftlichen wie technischen Farbstoffuntersuchungen das Hauptgewicht auf das Studium der Absorptionsspektren gelegt. Da die Farbe jedes chemischen Individuums mit dessen Absorption eng verknüpft ist, kann das Absorptionsspektrum als guter Ausdruck für die Farbe betrachtet werden. Solche Absorptionsspektren werden erhalten, wenn man weißes Licht durch eine Schicht des Stoffes als solchen oder in gelöstem Zustande hindurchfallen läßt, und das passierte Licht spektralanalytisch zerlegt. In der Regel unterscheidet man dann kontinuierliche und selektive Absorption. Zeigt ein solches Spektrum eines Körpers im sichtbaren Gebiet (770–400  $\mu\mu$ ) selektive Absorption, dann empfinden wir ihn als farbig. Es gilt daher den Zusammenhang zwischen Absorption und Konstitution zu erforschen. Man kann hierbei auf zwei Arten verfahren: Bestimmung der Absorptionsstreifen durch einfache Betrachtung oder photographische Aufnahme. Letztere spektralphotometrische Methode ist natürlich die genaueste und vollkommenste. Handelt es sich aber darum, vergleichende Untersuchungen größerer Reihen von Farbstoffen anzustellen, die in dieselbe Gruppe gehören und nur durch kleinere konstitutive Abweichungen von einander verschieden sind, hat die erstere, qualitative Methode doch den großen Vorteil, rasch und verhältnismäßig leicht durchführbar zu sein und übersichtliche Resultate zu liefern<sup>2)</sup>. Das qualitative Diagramm veranschaulicht recht genau die Farbe, die Nuance eines Farbstoffes, namentlich da, wo das vorliegende Spektrum einfachen Bau aufweist, d. h. Vorhandensein eines deutlich wahrnehmbaren Streifens. Die zu vergleichenden Kurven veranschaulichen die Verschiebungen auf der Abszisse. Die Höhe der Ordinate ist hier willkürlich. Durch die quantitative Methode ist man

<sup>1)</sup> Diese Ausführungen sind meiner Dissertation entnommen, welche unter Leitung von Prof. Dr. H. E. Fierz in dessen Privatlaboratorium an der Eidgenössischen Technischen Hochschule entstand. Vgl. auch W. Meuly, Über den Einfluß der Sulfogruppe auf die Farbe von Azofarbstoffen, Helv. Chim. Acta VI, 931 [1923].

<sup>2)</sup> Näheres hierüber ist in meiner Dissertation, S. 15 ff. zu finden.

in der Lage, auch die Stärke der Absorption, die Stärke der Farbe, die zu jeder Wellenlänge gehörige Ordinate messen zu können.

Die in vorliegender Arbeit verwandte qualitative spektroskopische Untersuchungsmethode organischer Farbstoffe ist von J. Formanek<sup>3)</sup> bis in alle Einzelheiten ausgearbeitet worden. Der mir zur Verfügung stehende Spektralapparat war ein Gitterspektroskop neuester Konstruktion und stammt aus den optischen Werken Karl Zeiss, Jena. Dieses Instrument, welches nach Angaben von Prof. J. Formanek angefertigt worden ist, dient speziell zu qualitativen Untersuchungen von Absorptionsspektren. Dabei ist die Genauigkeit eine solche, daß die Fraunhoferschen Linien des Sonnenspektrums bis auf  $\pm 1$  bis 2 AE (d. h.  $0,1 \mu\mu = 1 \text{ AE}$ ) genau einstellbar sind. Außer der direkten Ablesung der Wellenlängen hat das Gitterinstrument gegenüber einem Prismenspektroskop noch den Vorteil, Normalspektren zu erzeugen, im Gegensatz zu den von Prismen gelieferten Dispersionsspektren. Die Einrichtungen des Apparates gestatten, die Lage der Absorptionsstreifen, d. h. deren Maxima aufs genaueste zu bestimmen. Der Fehler der Ablesungen beträgt je nach Schärfe der Banden etwa  $\pm 0,5$  bis  $5 \mu\mu$ . Für Triphenylmethanfarben z. B., welche meistens sehr scharfe Spektren liefern, gilt ungefähr die Fehlergrenze von  $\pm 0,5 \mu\mu$ . Azofarbstoffe, welche hier untersucht worden sind, geben weniger scharfe Streifen und der Fehler schwankt zwischen  $\pm 1$  bis  $3 \mu\mu$ . Es können aber hier nicht selten verschwommene Absorptionen auftreten, bei welchen man sich mit der Erzielung einer Genauigkeit von etwa  $\pm 5 \mu\mu$  begnügen muß. Ein Vergleichsprisma erlaubt zwei Farbstofflösungen direkt miteinander vergleichen zu können. Diese Methode der direkten Vergleichung von Farbstoffen im Spektroskop selbst ist vorzüglich zur Ermittlung geringer Verschiebungen und Formänderungen ihrer Spektren. Man ist somit in der Lage, Differenzen von etwa  $1 \mu\mu$  bei schärferen Streifen, von etwa  $2$ – $3 \mu\mu$  bei weniger scharfen Banden wahrzunehmen.

Wie oben erwähnt, geben Azofarben oft in wässriger Lösung weniger scharfe Spektren. Dies gilt auch für Alkohol als Lösungsmittel. Meist scharfe und charakteristische Absorptionsstreifen liefert konzentrierte Schwefelsäure. Auch sind in diesem Lösungsmittel die Absorptionen auf Konstitutionsänderungen unvergleichlich empfindlicher als in andern Medien. Es läßt sich aber einwenden, daß die Säure chemisch auf die Farbstoffe einwirke und dadurch Anlaß zu Anomalien geben könnte (Anlagerungen an Azo- und Amidogruppen). Bei der Annahme, daß diese Anlagerung bei sämtlichen genannten Gruppen stattfindet, würde sich in der vergleichenden Untersuchung der begangene Fehler eliminieren. Dies ist der Fall, wenn der Einfluß indifferenten Gruppen, wie hier z. B. der Methylgruppe, ermittelt werden soll. Dann wirkt die Schwefelsäure meist gleichsinnig und auch annähernd parallel der wässrigen Lösung. Vergleicht man aber die Spektren von Farbstoffen mit verschiedener Zahl und Stellung von Sulfogruppen, so wird man konstatieren, daß in bezug auf Zahl die Verschiebungen der Banden in konzentrierter Schwefelsäure denjenigen der wässrigen Lösung meist gerade entgegengesetzt ausfallen. In wässriger Lösung wirken Sulfogruppen meist bathochrom, in Schwefelsäure dagegen hypsochrom. Bei isomeren Körpern schafft die Schwefelsäurelösung analoge Verhältnisse

<sup>3)</sup> J. Formanek, Untersuchung und Nachweis organischer Farbstoffe auf spektroskopischem Wege, I. u. II. Teil, Berlin 1908–1911. Springer.

