

AROMATISCHE DIAZO- UND AZOVERBINDUNGEN LXXXIX.*
CYCLISCHE FARBSTOFFE DURCH AZOKUPPLUNG EINIGER
H-SÄUREDERIVATE; EINFLUSS DER CYCLISCHEN STRUKTUR
AUF DIE DISSOZIATION

Z.VRBA und J.PODSTATA

Forschungsinstitut für organische Synthesen, Pardubice-Rybitví

Eingegangen am 14. Dezember 1970

Durch gegenseitige Kupplung von zwei Molekülen N-(1-Aminonaphthalin-6- oder 7-sulfonyl)-1-amino-8-hydroxynaphthalin-3,6-disulfonsäure und des N-Methylderivats dieser Verbindungen wurden vier cyclische Azofarbstoffe bereitet. Die Konstitution der cyclischen Produkte wurde durch die hydrolytische Spaltung bestätigt. Die Ausbeuten der Cyclisierungsreaktionen wurden in Abhängigkeit von der Konzentration der Diazoniumsalze und der Elektrolyten quantitativ verfolgt. Unter Zugrundelegung der Ergebnisse der spektralen Messungen, des pK-Wertes und der Methylierung der Produkte wird der Einfluß der Struktur der Cyclen auf die Dissoziation in alkalischem Milieu diskutiert.

In der früheren Mitteilung¹ befaßten wir uns mit der zum Ringschluß führenden intramolekularen Kupplung. In der vorliegenden Arbeit untersuchten wir die nachstehende, etwas kompliziertere Ringschlußreaktion. N-(1-Aminonaphthalin-6-sulfonyl)-1-amino-8-naphthol-3,6-disulfonsäure (*I*) oder ihr (1-Aminonaphthalin-7-sulfonyl)-Isomer (*II*) bzw. die N-Methylderivate dieser Verbindungen (*III* und *IV*) wurden diazotiert und in alkalischem Milieu gekuppelt. In diesen Fällen erfolgte zuerst intermolekulare Reaktion von zwei Diazoniumsalzmolekülen, wonach erst der eigentliche Ringschluß eintrat². Dabei verliefen beide Reaktionen gleichzeitig, ohne Isolierung der ersten Reaktionsstufe. Aus diesem Grund war zu erwarten, daß die Ringbildung anderen Gesetzmäßigkeiten folgen werde als bei der reinen intramolekularen Kupplung¹ (z.B. die Abhängigkeit der Cyclisierungsausbeute von der Konzentration des Diazoniumsalzes u.ä.).

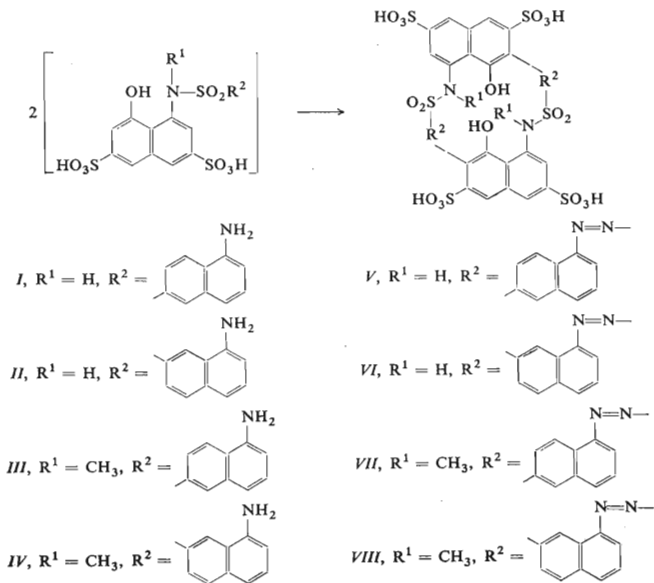
Da nach dem Kalottenmodell als einziger cyclischer Farbstoff bloß Verbindung *V* ein planares Molekül besitzen kann, ließen sich Unterschiede in den physikalischen und chemischen Eigenschaften der einzelnen Produkte voraussetzen.

