

AROMATISCHE DIAZO- UND AZOVERBINDUNGEN LXXXV.*

INTRAMOLEKULARE KUPPLUNG
EINIGER H-SÄURE-SULFAMIDDERIVATE

Z. VRBA, J. PODSTATA und Z. J. ALLAN

*Forschungsinstitut für organische Synthesen,
Pardubice - Rybitví*

Eingegangen am 28. April 1970

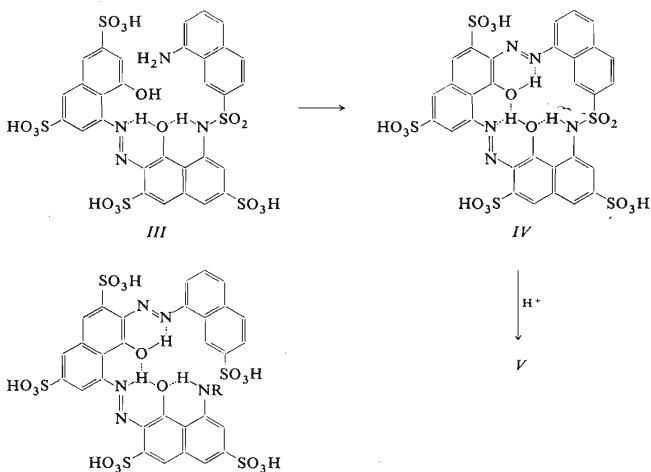
Es wurden die beiden cyclischen Azofarbstoffe *IV* und *IX* mit einem achtzehngliedrigen Ring bereitet und ihre Konstitution durch hydrolytische Spaltung nachgewiesen. Beim Ringschluß tritt keine markantere Farbänderung gegenüber den entsprechenden nichtcyclischen Farbstoffen auf. Die Ausbeute der Cyclisierungsreaktion (Kupplung) wurde in Abhängigkeit von der Konzentration der Ausgangsdiazoniumverbindung quantitativ untersucht. Die Ergebnisse dieser Messungen indizieren die erhebliche Tendenz dieser Stoffe zum Ringschluß.

In früheren Mitteilungen¹⁻³ wurde die Darstellung von makrocyclischen Azoverbindungen durch intramolekulare Kupplung der diazotierten Aminoverbindungen aus N-Aminobenzoyl- und N-Aminobenzolsulfonyl-1-amino-8-naphthol-3,6-disulfonsäure beschrieben. In dieser Arbeit befassen wir uns etwas eingehender mit der zum Ringschluß führenden Azokupplung und mit den Eigenschaften der gebildeten Farbstoffe. Aus diesem Grund wurden Substanzen wie 1-Amino-8-naphthol-3,6-disulfonsäure (H-Säure) und 1-Naphthylamin-7-sulfonsäure (1,7-Cleve-Säure) angewendet, die einfache cyclische Azoverbindungen liefern. Aus diesen Substanzen kann man zwei makrocyclische Azoverbindungen mit einem achtzehngliedrigen Ring bereiten, die sich durch die Zahl der Azo- und Sulfamidgruppen unterscheiden (zwei Azogruppen und eine Sulfamidgruppe oder umgekehrt). Der erste cyclische Azofarbstoff *IV* wurde durch intramolekulare Kupplung des diazotierten Farbstoffes 1-Amino-8-naphthol-3,6-disulfonsäure \rightarrow N-(1-Aminonaphthalin-7-sulfonyl)-1-amino-8-naphthol-3,6-disulfonsäure (*III*) bereitet.

Die Synthese des Monoazofarbstoffes *III*, von dem wir ausgingen, war etwas komplizierter. N-Acetyl-1-aminonaphthalin-7-sulfochlorid (*I*) wurde in Acetatpuffer-Milieu mit H-Säure kondensiert und die gebildete N-(1-Aminonaphthalin-7-sulfonyl)-

* LXXXIV. Mitteilung: diese Zeitschrift 35, 2444 (1970).