wie die wässrige <sup>4)</sup>. Es ist noch anzufügen, daß Ameisensäure (85 %ig) als Lösungsmittel verwendet, auch charakteristische Farbenreaktionen erzeugt und gleichfalls scharfe Streifen liefert. Für die qualitativ-spektroskopische Untersuchung von Farbstoffen sind wohl die Absorptionen der wässrigen Lösung von besonderer Wichtigkeit. Diese entsprechen der Farbe und Nüance der mit dem betreffenden Farbstoff direkt gefärbten Faser am ehesten und geben auch meistens einfach gebaute Spektren. In vorliegenden Untersuchungen wurde deshalb besonderer Wert auf die möglichst exakte Ermittlung der Absorptionsverhältnisse in wässriger Lösung gelegt. Zur Kontrolle dienten die Absorptionen in konzentrierter Schwefelsäure (96 %ig), und nur in Ausnahmefällen gelangten Alkohol (96 %ig) und Ameisensäure (85 %ig) als Lösungsmittel zur Anwendung.

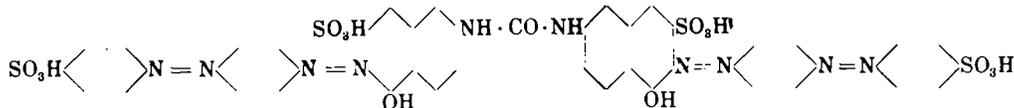
Die Methylgruppe.

Durchgeht man die Lehrbücher der Farbenchemie, oder die Patentsammlungen, so wird man außer allgemeinen Regeln nur sehr wenig Einzelheiten über den Einfluß der Methylgruppe auftreiben können. Es gilt für die Substitution von Methyl, daß bei Eintritt in den Kern immer nur, meist geringe, positive Farbänderung auftritt. Als Substituenten in Aminogruppen wirken sie optisch stets in demselben Sinn, wie die betreffende Aminogruppe. Eine Ausnahme obenstehender Regel bilden die Beobachtungen von P. Pfeiffer<sup>5)</sup> über den hypsochromen Einfluß dieser Gruppe in der chinoiden Komponente von Chinhydronen. Nachfolgende Untersuchungen werden zeigen, daß auch in Azofarbstoffen solche Ausnahmen auftreten können. Eine interessante Zusammenstellung gibt D. R. P. 122 904 <sup>6)</sup>. Es handelt sich hier um Homologe des Benzoechtscharlach, also um Farbstoffe mit J-Säureharnstoff als Kupplungskomponente, in welche je zweimal Diazokomponenten (Anilin, Toluidine, Xylidine) symmetrisch eingeführt werden. Die Baumwollfärbungen, es sind substantive Farbstoffe, zeigen deutlich, daß mitunter weniger die Zahl der eingeführten Kohlenwasserstoffradikale in Betracht fällt, um deutlich positive Wirkung

nur in die Diazokomponente d. h. in die Kerne I und II. Zu diesem Zwecke gelangten folgende Zwischenkombinationen zur Anwendung:

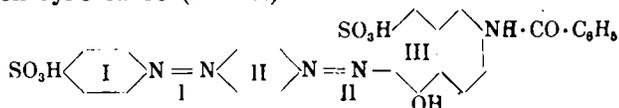
- Sulfanilsäure-azo-Anilin  
(Aminoazobenzolmonosulfosäure),
- Sulfanilsäure-azo-o-Toluidin,
- Sulfanilsäure-azo-m-Toluidin,
- Sulfanilsäure-azo-p-Xylidin,
- o-Toluidinsulfosäure (1-2-5)-azo-o-Toluidin  
(1-Methyl) (Aminoazotoluolsulfosäure),
- Sulfanilsäure-azo-o-Anisidin,
- Sulfanilsäure-azo-Kresidin <sup>7)</sup>,
- o-Toluidinsulfosäure (1-2-5)-azo-Kresidin  
(1-Methyl).

Zur Kontrolle änderte ich die Endkomponente und verwendete Acetyl-J-Säure, teilweise auch J-Säure selbst. Ferner wiederholte ich dieselbe Reihe in der Farbstoffgruppe des J-Säureharnstoffs, in welcher Reihe die Diazokomponenten sich jeweils zweimal in den Harnstoffrest einführen ließen. Endlich fand ich in den Farbstoffen, welche als Endkomponente  $\gamma$ -Säure (2. 8. 6.) enthalten, eine ebenso interessante Reihe bezüglich Farbe, Konstitution und Echtheit. Die Kombination der J-Säure und acylierten J-Säuren sind ihrer Entstehung nach o-Oxyazofarbstoffe (sodaalkalische Kupplung). Die Hydroxylgruppe wird im allgemeinen bei diesen Verbindungen durch Alkali nicht angegriffen, im Gegensatz zu den p-Oxyazoverbindungen, welche mit intensivem Farbenumschlag gegen blau gelöst werden. Diese Eigenschaft ist von technischer Bedeutung, infolgedessen sind o-Oxyazofarbstoffe gegen Alkali unempfindlicher und daher wertvoller als die p-Derivate. Bezüglich Konstitution ist bei den Acetylderivaten in der Formel die Benzoylgruppe durch den Acetylrest zu ersetzen, in den J-Säureverbindungen ist die freie Aminogruppe zu schreiben. Für die J-Säureharnstoffe gilt folgendes Schema:



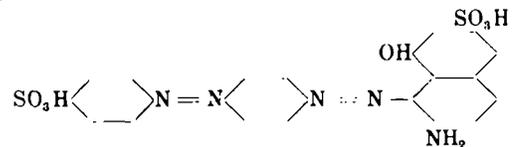
auf die Farbe auszuüben, sondern, daß die Stellung dieser Substituenten eine hervorragende Rolle spielt. Infolge doppelter Einführung der Diazokomponenten erscheinen die Farbdifferenzen besonders scharf. Den stärksten Einfluß bewirkt o-Substitution zur Azogruppe etwas geringer verhält sich die p-Stellung; sehr schwach die m-Stellung. Zwei Gruppen in m-Stellung (m-Xylidin) stehen sogar einer p-ständigen deutlich zurück.