Der Konstitutionsnachweis aller cyclischen Stoffe *V*–*VIII* wurde durch die partielle und totale Hydrolyse und durch den chromatographischen Vergleich der Spalt-

* LXXXVIII. Mitteilung: diese Zeitschrift 36, 3053 (1971).

produkte mit authentischen Präparaten erbracht. Zur Identifizierung der Substanz VII diente auch ihre Darstellung durch Methylierung von Verbindung V.

Ähnlich wie in der vorangehenden Mitteilung¹ wurde die Abhängigkeit der Ausbeuten der cyclischen Verbindungen V und VI von der Konzentration der diazotierten Verbindungen I und II ermittelt. Es wurde festgestellt, daß bei Herabsetzung der Konzentration der Diazoniumsalze die Ausbeute abnimmt. Die Ausbeute wird aber durch die Ionenstärke des Milieus stark beeinflusst. Bei proportionaler Minderung der Konzentration aller Komponenten (des Diazoniumsalzes und des Natriumcarbonats) sank die Ausbeute schroff auf Null. Sofern aber die Konzentration des Natriumcarbonats konstant gehalten wurde, verringerten sich die Ausbeuten nur ganz geringfügig (Tab. I). Ähnlich führte auch der Zusatz eines neutralen Elektrolyten zur Erhöhung der Cyclisierungsausbeute. Durch den Vergleich der in dieser Arbeit erzielten Maximalausbeuten mit den Ausbeuten in der vorangegangenen Arbeit¹ ist zu ersehen, daß beide Cyclisierungstypen hinsichtlich der Ausbeuten vergleichbar sind. Dieser Befund ist von Wichtigkeit unter dem Gesichtspunkt der Darstellungsleichtigkeit anderer, komplizierterer Derivate.



Die Absorptionsspektren der cyclischen Farbstoffe *V* und *VI* wurden sowohl miteinander als auch mit den nichtcyclischen Farbstoffen *IX* und *X* verglichen, deren farbiger Teil aber bei allen diesen Farbstoffen identisch ist. Während im sauren Bereich keine wesentlicheren Unterschiede beobachtet wurden, unterscheidet sich im alkalischen Bereich der Verlauf der Absorptionskurven beträchtlich (Abb. 1 und 2). Beim cyclischen Farbstoff *V* erfolgt nicht einmal in 0,1M-NaOH eine Änderung, beim Farbstoff *VI* tritt bereits in schwach alkalischem Milieu eine erhebliche hypochrome Verschiebung auf (die halbe Umwandlung wurde bei pH 9,3 erreicht). Bei den offenkettigen Farbstoffen *IX* und *X* indizieren die Spektren in alkalischem Milieu (0,01M-Na₂CO₃, 0,1M- und 1M-NaOH) Gemische von jeweils zwei Stoffen. Ferner wurden die pK-Werte der Farbstoffe *V*, *VI*, *IX* und *X* durch azidobasische Titration bestimmt. Wie aus Tabelle II zu entnehmen ist, sind die pK-Werte dieser Farbstoffe einander sehr ähnlich. Die azidobasische Titration deutet auf die Gegenwart von zwei leicht dissoziierbaren gleichwertigen Wasserstoffatomen bei den Cyclen *V* und *VI* und eines Wasserstoffatoms dieser Art bei den offenkettigen Farbstoffen *IX* und *X* hin.

TABELLE I

Abhängigkeit der Cyclisierungsausbeute von der Konzentration des Diazoniumsalzes, Natriumcarbonats und Natriumchlorids

[Amin] · 10 ² ^a mol/l	[Na ₂ CO ₃] · 10 mol/l	pH	Ausbeute, %	
			<i>V</i>	<i>VI</i>
3,25	5,30	—	48,5	30,9
1,30	2,12	—	38,1	28,9
0,65	1,06	9,62	29,8	18,2
0,26	0,42	9,60	18,2	10,3
0,13	0,21	9,30	6,7	5,5
0,026	0,042	9,03	0,1	0,1
3,25	5,3	—	48,5	
1,30	5,3	—	47,5	
0,65	5,3	9,63	—	
0,26	5,3	9,61	46,8	
0,13	5,3	9,65	46,1	
0,026	5,3	9,56	33,6	
0,026	0,042 ^b	—	13,4	
0,026	0,042 ^c	—	22,2	

^a Konzentration der Substanz *I* bzw. *II* vor der Diazotierung. ^b Es wurde NaCl bis μ 0,95 zugefügt.