1-amino-8-naphthol-3,6-disulfonsäure (*II*) in acetylierter Form mit diazotierter H-Säure gekuppelt. Dann wurde durch alkalische Hydrolyse die Acetylgruppe abgespaltet, wodurch der Farbstoff *III* entstand. Das umgekehrte Verfahren, d.i. die Kondensation des Sulfochlorids *I* mit dem Azofarbstoff H-Säure \rightarrow H-Säure, führte nicht zum Ziel. Bei der Kondensation in alkalischem und saurem Milieu erfolgt ausschließlich Sulfurierung des Hydroxyls der aktiven Komponente. Zur nachfolgenden Sulfurierung der Aminogruppe kam es nicht einmal bei Anwendung des Sulfochlorids *I* in großem Überschuß. Bei der Cyclisierung der Substanz *III* wurde ebenso wie in den vorangehenden Arbeiten vom Prinzip der großen Verdünnung⁴⁻⁶ Gebrauch gemacht. Die Konstitution des cyclischen Disazofarbstoffes *IV* wurde durch die Elementaranalyse und hydrolytische Spaltung bestätigt. Der Farbstoff *IV* lieferte beim Erhitzen in 1M Salzsäure auf 120°C ausschließlich den Farbstoff 1,7-Clevesäure \rightarrow H-Säure \rightarrow H-Säure (*V*). Die Identität des Hydrolyseproduktes mit dem Farbstoff *V* wurde durch den chromatographischen Vergleich mit einem authentischen Präparat bestätigt. Es wurde festgestellt, daß beim cyclischen Farbstoff *IV* keine wesentlichere Verschiebung der Wellenlängen der Absorptionsmaxima gegenüber dem Farbstoff *VI* eintritt (Abb. 1) und sich bloß die Höhe des Maximums der ersten Absorptionsbande im Gebiet um 600 nm verringert und sich die zweite Bande im Gebiet um 500 nm verbreitert.



V, R = H

VI, R = CH₃COHN(C₁₀H₆SO₂-(1,7))

SCHEMA 1

Der zweite cyclische Farbstoff *IX* wurde durch intramolekulare Kupplung von diazotierter *N*-[*N*-(1-Aminonaphthalin-7-sulfonyl)-1-aminonaphthalin-7-sulfonyl]-1-amino-8-naphthol-3,6-disulfonsäure (*VIII*) dargestellt, deren Bereitung durch Kondensation der Verbindung *II* mit überschüssigem Sulfochlorid *I* in Acetatpuffer erfolgte. Bei der anschließenden alkalischen Hydrolyse kam es zur Abspaltung der Acetylgruppe und zur Hydrolyse des gleichzeitig gebildeten *O*-Sulfonylderivats. Zur Bestätigung der Konstitution des cyclischen Produktes *IX* wurde ebenso wie im vorangehenden Fall die hydrolytische Spaltung herangezogen. Zu Beginn der Reaktion wurden im Hydrolyseprodukt die beiden möglichen Spaltprodukte gefunden, d.i. der Azofarbstoff *X* (Spaltung der Sulfamidbindung zwischen den beiden Cleve-Säure-Resten) und der Azofarbstoff *XI* (Spaltung der Sulfamidbindung zwischen den Resten der Cleve-Säure und *H*-Säure). Im Chromatogramm traten die Produkte *X* und *XI* schätzungsweise im Verhältnis 1 : 1 auf. Das Hydrolyseprodukt war der Farbstoff 1,7-Cleve-Säure → *H*-Säure (*XII*). Die Hydrolyseprodukte wurden durch den chromatographischen Vergleich mit authentischen Präparaten identifiziert.