Folgende Versuche, systematische Darstellung und Untersuchung größerer Reihen von Farbstoffen bestimmter Typen (über 100), erlauben den Einfluß der Methylgruppe auf die Farbe näher kennen zu lernen. Mittels der spektroskopischen Methode gelang es auch, die Farbänderungen jeweils zahlenmäßig festzustellen. Die Untersuchungen gingen vom Benzolichrot 8 Bl. (By) aus, das ist die Kombination: Aminoazobenzol - p - monosulfosäure - azo-Benzoyl-J-Säure (2. 5. 7.):



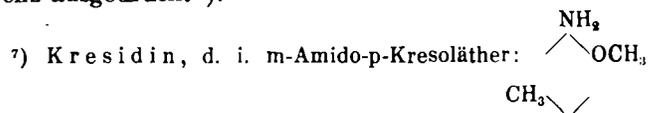
In diese Verbindung wurden nun Methylgruppen eingeführt und zwar bei gleichbleibender Endkomponente III,

In der Reihe der  $\gamma$ -Säurefarbstoffe wirkt infolge saurer Kupplung die Aminogruppe orientierend auf die eintretende Azogruppe. Es entstehen o-Aminoazoverbindungen:



Während diese Farbstoffe nur auf Wolle ziehen (Säurefarbstoffe), besitzen genannte J-Säureverbindungen und deren Acyllderivate die wertvolle Eigenschaft, auch Baumwolle direkt anzufärben. Die J-Säureharnstoffe können sogar als substantive Baumwollfarbstoffe angesprochen werden, animalische Faser wird nur schwach angefärbt.

In folgendem bedeuten die angeführten Werte die Wellenlängen der Absorptionsmaxima der Hauptstreifen in  $\mu\mu$ . Die Verschiebung der Farbe wird durch deren Differenz ausgedrückt <sup>8)</sup>.



<sup>8)</sup> Vergleicht man die Diagramme (s. Diss. S. 66 ff.), so wird man wohl meistens keinen in Betracht fallenden Fehler begehen, wenn die eventuell auftretenden kleineren Nebenstreifen im großen und ganzen vernachlässigt werden. Nur in jenen Fällen, in welchen Nebenstreifen außerordentlich ausgeprägt sind,

<sup>4)</sup> Vgl. auch Meuly, Diss. E. T. H., 1923, S. 35 und Grebe, Z. physikal. Chem. 10, 673 [1893].  
<sup>5)</sup> P. Pfeiffer, Ann. 412, 260 [1916].  
<sup>6)</sup> Friedländer, 6, 954.

Als erste Gruppe von Farbstoffen möchte ich diejenigen der Benzoyl-J-Säure anführen. Die Diagramme sehen sich im allgemeinen sehr ähnlich: eine breitere Bande, gegen das rote Spektralgebiet mit einem mehr oder weniger schwachen Nebenstreifen endigend. Durch Substitution entfernt sich der Nebenstreifen von der Hauptabsorption, dies ist am ausgeprägtesten bei den Kresidinfarben. Die Verschiebung, welche die Einführung der Gruppen bewirkt, ist deutlich wahrnehmbar, es hat aber diese Wirkung keinen additiven Charakter, sondern hängt, wie folgende Beispiele vorzüglich veranschaulichen werden, in hervorragendem Maße von deren Stellung im Molekül ab. Die Resultate dieser Untersuchungen finden sich in nachstehender Tabelle.

## Lage des Hauptstreifens.

Mittelkomponente	Benzoyl-J-Säurefarbstoffe		Acetyl-J-Säurefarbstoffe	
	Sulfanilsäurereihe	Metanilsäurereihe	Sulfanilsäurereihe	Metanilsäurereihe
Anilin . . . . .	507	506	502	501
o-Toluidin . . . . .	527	—	—	—
m-Toluidin . . . . .	511	508	504	504
p-Xylidin . . . . .	530	528	522	521
o-Anisidin . . . . .	537	—	—	—
Kresidin . . . . .	544	542	538	535
	J-Säureharnstoffe		γ-Säurefarbstoffe	
Anilin . . . . .	525	517	536	530
o-Toluidin . . . . .	—	—	539	—
m-Toluidin . . . . .	538	535	534	530
p-Xylidin . . . . .	551	544	540	537
o-Anisidin . . . . .	—	—	548	—
Kresidin . . . . .	571	560	547	547

## Verschiebung des Hauptstreifens.

## a) Bei Substitution in der Mittelkomponente.

Beim Übergang von	Benzoyl-J-Säurefarbstoffe		Acetyl-J-Säurefarbstoffe	
	Sulfanilsäurereihe	Metanilsäurereihe	Sulfanilsäurereihe	Metanilsäurereihe
Anilin zu o-Toluidin	+ 20	—	—	—
" " m-Toluidin	+ 4	+ 2	+ 2	+ 3
" " p-Xylidin	+ 23	+ 22	+ 20	+ 20
" " o-Anisidin	+ 30	—	—	—
" " Kresidin	+ 37	+ 36	+ 36	+ 34
	J-Säureharnstoffe		γ-Säurefarbstoffe	
Anilin zu o-Toluidin	—	—	+ 3	—
" " m-Toluidin	+ 13	+ 18	— 2	0
" " p-Xylidin	+ 26	+ 27	+ 4	+ 7
" " o-Anisidin	—	—	+ 12	—
" " Kresidin	+ 46	+ 43	+ 11	+ 17

## b) Bei Substitution in der Anfangskomponente.

Mittelkomponente	Benzoyl-J-Säurefarbstoffe		Differenz
	Anfangskomponente		
	Sulfanilsäure	o-Toluidinsulfosäure	
o-Toluidin . . . . .	527	524	— 3
Kresidin . . . . .	544	542	— 2
	J-Säurefarbstoffe		
Kresidin . . . . .	536	535	— 1
	γ-Säurefarbstoffe		
o-Toluidin . . . . .	539	539	0

wurde eine Korrektur für nötig befunden. Wie oben schon dargelegt, besitzen diese Diagramme keinen absoluten Wert, sondern haben nur relative Gültigkeit. Sie veranschaulichen ziemlich genau die Nuance der Farbe; über die Stärke der Absorption und Farbe geben sie keinen Aufschluß.

Die stärkste positive Farbänderung bewirkt die Einführung des Methyls in die Mittelkomponente (II) und zwar in o-Stellung zur II. Azogruppe. Die Größenordnung der Verschiebung ist eine beträchtliche. Befindet sich der Substituent in m-Stellung zur genannten Azogruppe, welche zugleich o-ständig ist zur I., so beträgt die Verschiebung nur noch etwa  $\frac{1}{6}$  (bei den γ-Säurefarbstoffen wurde sogar negative Farbänderung beobachtet). Wird nun in der Anfangskomponente (I) in o-Stellung zur I. Azogruppe substituiert, dann geht die Farbänderung in eine geringe negative über. Diese letztere Beobachtung wurde auch von Meuly<sup>9)</sup> gemacht. Seine Angaben über die Lage des Hauptstreifens stimmen jedoch für die Benzoyl-J-Säurefarbstoffe (von welchen ich einige Kombinationen wiederholt habe) mit meinen Resultaten nicht überein. Ich habe die Spektren betreffender Verbindungen genau und eingehend untersucht, gelangte aber immer wieder zu vorliegenden Werten.