^c Es wurde NaCl bis μ 1,90 zugefügt.

TABELLE II

Absorptionsspektren im sichtbaren Bereich, pK , R_F und Methylierung der Farbstoffe *V* bis *XII*

Farbstoff	λ_{\max} , Å/ $\epsilon_{\max} \cdot 10^{-4}$		pK^a	R_F		Methylierung
	0,01M-Acetat	0,01M- Na_2CO_3		S_1	S_2	
<i>V</i>	5 370	5 370	9,63	0,04	0,05	leicht
	4,79	4,27				
<i>VI</i>	5 400	4 780	9,68 (9,3)	0,04	0,00	verläuft nicht
	4,27	2,76				
<i>VII</i>	5 260	5 230	—	0,21	0,05	—
	4,7	4,7				
<i>VIII</i>	5 320	5 320	—	0,15	0,03	—
	3,65	3,65				
<i>IX</i>	5 460	5 350 ^b	9,75	0,22	0,27	leicht
	2,25	1,40				
<i>X</i>	5 550	5 440 ^b	9,23	0,25	0,26	leicht
	2,28	1,37				
<i>XI</i>	5 370	5 370	—	0,29	0,39	—
	—	—				
<i>XII</i>	5 400	5 400	—	0,29	0,39	—
	—	—				
<i>XIII</i> ^c	5 240	4 780	(10,80)	—	—	—

^a Gemessen durch acidobasische Titration. In Klammer die spektrale Messung. ^b Gleichzeitig kam es zur Verbreiterung der Absorptionsbande ins Gebiet kleinerer Wellenlängen. ^c 2-(7-Sulfo-1-naphthylazo)-1-hydroxynaphthalin-3,6-disulfonsäure.

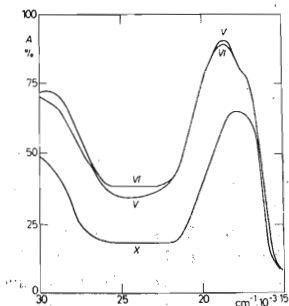


ABB. 1

Elektronenabsorptionsspektren von $2 \cdot 10^{-5}$ molaren Lösungen der Farbstoffe *V*, *VI* und *X* in 0,01M Acetatpuffer

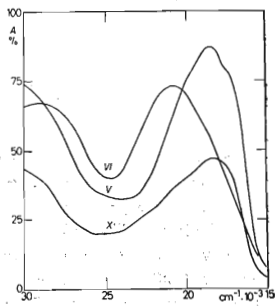
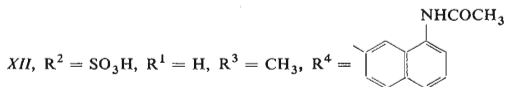
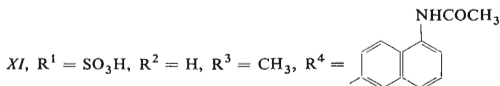
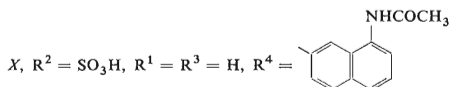
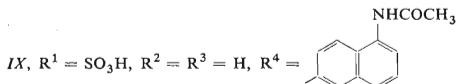
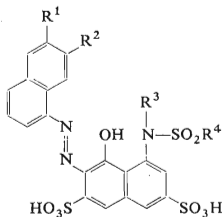


ABB. 2

Elektronenabsorptionsspektren von $2 \cdot 10^{-5}$ molaren Lösungen der Farbstoffe *V*, *VI* und *X* in 0,01M- Na_2CO_3

Bei den methylierten Farbstoffen *VII*, *VIII*, *XI* und *XII* wurden beim Übergang vom sauren ins alkalische Gebiet (0,01M-Acetat bis 0,1M-NaOH) keine Änderungen in den Absorptionsspektren beobachtet, und bei der azidobasischen Titration in wäßrigem Milieu wurde Dissoziation eines Wasserstoffatoms nicht festgestellt.