Das Spektrum des cyclischen Farbstoffes *IX* in Acetatpuffer-Milieu ähnelt im sichtbaren Gebiet sehr dem des Farbstoffes *VII*. Dies bedeutet also, daß es bei der Cyclisierung nicht zur Bildung einer Spannung im Bereich der Azogruppe kommt, die sich durch Störung der Konjugation und somit durch eine hypsochrome Verschiebung äußern würde. Einen verschiedenen Verlauf zeigen aber die Absorptionskurven

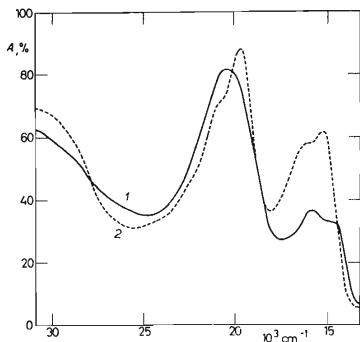


ABB. 1

Elektronenabsorptionsspektren $2 \cdot 10^{-5}$ molarer Lösungen der Farbstoffe *IV* 1 und *VI* 2 in 0,01M Acetatpuffer

der beiden Farbstoffe in alkalischem Milieu ($0,01\text{M-Na}_2\text{CO}_3$); bei Anstieg der Alkalität ($0,1\text{M-NaOH}$) traten mehr keine weiteren wesentlichen Änderungen auf. In beiden Fällen kommt es zur einer Erniedrigung des Maximums im Gebiet um 550 nm und zum Auftreten einer neuen Bande bei 490 nm . Diese Verschiebung ist aber beim cyclischen Farbstoff *IX* wesentlich stärker ausgeprägt als beim Farbstoff *VII*. Dieses Problem hängt offenbar mit der Dissoziation des Wasserstoffatoms der Sulfamidgruppe in alkalischem Milieu und mit dem Freiheitsgrad der einzelnen Molekülteile zusammen und wird in einer weiteren Mitteilungen an analogen Stoffen diskutiert werden, bei denen sich dies markanter äußerte.

Bei den beschriebenen cyclischen Verbindungen wurde der Ringschluß durch intramolekulare Kupplung bewerkstelligt, also durch eine Reaktion, die bisher nicht näher untersucht werden konnte. Orientierend versuchten wir die Abhängigkeit der Cyclisierungsgeschwindigkeit von der Ionenstärke des Milieus zu bestimmen. Für diese Versuche wurde Verbindung *VIII* herangezogen, weil bei der Zersetzung ihres Diazoniumsalzes schwach farbige oder farblose Produkte entstanden. Außerdem wurde die Cyclisierung der diazotierten Verbindung *VIII* in großer Verdünnung vorgenommen, wodurch die Bildung der farbigen Nebenprodukte auf ein Minimum eingeschränkt wurde. Als optimales Reaktionsmilieu wurde Zitratpuffer von $\text{pH } 2,2$ angewendet. Der Reaktionsverlauf wurde bis annähernd 70% igem Umsatz kolorimetrisch verfolgt, wobei als Ende der Reaktion die Zeit angesehen wurde, die zehn

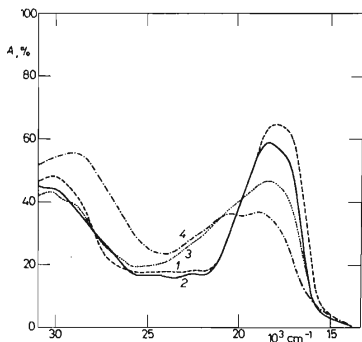
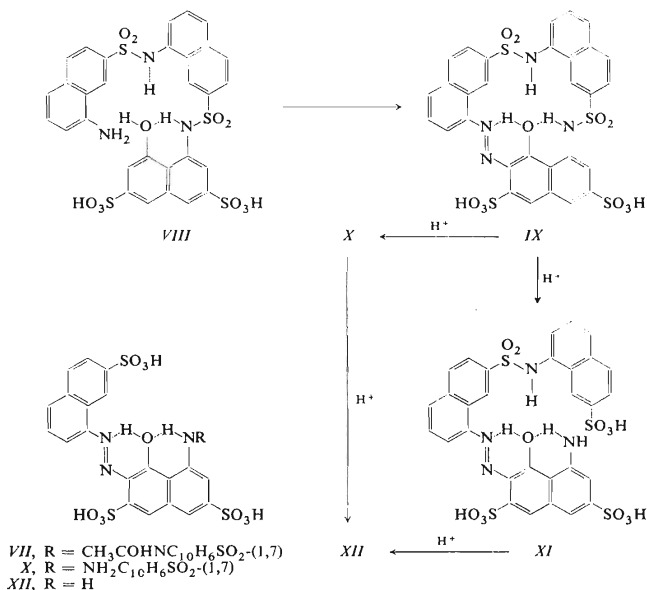