Die Farbstoffreihen mit J-Säure, Acetyl-J-Säure, J-Säureharnstoff und γ-Säure bestätigen obige Ergebnisse, wie aus der tabellarischen Übersicht leicht wahrgenommen werden kann. Aus der Betrachtung der Diagramme geht hervor, daß die zur zweiten Azogruppe o-ständige Methylgruppe bei den J-Säurefarbstoffen die Entstehung oder Verstärkung des Nebenstreifens bewirkt. Den gleichen Einfluß übt die Methoxylgruppe aus. Nach oben aufgefundenen Regelmäßigkeiten über Methylsubstitution ist zu erwarten, daß die Absorption von Kombinationen aus Sulfanilsäure-azo-p-Xylidin mehr gegen das rote Gebiet verschoben ist, wie diejenige der Farbstoffe aus der isomeren Verbindung Aminoazotoluolmonosulfosäure. Folgende Resultate beweisen die Richtigkeit dieser Regel:

Kupplungs-komponente	Diazokomponente		Differenz
	Sulfanilsäure-azo-p-Xylidin	Aminoazotoluolmonosulfosäure	
Benzoyl-J-Säure . . . . .	530	524	— 6
Acetyl-J-Säure . . . . .	522	515	— 7
J-Säureharnstoff . . . . .	551	540	— 11
γ-Säure . . . . .	540	539	— 1

Treten Kohlenwasserstoffreste als Substituenten in Aminogruppen, so wirken sie optisch stets in demselben Sinne wie die betreffende Aminogruppe. In folgendem ist ein Wasserstoffatom der Aminogruppe der J-Säure durch Phenyl resp. p-Tolyl ersetzt:

Kupplungs-komponente	Diazokomponente Sulfanilsäure-azo-Kresidin	Verschiebung der Phenylgruppe	Verschiebung der Methylgruppe
Phenyl-J-Säure . . . . .	546	+ 10	—
p-Tolyl-J-Säure . . . . .	554	—	+ 8

Es tritt in beiden Fällen kräftig positive Farbänderung ein. Im Vergleich zum Phenyl ist hier die Wirkung der Methylgruppe eine auffallend starke.

Der Einfluß der Methylgruppe auf die Säure- und Alkaliempfindlichkeit ist namentlich auf der Faser vorzüglich festzustellen. Es wurde gefunden: mit Zunahme von Methyl werden die Farbstoffe alkaliecht. Völlige Unempfindlichkeit gegen verdünnte Natronlauge entsteht, wenn zwei Gruppen in die Diazokomponente eintreten. Diese Regel wurde bei sämtlichen Serien beobachtet. Der Einfluß der Stellung spielt hier eine unter-

<sup>9)</sup> W. Meuly, Diss. E. T. H., S. 60.

geordnete Rolle. Die  $\gamma$ -Säurefarbstoffe zeichnen sich alle durch vorzügliche Echtheit aus.

Zur Feststellung der Wirkung der Methylgruppe auf die Lichtecktheit gelangten 1%ige Ausfärbungen sämtlicher Farbstoffe auf Baumwolle oder Wolle unter Glas gleichzeitig zur Belichtung. Sie wurden schon während der Belichtungszeit öfters verglichen. Die auftretenden Unterschiede sind gering, doch kann allgemein gesagt werden: durch Einführung von Methyl werden die Farbstoffe eher etwas echter. Farbstoffe aus Aminoazotoluolmonosulfosäure bleichen am wenigsten ab. Die  $\gamma$ -Säureverbindungen sind auch hier sämtlich sehr echt. Farbstoffe aus J-Säure sind sehr unecht, durch Einführung des Benzoyl- oder Acetylrestes wird die Lichtecktheit stark verbessert. Die J-Säureharnstoffe stehen den beiden andern acylierten Gruppen an Echtheit ziemlich nach.

Die Sulfogruppe.

Literaturangaben über die Wirkung der Sulfogruppe auf die Farbe der Azofarbstoffe sind nicht sehr häufig. Ich verweise hier auf die Arbeit von W. M e u l y, in welcher dieses Thema an Hand von über 80 Beispielen eingehend behandelt wird. Das Resultat seiner Untersuchungen gipfelt in dem Satz, daß durch Einführung einer Sulfogruppe in einen Azofarbstoff immer eine positive Farbänderung bewirkt werde. Im großen und ganzen bin ich zu demselben Resultate gelangt. Es sind mir jedoch bei meinen Untersuchungen zwei Fälle begegnet, in welchen die Sulfogruppe negative Farbverschiebung bewirkt. Diese beiden Ausnahmen mögen vorerst beschrieben werden. M e u l y berichtet, daß bei den Reihen von blauen Trisazofarbstoffen bei Verwendung von Amidoazotoluoldisulfosäure durchwegs deutlich röttere Nüancen erzielt werden, als bei Anwendung von Aminoazobenzoldisulfosäure. Da nach seinen Arbeiten über die Sulfogruppe diese nur positive Verschiebungen bewirkt, ist es logisch, die hypochrome Farbänderung den beiden o-ständigen Methylgruppen zuzuschreiben. In meinen eigenen Untersuchungen liegt eine Reihe von Disazokombinationen vor, mit  $\gamma$ -Säure in Endstellung (saure Kupplung, also in o-Stellung zur Aminogruppe). Als Anfangskomponenten verwendete ich Aminoazobenzol, dessen Homologe und die entsprechenden Sulfosäuren (vgl. folgende Tabelle). Dabei trat dieselbe negative Verschiebung in Erscheinung bei Verwendung von Aminoazotoluoldisulfosäure gegenüber Aminoazobenzoldisulfosäure. Die Farbstoffe in der Tabelle beweisen aber deutlich, daß mit zunehmendem Methylgehalt die zu erwartende bathochrome Nüancierung hervorgerufen wird. Dieser Fall scheint nun zufälligerweise eine Ausnahme zu sein, denn die Kombinationen mit Aminoazobenzolmono- und -disulfosäure setzen außer Zweifel, daß betreffende Sulfogruppe in Abwesenheit der Methylgruppen eine kräftig positive Verschiebung zu erzeugen vermag. In diesem Falle wirkt also die o-ständige Sulfogruppe in Gegenwart einer ebenfalls o-ständigen Methylgruppe negativ:

Lage des Hauptstreifens.

Diazokomponente	In Wasser	In konz. H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
Aminoazobenzol . . . . .	524	624
Aminoazobenzol-p-monosulfosäure . . . . .	536	640
Aminoazobenzol-disulfosäure . . . . .	542 (korr. ca. 650)	615
Sulfanilsäure-azo-o-Toluidin . . . . .	539	645
Sulfanilsäure-azo-m-Toluidin . . . . .	534	643
Sulfanilsäure-azo-p-Xylidin . . . . .	540	652
Aminoazotoluolmonosulfosäure . . . . .	539	651
Aminoazotoluoldisulfosäure . . . . .	533	630

Verschiebung des Hauptstreifens bei Zunahme von Methylgruppen.