Von den chemischen Eigenschaften der bereiteten Farbstoffe wurde die Methylierung mit Dimethylsulfat in wäßrigem Milieu bei Gegenwart von Natriumcarbonat untersucht. Es wurde gefunden, daß selbst bei erheblichem Dimethylsulfat-Überschuß der cyclische Farbstoff *VI* nicht unter Bildung des Farbstoffes *VIII* reagiert. Demgegenüber verläuft die Methylierung des cyclischen Farbstoffes *V* und der offenkettigen Farbstoffe *IX* und *X* sehr leicht unter Bildung der Farbstoffe *VII*, *XI* und *XII*. Methylierung am Sauerstoffatom der Hydroxylgruppe wurde nicht beobachtet.

Interessant sind die Eigenschaften der einzelnen Farbstoffe bei der Chromatographie. Bei der Verteilungschromatographie auf Papier (Fließmittelsystem S_1) haben jeweils die beiden einander entsprechenden Farbstoffe (*V* und *VI*, *VII* und *VIII*, *IX* und *X*, *XI* und *XII*) sehr nahe R_F -Werte. Bei der Adsorptionschromato-

graphie (Fließmittelsystem S_2) gilt diese Ähnlichkeit bloß bei den offenkettigen Farbstoffen *IX* bis *XII*. Unter den cyclischen Farbstoffen *V* bis *VIII* hat der Farbstoff *VI* einen deutlich niedrigeren R_F -Wert als die übrigen Farbstoffe.

EXPERIMENTELLER TEIL

Chromatographie

Die Produkte wurden auf Papier Whatman Nr. 4 entweder mit Pyridin-Isoamylalkohol-Ammoniak-Mischung in Volumverhältnis 1 : 1 : 1 (Fließmittelsystem S_1) oder mit 5%igem Ammoniumcarbonat (Fließmittelsystem S_2) getrennt.

Bereitung der cyclischen Farbstoffe *V* bis *VIII*

0,01 mol der Substanzen *I* bis *IV* wurde jeweils in Wasser (50 ml) gelöst und die erforderliche Menge fester Soda bis zur schwach positiven Reaktion auf Brillantgelb zugefügt und dann 2,5M-NaNO₂ (6 ml) zugesetzt. Die Lösung wurde bei 20°C in ein Gemisch von 2,5M-HCl (28 ml) und Wasser (200 ml) gegossen. Nach 10 Sekunden wurde die salpetrige Säure mit Sulfaminsäure abgestumpft und das Gemisch in 20°C warme 10%ige Sodalösung (1900 ml) gegossen. Tags darauf wurde das Reaktionsgemisch mit Salzsäure angesäuert und das pH der Lösung durch Zusatz von Natriumacetat auf 5 eingestellt. Das Reaktionsgemisch wurde auf eine in Wasser bereitete Säule aus 350 g Al₂O₃ gegossen. Nach gründlichem Waschen des adsorbierten Produktgemisches mit Wasser (5 l) und 60%igem Äthanol (2,5 l) wurde der gewünschte Farbstoff von den Verunreinigungen mit bicarbonatgesättigtem 60%igem Äthanol (4 l) getrennt. Die das Produkt enthaltende Al₂O₃-Zone wurde aus der Säule entnommen, bei 20°C getrocknet und der gewünschte Farbstoff mit 5%igem Na₂CO₃ (160 ml) ausgewaschen. Die Lösung wurde mit Salzsäure auf pH 2 angesäuert und das Produkt durch Zusatz von 15% NaCl (bezogen auf das Volumen) isliert. Die Farbstoffe *V* bis *VIII* wurden in einer Menge von 5,5, 1,2, 2,6 und 1,3 g erhalten.

Zur Elementaranalyse wurden die Farbstoffe *V* und *VI* durch Auflösen in Wasser und Ausschleiden durch Zusatz des fünffachen Volumens Aceton gereinigt. Die Farbstoffe *VII* und *VIII* wurden in die Bariumsalze übergeführt. Die Farbstoffe wurden 2 Stunden bei 120°C im Wasserstrahlpumpenvakuum getrocknet.

Farbstoff *V*. Für C₄₀H₂₂N₆O₁₈S₆Na₄·6 H₂O (1276) berechnet: 37,93% C, 2,70% H, 6,64% N, 15,18% S, 7,25% Na; gefunden: 38,28% C, 3,11% H, 6,71% N, 15,11% S, 7,03% Na.