ABB. 2

Elektronenabsorptionsspektren $2 \cdot 10^{-5}$ molarer Lösungen der Farbstoffe *VII* und *IX* in $0,01\text{M}$ Acetatpuffer (1 und 2) und in $0,01\text{M-Na}_2\text{CO}_3$ (3 und 4)



SCHEMA 2

Reaktionshalbwertszeiten entsprach. Die Endausbeute der Reaktion änderte sich mit der Ionenstärke praktisch nicht (73%). Aus den in Tabelle I aufgeführten Resultaten ist zu ersehen, daß die Cyclisierungsgeschwindigkeit mit Anstieg der Ionenstärke des Milieus zunimmt. Dieses Problem erfordert eine weitere eingehendere Untersuchung.

TABELLE I

Abhängigkeit der Cyclisierungsgeschwindigkeit zum Farbstoff IX von der Ionenstärke bei pH 2,2 Anfangskonzentration der diazotierten Verbindung $VIII$ $2 \cdot 10^{-5}$ mol/l.

$\mu \cdot 10^2$	1,10	1,96	3,24	4,84	6,74
$k \cdot 10^2, \text{min}^{-1}$	1,41	1,50	1,73	1,78	1,89

Allgemein wird angenommen, daß bei der Cyclisierungsreaktion die Anwendung der zu cyclisierenden Verbindung in kleinen Konzentrationen vorteilhaft ist, denn nur dadurch läßt sich die Reaktion einschränken, die zu nichtcyclischen (offenen) Produkten führt. Diese Voraussetzung bildete die Grundlage bei allen vorangehenden Arbeiten. In der vorliegenden Arbeit orientierten wir uns auf die quantitative Untersuchung der Cyclisierung. Ähnlich wie in den früheren Arbeiten¹⁻³ stellten wir anhand der Papierchromatographie der Cyclisierungsprodukte (Farbstoffe *IV* und *IX*) fest, daß bei Verminderung der Konzentration der Ausgangsdiazoniumverbindung die Menge der Nebenprodukte abnimmt. Beim cyclischen Farbstoff *IX* war die Ausgangsverbindung *VIII* oder ihr Diazoniumsalz farblos, und somit sollten die Cyclisierungsnebenprodukte, sofern es sich um Polymere handelt, annähernd gleichfarbig wie die cyclische Verbindung *IX* sein. Es wurde aber gefunden, daß diese Stoffe, zum Unterschied von der cyclischen Verbindung *IX*, die klarviolett ist, schwach braunfarbig sind. Ein ähnlicher, aber kleinerer Unterschied wurde bei der Cyclisierung der Verbindung *III* beobachtet (die cyclische Verbindung *IV* ist khakifarbig, die Cyclisierungsnebenprodukte rotstichig braun). Außerdem sind die Nebenprodukte der beiden Cyclisierungsreaktionen wesentlich weniger substantiv als die cyclischen Farbstoffe, worauf sich aus dem hohen R_F -Wert dieser Substanzen bei der Papierchromatographie in 5%igem Ammoniumcarbonat schließen läßt. Sollten diese Nebenprodukte polymere Azofarbstoffe sein, würde ihre Substantivität größer sein als die der cyclischen Verbindungen. Die nähere qualitative Untersuchung dieser Nebenprodukte ist sehr schwierig, da es sich um ein Gemisch von Stoffen handelt, das sich sogar chromatographisch nicht trennen läßt.

TABELLE II

Abhängigkeit der Cyclisierungsausbeuten der Farbstoffe *IV* und *IX* von der Verdünnung

Farbstoff	$c \cdot 10^2, \text{ mol/l}^a$	Ausbeute, %	
		in NH_3 -Milieu	in Na_2CO_3 -Milieu
<i>IV</i>	1,99	30,0	—
	0,199	36,7	—
	0,0199	41,5	—
	0,00199	42,8	—
<i>IX</i>	2,09	37,6	39,7
	0,66	43,2	43,2
	0,209	—	46,2
	0,066	47,4	48,8
	0,0209	53,0	—
	0,00209	54,6	—

^a Anfangskonzentration des Amins *III* bzw. *VIII*.