Beim Übergang von	zu							
	Sulfanilsäure-o-Toluidin		Sulfanilsäure-m-Toluidin		Sulfanilsäure-p-Xylidin		Aminoazotoluolmonosulfosäure	
	in H <sub>2</sub> O	in H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	in H <sub>2</sub> O	in H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	in H <sub>2</sub> O	in H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	in H <sub>2</sub> O	in H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
Aminoazobenzolmonosulfosäure	+3	+5	-2	+3	+4	+12	+3	+11
Sulfanilsäure-o-Toluidin	-	-	-	-	+1	+7	0	+6
" m-	-	-	-	-	+6	+9	-	-
" p-Xylidin	-	-	-	-	-	-	-1	-1

Verschiebung bei Zunahme von Sulfogruppen (in H<sub>2</sub>O).

Beim Übergang von	zu		
	Aminoazobenzolmonosulfosäure	Aminoazobenzoldisulfosäure	Aminoazotoluoldisulfosäure
Aminoazobenzol . . . . .	+12	+18	-
Aminoazobenzolmonosulfosäure . . . . .	-	(korr. ca. +26)	-
Aminoazobenzoldisulfosäure . . . . .	-	+6	-
Aminoazotoluolmonosulfosäure . . . . .	-	(korr. ca. +14)	-9
			(korr. ca. -17)
			-6

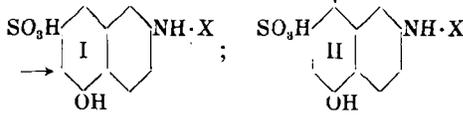
Ebenfalls wurde eine negative Farbänderung der Sulfogruppe beobachtet bei  $\beta$ -Naphtholfarbstoffen (Biebricher Scharlach), beim Übergang von Aminoazobenzolmonosulfosäure zu Aminoazobenzoldisulfosäure. Der Nüancenunterschied ist nur spektroskopisch wahrnehmbar. In Lösung und auf der Faser ist dieser sehr schwer zu erkennen:

Farbstoffe aus $\beta$ -Naphthol Diazokomponente	Lage des Hauptstreifens			Verschiebung durch eine Sulfogruppe		
	in H <sub>2</sub> O	in Äthylalkohol	in H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	in H <sub>2</sub> O	in C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	in H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
Aminoazobenzol . . . . .	unlöslich	{ 501	646			
Aminoazobenzolmonosulfosäure . . . . .		{ 537				
Aminoazobenzoldisulfosäure . . . . .	509	{ 501	688	{ 0	+42	
		{ 537		{ 0		
Aminoazobenzoldisulfosäure . . . . .	502	{ 498	682	-7	{ -3	-6
		{ 535			{ -2	

Sowohl in wässriger, wie auch in alkoholischer Lösung ist genannte negative Verschiebung zu konstatieren. Diese Erscheinung ist ebenfalls als Ausnahme zu bezeichnen, da sonst bei vielen analogen Zusammensetzungen die o-ständige Sulfogruppe deutlich farbvertiefende Änderungen hervorbringt (vgl.  $\gamma$ -Säurefarbstoffe, sowie die entsprechenden Beispiele in der Arbeit von M e u l y). Interessant sind hier die Diagramme der Absorption in Ameisensäure: Mit Zunahme an Sulfogruppen verschwindet allmählich der Hauptstreifen im Rot. Der anfangs schwache Nebenstreifen im Grün verstärkt sich zum Hauptstreifen. Es scheint, als ob sich bei Zunahme von Sulfogruppen die Banden wellenförmig gegen den blauen Teil des Spektrums hin bewegen.

Die Untersuchungen über die Sulfogruppe beschränken sich hier auf Farbstoffe, welche aus Aminoazobenzol und seinen Sulfosäuren gewonnen werden. Bei Anwendung der Aminoazobenzoldisulfosäure als Diazokomponente zeigte sich bei den J-Säurederivaten, daß die Kupplung nicht einheitlich verläuft. Aus den Beobachtungen

ist zu schließen, daß neben dem o-Oxyazofarbstoff (I) sich ziemliche Mengen p-Oxyazofarbstoff (II) bilden:



Durch geringe Mengen Alkali findet ein frappanter Farbenumschlag nach Blau statt. Eine Trennung durch Umlösen in sodaalkalischer Lösung führte nicht zum Ziel. Durch Einhalten gewisser Versuchsbedingungen kann die Bildung von p-Farbstoff etwas verhindert werden. Beim Studium der Literatur fand ich eine Arbeit von Gattermann und Liebermann<sup>10)</sup>, in welcher ähnliche Fälle behandelt werden. Die Verfasser gelangen zu dem Schluß, „daß negative Substituenten im diazotierten Amin die Kupplung in p-Stellung begünstigen!“. Dabei zeigen die Naphtholsulfosäuren-1,5 und -1,3 stärkere Tendenz, Farbstoffe der p-Reihe zu bilden, als die entsprechenden Naphthylaminsulfosäuren. Während o-Nitranilin fast ausschließlich p-Farbstoffe erzeugt, zeigt sich p-Nitranilin weniger negativ. Es entstehen mit p-Nitranilin, kombiniert mit:

- 1,3-Naphthylaminsulfosäure Farbstoffe der o-Reihe,
- 1,5-Naphthylaminsulfosäure Farbstoffe der o- und p-Reihe,
- 1,3-Naphtholsulfosäure Farbstoffe der o- und p-Reihe,
- 1,5-Naphtholsulfosäure Farbstoffe der p-Reihe.

Da die J-Säure als eine amidierte 1,3-Naphtholsulfosäure aufgefaßt werden kann, werden die Erscheinungen bei meinen Versuchen durch obige Analoga erklärt: Die negative Eigenschaft der o-ständigen Sulfogruppe ist so stark, daß auch Kupplung in p-Stellung eintritt.

Die Farbstoffe aus Aminoazobenzol sind durchwegs schwerer löslich, namentlich diejenigen mit Benzoyl-J-Säure, J-Säureharnstoff und  $\beta$ -Naphthol als Endkomponente. Um Ausfärbungen zu erhalten, wurden diese Farbstoffe auf der Faser erzeugt. Folgende Reihen beleuchten die Verhältnisse beim Übergang von Aminoazobenzol zur Monosulfosäure:

Farbstoffe aus		Absorption		Verschiebung bei Zunahme von einer Sulfogruppe			
Diazo-komponente	Kupplungs-komponente	in H <sub>2</sub> O	in H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	in H <sub>2</sub> O		in H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	
				para	meta	para	meta
<b>J-Säure:</b>							
Aminoazobenzol- . . . . .		498	611				
p-Aminoazobenzolmonosulfosäure- . . . . .		501	636	+ 3		+25	
<b>Benzoyl-J-Säure:</b>							
Aminoazobenzol- . . . . .		493	628				
p-Aminoazobenzolmonosulfosäure- . . . . .		507	649	+ 14		+21	
m-Aminoazobenzolmonosulfosäure- . . . . .		506	637		+ 13		+ 9
<b>Acetyl-J-Säure:</b>							
Aminoazobenzol- . . . . .		486	622				
p-Aminoazobenzolmonosulfosäure- . . . . .		502	637	+ 16		+15	
m-Aminoazobenzolmonosulfosäure- . . . . .		501	628		+ 15		+ 6
<b>J-Säureharnstoff:</b>							
Aminoazobenzol- . . . . .		498	636				
p-Aminoazobenzolmonosulfosäure- . . . . .	(korr. 500)	525	662	+ 27		+26	
m-Aminoazobenzolmonosulfosäure- . . . . .		517	652	(korr.+25)	+ 19		+16
<b><math>\gamma</math>-Säure:</b>							
Aminoazobenzol- . . . . .		524	624				
p-Aminoazobenzolmonosulfosäure- . . . . .		536	640	+ 12		+16	
m-Aminoazobenzolmonosulfosäure- . . . . .		530	636		+ 6		+12

<sup>10)</sup> Gattermann und Liebermann, Ann. 393, 193.

Bei den J-Säureharnstoffen wird die Sulfogruppe je zweimal eingeführt. Die Spektren zeigen durchwegs positive Verschiebung, und zwar verschiebt die Sulfogruppe in p-Stellung stärker als in meta-Stellung. In obiger Tabelle sind neben den Absorptionen in wässriger Lösung auch diejenigen in konzentrierter Schwefelsäure angegeben. In diesem Lösungsmittel tritt meist ein auffallender Farbenumschlag ein, und die Absorption erscheint immer stark nach dem roten Spektralgebiet verschoben. Die Resultate der Untersuchungen von Grebe<sup>11)</sup> und W. Meuly bezüglich der Brauchbarkeit der Schwefelsäure für die Beurteilung des Einflusses von Sulfogruppen auf Absorptionsverschiebungen ergeben, daß in diesem Lösungsmittel die Sulfogruppe hypsochrom wirkt, also gerade entgegengesetzt wie in wässriger Lösung. Diese meist eintretende Erscheinung darf aber nicht verallgemeinert werden. Meine Ergebnisse hierüber, welche in eben angeführter Tabelle zusammengestellt sind, beweisen, daß in gewissen Fällen die Verschiebung der Absorption gleichsinnig und auch von ähnlicher Größenordnung sein kann, wie in Wasser. In allen untersuchten Fällen, wo der Einfluß der Sulfogruppe beim Übergang von Aminoazobenzol in seine Monosulfosäuren studiert wurde, trat in Wasser wie in Schwefelsäure positive Farbenverschiebung ein. Dabei wirkt diese Gruppe in p-Stellung jeweils stärker farbvertiefend, wie in meta. Letztere Erscheinung wurde ebenfalls an einer größeren Reihe von Farbstoffen untersucht und beobachtet, Z. B.:

Mittel- und Kupplungskomponenten	Absorption in Wasser		Differenz
	Sulfanilsäurereihe	Metanilsäurereihe	
Kresidin-J-Säure . . . . .	536	534	- 2
m-Toluidin-Benzoyl-J-Säure . . . . .	511	508	- 3
p-Xylidin-Benzoyl-J-Säure . . . . .	530	528	- 2
Kresidin-Benzoyl-J-Säure . . . . .	544	542	- 2
		usw.	

In der Reihe der  $\gamma$ -Säurefarbstoffe nimmt mit Zunahme des Moleküls die Differenz zwischen Sulfanilsäure und Metanilsäure ab. Die Acetyl-J-Säure- und J-Säureharnstoffgruppe verhalten sich ähnlich, die Differenz wird mit zunehmendem Molekulargewicht eher größer.

Über den Einfluß auf die Säure- und Alkaliempfindlichkeit ist wenig zu berichten, da die Verhältnisse der meisten hier untersuchten Verbindungen nicht klar zutage treten. Teilweise hat es den Anschein als ob Anwesenheit von Sulfogruppen etwas größere Echtheit bedinge.

Besser gestaltet sich die Beurteilung der Lichtechtheit. Die Farbstoffe aus Aminoazobenzol sind durchwegs unechter wie diejenigen seiner Monosulfosäuren. Von diesen ist die p-Verbindung echter wie der entsprechende m-Farbstoff. Diese Beobachtung wurde auch bei sämtlichen Kombinationen der Sulfanil- und Metanilsäurereihe gemacht. Die Belichtungsproben der Ausfärbungen des Aminoazobenzols und seiner Sulfosäuren ergaben, daß die Monosulfosäuren an Echtheit der Disulfosäure (das sogenannte Echtgelb des Handels) nicht nachstehen. Diese färbt die Faser eher in gelberen Tönen an und ist etwas schwächer.

**Die Methoxylgruppe.**

Es ist bekannt<sup>12)</sup>, daß bei Eintritt dieser Gruppe in das Molekül eines Farbstoffes dieser dadurch in den meisten Fällen erheblich blauer wird. Er nimmt zugleich

<sup>11)</sup> Grebe, Z. physikal. Chem. 10, 673 [1893].

<sup>12)</sup> Georgievics, G. Bez. zwischen Farbe u. Konstitution, S. 26, 1921.

an Schönheit und Farbkraft zu<sup>13)</sup>. Durch vorliegende Untersuchungen kann dies vollauf bestätigt werden. In folgenden Verbindungen (siehe Tabelle) wird die Methoxylgruppe nur in o-Stellung zur zweiten Azogruppe substituiert:

Farbstoffe aus		Absorption		Verschiebung bei Einführung von 1 Methoxyl	
Diazo-komponente	Kupplungs-komponente	in H <sub>2</sub> O	in H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	in H <sub>2</sub> O	in H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
Benzoyl-J-Säure:					
	p-Aminoazobenzolsulfosäure-	507			
	Sulfanilsäure-o-Anisidin . . .	537		+ 30	
	Sulfanilsäure-m-Toluidin . . .	511			
	Sulfanilsäure-Kresidin . . .	544		+ 33	
	Metanilsäure-m-Toluidin . . .	508			
	Metanilsäure-Kresidin . . .	542		+ 34	
γ-Säure:					
	p-Aminoazobenzolsulfosäure-	536	640		
	Sulfanilsäure-o-Anisidin . . .	548	671	+ 12	+ 31
	Sulfanilsäure-m-Toluidin . . .	534	643		
	Sulfanilsäure-Kresidin . . .	547	674	+ 13	+ 31
	Metanilsäure-m-Toluidin . . .	530	638		
	Metanilsäure-Kresidin . . .	547	670	+ 17	+ 32
usw.					