Farbstoff *VI*. Für C₄₀H₂₂N₆O₁₈S₆Na₄·0,5 C₃H₆O·0,4 H₂O (1260) berechnet: 39,56% C, 2,64% H, 6,67% N, 15,27% S, 7,30% Na; gefunden: 39,45% C, 3,01% H, 6,77% N, 15,23% S, 7,23% Na.

Farbstoff *VII*. Für C₄₂H₂₆N₆O₁₈S₆Ba₂·9 H₂O (1532) berechnet: 32,93% C, 2,89% H, 5,49% N, 12,56% S, 17,93% Ba; gefunden: 33,05% C, 3,11% H, 5,53% N, 12,55% S, 18,07% Ba.

Farbstoff *VIII*. Für C₄₂H₂₆N₆O₁₈S₆Ba₂·5 H₂O (1460) berechnet: 34,55% C, 2,49% H, 5,77% N, 13,18% S, 18,81% Ba; gefunden: 34,66% C, 2,68% H, 6,02% N, 13,45% S, 18,45% Ba.

Farbstoffe *IX* bis *XIII*

Die Farbstoffe *IX* bis *XII* wurden in der üblichen Weise aus den N-Acetylderivaten der Substanzen *I*–*IV* und der Farbstoff *XIII* aus 1-Hydroxynaphthalin-3,6-disulfonsäure bereitet. Der Prozentgehalt der Farbstoffe wurde mittels der Kohlenstoff-Elementaranalyse bestimmt.

Cyclisierungsausbeuten der Substanzen *I* und *II* in Abhängigkeit von der Diazoniumsalz- und Elektrolytkonzentration

0,65 mol Substanz *I* oder *II* wurden in Wasser zu einer neutralen Lösung gelöst, dann 1,25M-NaNO₂ (0,8 ml) zugefügt und das Volumen auf 19 ml aufgefüllt. Für die einzelnen Versuche wurden jeweils 0,95 ml dieser Lösung durch Zusatz von 2,5M-HCl (0,05 ml) diazotiert. Nach 20 Sekunden wurde die Lösung mit 1, 2,5, 5, 12,5, 25 oder 125 ml NaCl-Lösung der berechneten Konzentration auf das berechnete Volumen verdünnt und 0,065 g festes Natriumcarbonat zugefügt. Bei Ausführung der Cyclisierungsversuche bei konstanter Konzentration des Alkalisierungsmittels wurden zu den weiteren Versuchen die entsprechend mehrfachen Mengen Salzsäure und fester Soda zugefügt wie beim Versuch mit der höchsten Aminkonzentration. Jeweils aus einem Zehntel des Volumens des Reaktionsgemisches wurde die gewünschte Substanz mittels präparativer Chromatographie abgetrennt und ihre Menge kolorimetrisch bestimmt.

Identifizierung der cyclischen Produkte *V* bis *VIII*

Die Farbstoffe *V* bis *VIII* (jeweils 0,01 g) wurden in 1M-HCl (3 ml) gelöst und in zugeschmolzenen Ampullen auf 130°C erhitzt. Nach 0,5, 1, 2 und 4 Stunden wurden Proben entnommen. Die Identität der Hydrolyseprodukte wurde durch den chromatographischen Vergleich mit den Farbstoffen bestätigt, die man durch Kupplung von 1-Aminonaphthalin-6- bzw. -7-sulfonsäure mit H- bzw. N-Methyl-H-Säure und mit den entacetylierten Farbstoffen *IX* bis *XIII*, die mit H- bzw. N-Methyl-H-Säure gekuppelt waren, bereitet hatte.

Methylierung der Farbstoffe *V*, *VI*, *IX* und *X*

0,1 mmol Farbstoff *V* oder *VI* bzw. 0,2 mmol Farbstoff *IX* oder *X* wurden in 1,25N-Na₂CO₃ (20 ml) gelöst und bei 20°C portionsweise in Zeitabständen von 15 Minuten jeweils 2 mmol Dimethylsulfat zugefügt. Die entnommenen Proben wurden im Fließmittelsystem S₂ von den Salzen befreit und die Produkte durch anschließende Chromatographie im System S₁ getrennt.