Im weiteren wurde die Abhängigkeit der Cyclisierungsausbeute von der Konzentration der Ausgangsdiazoniumverbindung bei beiden cyclischen Farbstoffen bestimmt. Die Ergebnisse der einzelnen Messungen sind in Tabelle II aufgeführt. Tatsächlich bestätigte es sich, daß die Ausbeuten durch Herabsetzung der Konzentration der Diazoverbindung zunehmen, aber die Ausbeute-Unterschiede zwischen den Versuchen mit der höchsten und der kleinsten Diazoniumsalzkonzentration, berechnet auf die Gesamtmenge der angewandten Amine *III* und *VIII*, sind nicht groß (12,8% beim *Cyclus IV* und 17,0% beim *Cyclus IX*). Aus diesen Ergebnissen ist zu ersehen, daß mit Herabsetzung der Konzentration des Diazoniumsalzes das Auftreten einer Reaktion von höherer Ordnung als die der Cyclisierungsreaktion aufzuhören beginnt. Wären nämlich die Ordnungen der beiden Reaktionen gleich, würden die Cyclisierungsausbeuten von der Konzentration des Diazoniumsalzes unabhängig sein. Diese Nebenreaktionen sind wahrscheinlich Zersetzungsreaktionen der Diazoniumsalze.

Die relativ kleinen Unterschiede der Ausbeuten in Abhängigkeit von der Konzentration und die Tatsache, daß Dimerisierungsprodukte nicht gefunden wurden, spricht für die große Tendenz der Substanzen *III* und *VIII* zur Bildung von Cyclisierungsprodukten.

EXPERIMENTELLER TEIL

Chromatographie

Die Produkte wurden auf Papier Whatman Nr. 4 mit Isoamylalkohol-Pyridin-Ammoniakmischung (Volumverhältnis 1 : 1 : 1) (Fließmittelsystem S_1) oder mit 5%igem Ammoniumcarbonat (Fließmittelsystem S_2) getrennt. Die farblosen Produkte wurden durch Besprühen des Chromatogramms mit 0,01M 2,4-Dinitrobenzoldiazoniumsulfatlösung sichtbar gemacht.

N-Acetyl-1-aminonaphthalin-7-sulfochlorid (*I*)

Diese Substanz wurde nach dem für Naphthalin-2-sulfochlorid beschriebenen Verfahren⁴ mit 65% Ausbeute bereitet. Zur Analyse wurde der Stoff zweimal aus Toluol umkristallisiert; farblose Blättchen vom Smp. 178°C (korr.). Das Produkt wurde 3 Tage im Vakuumexsiccator getrocknet. Für $C_{12}H_{10}NO_3S$ (283,7) berechnet: 50,83% C, 3,77% H, 5,04% N, 11,55% S, 12,42% Cl; gefunden: 50,79% C, 3,55% H, 4,94% N, 11,30% S, 12,50% Cl.

Cyclischer Azofarbstoff *IV*

N-Acetyl-1-aminonaphthalin-7-sulfochlorid (0,1 mol) wurde in Form einer feuchten Paste in eine Lösung von H-Säure-Dinatriumsalz (19,2 g 83%ige Substanz, d.i. 0,05 mol) in Wasser (175 ml) und 2M Acetatpuffer (75 ml) gefügt, 1 Stunde auf 50°C erhitzt und das unreactierte Sulfochlorid *I* durch Filtration abgetrennt. Das Filtrat wurde mit Natriumacetat (41 g, 0,5 mol) versetzt und anschließend eine Suspension von diazotierter H-Säure (19,2 g 83%ige Substanz, 0,05 mol) in Wasser (500 ml) zugefügt. Nach 18stündigem Rühren bei 20°C wurde durch Zusatz von 20% NaCl (bezogen auf das Volumen) das Produkt abgeschieden. Es wurde in 10%igem