Befindet sich in p-Stellung zur Methoxylgruppe eine Methylgruppe, so verstärken sich beide Substituenten etwas in ihrer bathochromen Wirkung. Die Absorption in Schwefelsäure ist normal. Merkwürdigerweise verhält sich hier in der Harnstoffreihe, trotz jeweils doppelter Einführung der Gruppe, die Verschiebung der Absorption, wie wenn nur eine Substitution stattgefunden hätte.

Die Säure- und Alkaliempfindlichkeit, welche im allgemeinen sowieso schon gering ist, wird durch die Methoxylgruppe in den meisten Fällen praktisch auf Null reduziert (vgl. auch die spektroskopischen Befunde).

Die Lichtechtheit nimmt bei Einführung dieser Gruppe auffallend stark ab. Dadurch wird leider der Wert dieser Farbstoffe sehr herabgesetzt.

Die im folgenden zu besprechenden Substituenten befinden sich ausnahmslos im Acylrest der J-Säure. Aus konstitutionellen Gründen ist leicht ersichtlich, daß die Substitution sogar von Auxochromen in der sogenannten „externen“ oder „exonuklearen“ Gruppe keine bedeutende, meist nur kaum merkbare Farbänderung hervorzurufen vermag. Da mir jedoch einige Ausgangsmaterialien zur Verfügung standen, interessierte es mich, für verschiedene Substituenten auch diese Verhältnisse näher kennenzulernen. Als Diazokomponente fungiert jeweils die reine p-Monosulfosäure des Aminoazobenzols. Die hier untersuchten Verbindungen leiten sich also ebenfalls von Benzolichtrot 8BL ab. Die eingeführten Substituenten sind: —NO<sub>2</sub>, —NH<sub>2</sub>, —Cl.

#### Die Nitrogruppe.

Sie gilt bei den Nitrofarbstoffen als chromophor. In anderen Farbstoffen tritt sie nicht häufig auf, doch soll ihr Einfluß auch dann in optischer Beziehung bemerkenswert sein<sup>14)</sup>. In meinen Untersuchungen befindet sich die Nitrogruppe in p- und m-Stellung zu Carbonyl (des Benzoylrestes). Es tritt geringe positive Farbänderung ein, welche in m-Stellung schwächer ist. Wie aus nachfolgender Tabelle ersichtlich, verschiebt die Nitrogruppe etwas stärker wie die Aminogruppe in den entsprechenden Stellungen:

<sup>13)</sup> Vgl. auch d. Farbstoffe in J. Schultz, Farbstofftabelle Nr. 377 Azoblau u. Nr. 410 Benzoazurin usw. u. deren Färbungen.

<sup>14)</sup> Georgievics, l. c., S. 40.

Kupplungskomponente	Absorption in H <sub>2</sub> O	Verschiebung durch	
		—NO <sub>2</sub>	—NH <sub>2</sub>
Benzoyl-J-Säure . . . . .	507		
p-Nitro-Benzoyl-J-Säure . . . . .	512	+ 5	
m-Nitro-Benzoyl-J-Säure . . . . .	511	+ 4	
p-Amino-Benzoyl-J-Säure . . . . .	511		+ 4
m-Amino-Benzoyl-J-Säure . . . . .	509		+ 2

Die Echtheit (Licht-, Alkali-, Säureechtheit) dieser Farbstoffe wird durch Einführen des Nitrorestes nicht oder nur in sehr geringem Maße beeinflusst. Die Farbstoffe zeichnen sich durch etwas größere Affinität zur Faser aus.

#### Die Aminogruppe.

Als Auxochrom besitzt diese Gruppe die Eigenschaft, eine meist bedeutende Farbänderung zu bewirken. Wird sie aber in diesem externen Teil des Moleküls substituiert, so spielt sie in optischer Beziehung nur eine unwesentliche Rolle (vgl. obenstehende Tabelle). Es ist eine kleine positive Farbverschiebung wahrnehmbar, welche ebenfalls in p-Stellung stärker ist, als in meta. Was die Echtheit anbelangt, verhalten sich diese Farbstoffe analog den oben erwähnten entsprechenden Nitroverbindungen.

#### Chlor.

Die Substitution von Chlor wurde sowohl im Benzoyl- wie im Acetylrest studiert und lieferte interessante optische Resultate. Nach Georgievics<sup>15)</sup> bewirken Halogene meist positive Farbänderungen. Ferner soll diese Wirkung in gewissen Fällen additiven Charakter besitzen.

Kupplungskomponente	Absorption		Verschiebung bei Zunahme von Chlor					
			in H <sub>2</sub> O			in H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>		
	in H <sub>2</sub> O	in H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	1 Cl	2 Cl	3 Cl	1 Cl	2 Cl	3 Cl
Benzoyl-J-Säure . . . . .	507	649						
o-Chlor-Benzoyl-J-Säure . . . . .	505	647	— 2			— 2		
2,4-Dichlor-Benzoyl J-Säure . . . . .	506	646		— 1			— 3	
Acetyl-J-Säure . . . . .	502	637						
Monochlor-Acetyl-J-Säure . . . . .	504	646	+ 2			+ 9		
Dichlor-Acetyl-J-Säure . . . . .	505	652		+ 3			+ 15	
Trichlor-Acetyl-J-Säure . . . . .	504	655			+ 2			+ 18

Wie zu erwarten, ist hier der Einfluß auf die Farbe ein sehr geringer, doch treten bei Vergleich der Spektren interessante Erscheinungen zutage. Wird Chlor in den aromatischen Benzolkern eingeführt, so zeigt sowohl die wässrige Lösung, wie diejenige in konzentrierter Schwefelsäure geringe negative Farbverschiebung. Substituiert man dagegen in der aliphatischen Methylgruppe, so wird die Farbe in positivem Sinne geändert. Aus den Diagrammen der wässrigen Lösungen ist ersichtlich, daß weitere Einführung von Chlor keinen Einfluß mehr ausübt. Die Spektren der Schwefelsäurelösungen hingegen zeigen, namentlich bei den Acetylderivaten, ein stetes Wachsen der Verschiebung. Diese trägt aber keinen additiven Charakter, die Größe der Verschiebung wird um so geringer, je mehr Chlor schon im Acylrest vorhanden ist. Interessante Spektren liefern die Lösungen in Ameisensäure. Die Lage der Absorption, welche aus zwei Streifen besteht, bleibt im großen und ganzen unverändert. Die Diagramme unterscheiden sich jedoch durch verschiedene Intensität. Bei den Benzoylverbindungen nimmt die Stärke des Nebenstreifens (bei 646  $\mu\mu$ ) gegenüber dem Hauptstreifen ab mit Erhöhung des Chlorgehaltes. Von den Absorptionsspektren der Acetylfarb-

<sup>15)</sup> Ley, Farbe und Konstitution, S. 127, 1911.

stoffe sind diejenigen der Acetyl- und Trichloracetyl-einerseits, der Mono- und Dichlorverbindung andererseits sehr ähnlich gebaut. Während bei ersterer Gruppe der Streifen bei 641  $\mu\mu$  schwach erscheint, steigert sich seine Intensität beim Übergang zur andern Gruppe bis zum Hauptstreifen. Diese Erscheinung findet wohl ihre Erklärung darin, daß chemisch ähnliche Verbindungen ähnliche Absorptionsspektren geben <sup>15)</sup>.