Elektronenspektren und Messung der pK-Werte

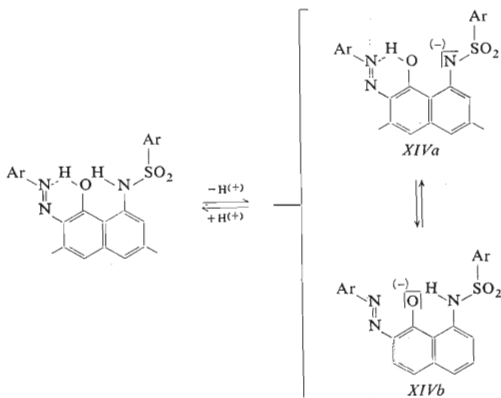
Die Absorptionsspektren wurden mit dem Spektrophotometer Unicam SP 700 in 0,01M-Acetatpuffer, 0,01M-Na₂CO₃ und 0,1M- bzw. 1M-NaOH aufgenommen. Der pH-Wert des Farbumschlages der Farbstoffe *VI* und *XIII* wurde mit dem Gerät Hilger Uvispek bestimmt. Es wurden Britton-Robinson-Puffer von konstanter Ionenstärke (μ 0,15) angewendet. Die pK-Werte der Farbstoffe *V*, *VI*, *IX* und *X* wurden mittels azidobasischer Titration von 0,1 mmol des in 10 ml Wasser gelösten Farbstoffes mit 0,1M-NaOH bestimmt. Für alle pH-Messungen wurde eine Glaselektrode (Polymetron, Type M260) und eine Kalomel-Bezugselektrode benutzt. Die Messungen erfolgten mit dem Gerät Radelkis OP 204.

DISKUSSION

Ähnlich wie in der vorangegangenen Mitteilung¹ wurde auch in der vorliegenden Untersuchung die erhebliche Tendenz der aromatischen Verbindungen, die eine diazotierbare Aminogruppe, eine zur Kupplung in die *ortho*-Stellung fähige Hydroxylgruppe und Gruppen enthalten, die die gegenseitige Annäherung der Reaktions-

zentren ermöglichen, zur Bildung von cyclischen Produkten bestätigt. Dabei handelt es sich in diesem Fall um eine kompliziertere Reaktion als in der vorangehenden Arbeit, denn vorerst muß es zur Kupplung von einem Molekül der diazotierten Verbindung *I* oder *II* mit einem zweiten Molekül dieser Verbindung kommen, wonach erst Ringschluß durch intramolekulare Kupplung eintreten kann. Die Meßresultate der Abhängigkeit der Cyclisierungsausbeuten von der Konzentration der Substanzen *I* oder *II* und der Elektrolyten (Na_2CO_3 , NaCl) zeigen, daß die erste Reaktionsstufe für die Ausbeute des cyclischen Produktes bestimmend ist.

Interessant sind die Eigenschaften der bereiteten Stoffe. Die erhebliche Ähnlichkeit der Absorptionsspektren der offenkettigen und der cyclischen Produkte in saurem Milieu deutet darauf hin, daß bei der Cyclisierung die Konjugation der einzelnen Molekülteile selbst dann keine wesentliche Änderung erfährt, wenn Bildung eines nichtplanaren Moleküls zu erwarten ist. Der Einfluß der Struktur äußert sich aber deutlich in den Spektren in alkalischem Milieu, d. i. nach Abspaltung von einem oder zwei Wasserstoffatomen (Substanzen *IX* und *X* bzw. *V* und *VI*). Die erhaltenen Resultate kann man, wie folgt, interpretieren. Der cyclische Farbstoff *V*, bei dem man ein planares Molekül voraussetzen kann, spaltet in alkalischem Milieu ein Proton ab, und die negative Ladung bleibt am Stickstoffatom der Sulfamidgruppe lokalisiert (es herrscht das Tautomer *XIVa** vor). Hierfür spricht sowohl die leichte Methylierung mit Dimethylsulfat als auch die Identität der Spektren in saurem und alkali-



SCHEMA 1

* In Schema 1 wird einfachheitshalber die Azo-Hydrazo-Tautomerie nicht angedeutet. Für den gegebenen Zweck braucht man die Wasserstoffverschiebung nicht in Betracht zu ziehen.