Äthanol (300 ml) gelöst und mit KCl (60 g) gefällt; Ausbeute des trockenen Produktes 25,7 g. Der isolierte acetylierte Monoazofarbstoff *III* wurde durch einstündiges Kochen mit 1M-HCl (500 ml) unter Rückfluß hydrolysiert. Nach dem Erkalten des Reaktionsgemisches wurde die ausgeschiedene Fällung abgesaugt. Das Produkt wurde durch Lösen in 11%igem Äthanol (270 ml) und Ansäuern mit konz. Salzsäure (30 ml) gereinigt; Ausbeute des trockenen Monoazofarbstoffes *III* 9,8 g. Das Produkt war chromatographisch einheitlich.

Der Monoazofarbstoff *III* (8 mmol) wurde in Wasser (200 ml) gelöst, mit Natriumcarbonat auf pH 8 alkalisiert, mit 2,5M-NaNO₂-Lösung (4 ml) versetzt und bei 20°C in ein Gemisch von Wasser (30 ml) und 2,5M-HCl (10 ml) gegossen. Das Gesamtvolumen betrug 250 ml. Nach 5 Sekunden wurde die Lösung der Diazoniumverbindung bei 20°C in Wasser (19,65 l) gegossen und sofort unter kräftigem Rühren eine 1,25M-Na₂CO₃-Lösung (100 ml) zugegossen. Tagsdarauf wurde das Reaktionsgemisch im Vakuum zur Trockene abgedampft. Nach abermaligem Lösen in einer kleinen Menge Wasser wurde das Gemisch mit Salzsäure auf pH 7 neutralisiert. Das Gesamtvolumen betrug 170 ml. Die Isolierung des cyclischen Farbstoffes *IV* aus dem Gemisch erfolgte durch Säulenchromatographie an Zellulosepulver (400 g, Säulendurchmesser 9 cm). Nach Absorption wurden die Nebenprodukte mit 10%iger NaCl-Lösung ausgewaschen. Der reine Farbstoff *IV* wurde aus der Säule mit 0,5%iger NaHCO₃-Lösung eluiert. Die Lösung wurde auf 25 ml eingengt und mit Salzsäure auf pH 3 angesäuert. Ausbeute des Reinproduktes 3,7 g. Das Produkt ist khakifarbig; *R_F*-Wert in S₁ 0,0076, in S₂ 0,080. Zur Analyse wurde der Farbstoff *IV* noch einmal in gleicher Weise gereinigt und 2 Stunden bei 120°C im Wasserstrahlpumpenvakuum getrocknet. Für C₃₀H₁₅N₅O₁₆S₅Na₄·4,5 H₂O (1035) berechnet: 34,85% C, 2,34% H, 6,77% N, 15,48% S, 8,89% Na; gefunden: 35,03% C, 2,70% H, 6,59% N, 15,77% S, 8,80% Na.

Cyclischer Azofarbstoff *IX*

Zu einer Lösung des N-acetylierten Produktes *II* (aus 0,1 mol H-Säure; 500 ml) wurde NaOH (47 g) zugefügt. Nach dreistündigem Kochen wurde mit NaCl (75 g) und konz. HCl (130 ml) das Produkt ausgeschieden; Ausbeute 66 g. Es wurde in 10%igem Äthanol (400 ml) gelöst und wieder mit konz. HCl (10 ml) und KCl (40 g) ausgeschieden; Ausbeute 41 g. Das Produkt (Verbindung *II*) wurde durch Kondensation mit dem Sulfochlorid *I* und anschließende Hydrolyse wie bei der Darstellung der Verbindung *II* in Verbindung *VIII* übergeführt; Ausbeute 67 g. Zur Elementaranalyse wurde eine kleine Menge des Produktes durch Lösen in Wasser und Ausscheiden durch Zusatz von überschüssiger Salzsäure gereinigt und im Vakuumexsiccator getrocknet. Für C₃₀H₂₀N₃O₁₁S₄Na₂·7 H₂O·1 NaCl (957,3) berechnet: 37,63% C, 3,58% H, 4,39% N, 13,39% S, 7,20% Na; gefunden: 37,68% C, 3,83% H, 4,64% N, 13,34% S, 6,94% Na.