I und IV zeigen ihre Ähnlichkeit in der Sättigung der drei Valenzen des Methankohlenstoffs mit dem gleichen Element: Wasserstoff oder Chlor, während bei II und III Heterosubstitutionen vorliegen.

Einführung von Chlor hat hier keinen wesentlichen Einfluß auf die Alkali- und Säureempfindlichkeit. Über die Lichtechtheit kann nur berichtet werden, daß die Chlorprodukte eher etwas unechter (und auch farb-schwächer) sind.

Zum Schluß möchte ich noch die Wirkung einiger Substituenten in der Aminogruppe der J-Säure beleuchten. Es kommen in Frage: der Acetyl- und Benzoylrest, ferner die Harnstoffkonfiguration.

Kupplungskomponente	Diazokomponente			
	Aminoazo- benzol-p- monosulfosäure	Sulfanil- säure- Kresidin	Metanil- säure- Kresidin	Aminoazo- benzol
Lage des Hauptstreifens (in H <sub>2</sub> O):				
J-Säure . . . . .	501	536	534	498
Acetyl-J-Säure . . . . .	502	538	535	486
Benzoyl-J-Säure . . . . .	507	544	542	493
J-Säureharnstoff . . . . .	525	571	560	498
				(korr. 500)
Verschiebung des Hauptstreifens:				
Beim Übergang von J-Säure . . . . .				
zu Acetyl-J-Säure . . . . .	+ 1	+ 2	+ 1	- 12
" zu Benzoyl-J-Säure . . . . .	+ 6	+ 8	+ 8	- 5
" zu J-Säureharnstoff . . . . .	+ 24	+ 35	+ 26	0
				(korr. + 2)

Während der Acetylrest nur geringe positive Wirkung ausübt, zeigt die Benzoylgruppe einen kräftigen Einfluß, welcher jedoch durch die Harnstoffverbindung um etwa das Drei- bis Vierfache übertroffen wird. Abweichendes Verhalten zeigen die wässrigen Lösungen der Aminoazobenzolreihe, welche negative Verschiebung aufweisen.

Zum Vergleich folgen noch einige  $\gamma$ -Säurefarbstoffe, welche den entsprechenden J-Säureprodukten isomer sind:

Kupplungskomponenten	Diazokomponente	Differenz
	Aminoazobenzol- p-monosulfosäure	
Acetyl-J-Säure . . . . .	502	
Acetyl- $\gamma$ -Säure . . . . .	520	+ 18
Benzoyl-J-Säure . . . . .	507	
Benzoyl- $\gamma$ -Säure . . . . .	521	+ 14

Die  $\gamma$ -Säurefarbstoffe sind blauer wie die entsprechenden J-Säureprodukte. Die Erklärung hierfür mag darin gefunden werden, daß bei den  $\gamma$ -Säureverbindungen die auxochrome Aminogruppe der chromophoren Azogruppe etwas näher steht.

### Schlußbetrachtung.

Der Einfluß der Methylgruppe im Benzolkern bei Azofarbstoffen (vom Typ. Benzolichrot 8BL) auf die Farbe, ist stark von deren Stellung im Molekül abhängig.

Meistens wird positive Farbänderung bei Einführung dieser Gruppe bewirkt, in gewissen Stellungen aber tritt auch negative Verschiebung auf.

Durch Häufung von Methylgruppen wird die Alkaliechtheit verbessert, die Lichtechtheit nimmt ebenfalls um wenig zu.

Die Einführung der Sulfogruppe bewirkt meistens positive Farbänderung; wie an zwei Beispielen beobachtet, kann diese Gruppe auch negativ verschoben. Die Farbstoffe aus Aminoazobenzol und dessen Sulfosäuren zeigen deutlich, daß die Sulfogruppe hier durch ihren Eintritt in das Molekül die Lichtechtheit erhöht.

Sulfanilsäurefarbstoffe sind echter wie diejenigen aus Metanilsäure.

Bei der Kombination der J-Säurefarbstoffe und deren acylierten Verbindungen mit Aminoazobenzodisulfosäure wurde beobachtet, daß in alkalischer Lösung neben o-Kupplung der Diazorest auch in p-Stellung zum Hydroxyl eintritt. Es entstehen Farbstoffgemische.

Die Methoxylgruppe verschiebt die Farbe stark in positivem Sinne. Durch ihre Einführung wird die Lichtechtheit bedeutend vermindert.

Substitution im „externen“ Acylrest der J-Säure bewirkt keine wesentliche Farbänderung. Sogar Amino- und Nitrogruppen zeigen als Substituenten diese Erscheinung. [A. 24.]

## Quantitative Bestimmung organisch gebundenen Halogens.

Von M. BUSCH.

(Eingeg. 2./5. 1925.)

Die von Busch und Stöve<sup>1)</sup> vor einigen Jahren ausgearbeitete Methode der quantitativen Halogenbestimmung in organischen Verbindungen durch katalytische Reduktion mittels Palladium erwies sich bei späteren Versuchen als nicht zuverlässig, ja es zeigte sich, daß aus Verbindungen wie Chlor- und Brombenzol, die im hiesigen Institut häufig als Übungsaufgabe mit durchweg gutem Erfolge analysiert worden waren, nur mehr Bruchteile des Halogens herausgenommen wurden. Die Vermutung, daß der seinerzeit in größerer Menge hergestellte Katalysator, palladiniertes Calciumcarbonat, durch Altern gelitten, erwies sich als irrig, auch frisch hergestellte Präparate zeigten sich kaum wirksamer; der träge Verlauf der Reaktion gab sich äußerlich schon daran zu erkennen, daß beim Zuleiten von Wasserstoff die Reduktion des auf dem Träger niedergeschlagenen Palladiumhydroxyds zum Metall ungewöhnlich lange Zeit erforderte. Es ist bisher nicht gelungen, einen sicheren Anhaltspunkt für das Nachlassen der Aktivität des Katalysators zu gewinnen. Bei neuerdings von Dr. R. Knoll aufgenommenen Versuchen konnte zunächst festgestellt werden, daß der Grund für das Versagen des Katalysators nicht etwa in mangelnder Reinheit des Wasserstoffs zu suchen ist. Durch Animpfen des frisch hergestellten Katalysators mit einer Spur bereits mittels Hydrazin reduzierten palladinierten Calciumcarbonates konnte die Eliminierung z.B.

<sup>15)</sup> Derselbe, l. c., S. 45.

<sup>1)</sup> B. 49, 1063.