schem Milieu. Beim Farbstoff *VI* mit nichtplanarer Struktur verbleibt das Wasserstoffatom der Sulfamidgruppe erhalten (es herrscht das Tautomer *XIVb* vor). Hierfür spricht einmal die unmögliche Methylierung, zum anderen die Farbänderung beim Übergang vom sauren ins alkalische Gebiet, die der Farbänderung bei den *ortho*-Hydroxyazofarbstoffen³ ähnlich ist (siehe auch Farbstoff *XIII* in Tab. II). Bei den offenkettigen Farbstoffen *IX* und *X* stehen die beiden Formen *XIVa* und *XIVb* im Gleichgewicht. Ihr gegenseitiges Mengenverhältnis läßt sich nicht genau bestimmen, bloß aus der Analogie zu ϵ_{\max} der Farbstoffe *VI* und *XIII* kann man schließen, daß es sich nicht sehr von 1 : 1 unterscheidet.

Das unterschiedliche Verhalten der Farbstoffe *V* und *VI* wird wohl durch die verschieden starke Spannung der Bindungen im Molekül, verursacht durch die Änderung des Substitutionsorts der SO_2 -Gruppe, bewirkt. Der Unterschied zwischen den cyclischen und offenkettigen Farbstoffen folgt aus der stark beschränkten Bewegungsmöglichkeit der Naphthalinkerne bei den Cyclen. Die Möglichkeit der Einnahme einer planaren Stellung und umso mehr die Fixierung dieser Anordnung* beim Farbstoff *V* erhöht die Festigkeit der Wasserstoffbrücke zwischen der Hydroxy- und Azogruppe gegenüber dem offenkettigen Farbstoff *IX*. Deshalb dissoziiert in alkalischem Milieu bloß das Wasserstoffatom der Sulfamidgruppe. Beim Farbstoff *VI* ist umgekehrt zu erwarten, daß die Spannung im Molekül die Festigkeit der Wasserstoffbrücke vermindert. Es kann aber noch eine andere Erklärung bestehen: Durch die erzwungene Änderung der gegenseitigen Lage des N- und S-Atoms der Sulfamidgruppe des nichtplanaren Cyclus *VI* verringert sich die Azidität ihres Wasserstoffatoms. Die eingehendere Untersuchung dieses Verhaltens der Sulfamidgruppe erfordert aber die Arbeit mit weiteren Verbindungen, bei denen es möglich ist diese Gruppe ohne den störenden Einfluß der Hydroxy- und Azogruppe zu studieren.

Der Ersatz des Wasserstoffatoms der Sulfamidgruppe durch Methyl führt bei den cyclischen und offenkettigen Farbstoffen zu einer erheblichen Minderung der Azidität des Wasserstoffatoms der Hydroxylgruppe. Die Erklärung dürfte wohl in der durch den voluminösen Substituenten in *peri*-Stellung zur Hydroxylgruppe hervorgerufenen sterischen Behinderung⁴ zu suchen sein. Um definitive Schlußfolgerungen ziehen zu können, besitzen wir bisher nicht genug experimentelles Material.

Mit der möglichen Dissoziation des Wasserstoffatoms der Hydroxylgruppe hängen auch die Adsorptionseigenschaften dieser Substanzen an Zellulose zusammen. Der Farbstoff *VI* besitzt nämlich eine deutlich größere Affinität gegenüber Zellulose als der isomere Farbstoff *V*, und dies sogar obwohl sein Molekül offensichtlich nicht planar ist.

* Die Beweglichkeit der Naphthalinkerne ist aber beim Farbstoff *V* nicht vollständig unterbunden, denn dieser Farbstoff läßt sich methylieren (Produkt *VII*), wodurch es zur Beeinträchtigung der Planarität kommen muß.

Die experimentellen Analysen wurden von den Frauen J. Jičínská, V. Kudýnová und Z. Marešová und Herrn Z. Netušil in der analytisch-physikalischen Abteilung unseres Instituts unter der Leitung von Dipl.-Ing. L. Synek durchgeführt.

LITERATUR

1. Vrba Z., Podstata J., Allan Z. J.: diese Zeitschrift 36, 3053 (1971).
2. Jarkovský J., Allan Z. J.: Angew. Chem. 75, 979 (1963).
3. Müller J. B., Blaughey L., Fiertz-David H. E.: Helv. Chim. Acta 35, 2579 (1952).
4. Brown H. C., Kauner D.: J. Am. Chem. Soc. 75, 3865 (1953).

Übersetzt von M. Wichsová.