Substanz *VIII* (15 g, annähernd 0,02 mol) wurde diazotiert und in gleicher Weise wie der Monoazofarbstoff *III* cyclisiert. Die Isolierung des cyclischen Produktes *IX* aus dem Reaktionsgemisch wurde aber nach Ansäuern der Lösung mit Essigsäure auf pH 5 durch Absorption an Al₂O₃ (1000 g) in einer chromatographischen Säule (Durchmesser 9 cm) vorgenommen. Die hauptsächlich das gewünschte Produkt enthaltende Al₂O₃-Schicht wurde mit wäbrigem Ammoniak extrahiert. Das Produkt wurde wieder an einer Al₂O₃-Säule (500 g, Durchmesser 9 cm) mit 0,25% Bicarbonat enthaltendem 60%igem Äthanol chromatographiert. Die das chromatographisch einheitliche Produkt enthaltenden Fraktionen (violetter Farbstoff vom *R_F*-Wert 0,38 im Fließmittelsystem S₁) wurden zur Trockene abgedunstet. Zur Elementaranalyse wurde der cyclische Azofarbstoff *IX* aus verd. Salzsäure (pH 3) umkristallisiert und 2 Stunden bei 120°C im Wasserstrahlpumpenvakuum getrocknet; Ausbeute 1,5 g. Für C₃₀H₁₈N₄O₁₁S₄Na₂·3 H₂O·0,17 NaCl (848,7) berechnet: 42,46% C, 2,85% H, 6,60% N, 15,11% S, 5,88% Na, 0,71% Cl; gefunden: 42,76% C, 3,26% H, 6,66% N, 15,33% S, 6,05% Na, 0,80% Cl.

Farbstoff VI

Zu einer Lösung des acetylierten Monoazofarbstoffes III in 0,4M-CH₃COONa wurde bei 5°C eine Suspension von diazotierter 1,7-Cleve-Säure (0,01 mol) in Wasser (200 ml) zugefügt. Tags-darauf wurde durch Zusatz von 20% NaCl das Reaktionsprodukt ausgeschieden; Ausbeute 10 g verunreinigtes Produkt. 3 g dieses Produktes wurden an einer Al₂O₃-Säule mit dem Fließmittel-system S₁ chromatographiert. Die den reinen Disazofarbstoff VI enthaltende Schicht wurde abgetrennt. Das Produkt wurde nach Abdunsten des Lösungsmittels (bei 20°C) mit 2%igem Ammoniak extrahiert. Nach Abdampfen der Lösung wurde das Produkt 2 Stunden im Wasser-strahlpumpenvakuum bei 120°C getrocknet. Für C₄₂H₂₅N₆S₆O₂₀Na₅·7 H₂O (1367) berech-net: 36,89% C, 2,87% H, 6,14% N, 14,07% S; gefunden: 36,70% C, 2,75% H, 5,85% N, 14,30% S.

In ähnlicher Weise wurde auch der acetylierte Monoazofarbstoff X durch Kupplung von diazotierter 1,7-Cleve-Säure mit dem acetylierten Sulfamid II bereitet. Die Reinigung wurde aber durch Kristallisation aus 5%iger NaCl-Lösung vorgenommen.

Hydrolyse der cyclischen Farbstoffe IV und IX und Identifizierung der Produkte

Die Lösungen der Farbstoffe IV, VI, IX und des acetylierten Farbstoffes X (jeweils 0,01 g) in 1M-HCl (4 ml) wurden in zugeschmolzenen Ampullen auf 120°C erhitzt. Nach 0,5, 1, 2, 4 und 8 Stunden wurden Proben entnommen. Die Identität der einzelnen Produkte wurde durch Chromatographie im System S₁ unter Verwendung der parallellaufenden Vergleichsfarbstoffe V, XI und XII bestätigt, die durch Diazotierung und Kupplung der betreffenden Substanzen bereitet wurden.

Abhängigkeit der Cyclisierungsgeschwindigkeit der Verbindung VIII von der Ionenstärke

Zur neutralen 0,01 molaren Lösung der Substanz VIII (0,5 ml) wurden 2,5M-HCl (0,07 ml) und 0,025M-NaNO₂ (0,2 ml) zugefügt. Nach 20 Sekunden bei 20°C wurde mit 0,025M-NH₂SO₃H (0,2 ml) versetzt. Dann wurde das Gemisch in Zitronensäure-NH₂HPO₄-Puffer (250 ml; pH 2,2), den man mit KCl auf die betreffende Ionenstärke gebracht hatte, gegossen. Temperatur 20,0°C. Die Messungen erfolgten mit dem Spektral-Spektalkolorimeter bei λ_{max} 550 nm.

Abhängigkeit der Cyclisierungsausbeuten der Stoffe III und VIII von der Verdünnung

Zu den einzelnen Lösungen des Stoffes VIII (0,02325 mol/l) und Natriumnitrits (0,037 mol/l) (jeweils 0,9 ml) wurde bei 20°C 2,5M-HCl (0,05 ml) zugesetzt. Nach 20 Sekunden wurden die Ge-mische mit der berechneten Menge 20°C warmen Wasser verdünnt und unter kräftigem Rühren mit konz. Ammoniumhydroxid derart auf 1, 3,2, 32, 100 und 1000 ml aufgefüllt, daß seine analy-tische Konzentration 0,73 mol/l betrug. Die einzelnen Versuche wurden auf 10 ml verdünnt bzw. eingengt. 1 ml wurde in einem Streifen auf Papier Whatman Nr. 3 aufgetragen und mit dem System S₁ chromatographiert. Die Flecke, die dem cyclischen Produkt entsprechen, wurden mit Wasser quantitativ extrahiert. Die Menge des gebildeten Produktes wurde kolorimetrisch mit dem Gerät Hilger-Uvispek unter Verwendung eines Photo-Elektronenvervielfachers bestimmt.

In gleicher Weise wurde auch im Fall des cyclischen Farbstoffes IV verfahren. Zur Cyclisierung der Substanz VIII in Carbonatpuffer wurde die bereitete Diazoverbindung mit der berechneten Salzsäuremenge verdünnt und mit Soda derart alkalisiert, daß die resultierende Carbonatkonzentration 0,427 mol/l und die Hydrogencarbonatkonzentration 0,186 mol/l betrug. Nach der Re-aktion wurden die Gemische mit Salzsäure auf pH 4,5 angesäuert und das Produkt an einer Al₂O₃-Säule absorbiert. Nach Auswaschen der Säule mit Wasser wurde das Produkt mit verdünntem Ammoniak extrahiert und dann wie oben verfahren.

Elektronenspektren

Die Absorptionskurven wurden mit dem Spektrophotometer Unicam SP 700 jeweils in 0,01M-Acetatpuffer oder 0,01M-Na₂CO₃ aufgenommen.

Die Elementaranalysen wurden von den Frauen J. Jičínská, V. Kudýnová, Z. Marešová und Šmahelová und Herrn Z. Netušil in der analytisch-physikalischen Abteilung unsers Instituts unter Leitung von Dipl.-Ing. L. Synek durchgeführt. Die Elektronenspektren wurden von Dipl.-Ing. V. Kratochvíl aufgenommen.

LITERATUR

1. Jarkovský J., Allan Z. J.: *Angew. Chem.* 75, 979 (1963).
2. Jarkovský J., Allan Z. J.: *diese Zeitschrift* 30, 1923 (1965).
3. Jarkovský J., Šejvl J., Allan Z. J.: *diese Zeitschrift* 34, 3569 (1969).
4. Ciba: *Brit. Pat.* 820 444 (1956).
5. Ruggli P.: *Ann.* 392, 92 (1912).
6. Ziegler K.: *Ber.* 67A, 139 (1934).

Übersetzt von M. Wichsová.