

ANALYSE
 VON FARBSTOFFEN UND VON BEI DER FARBSTOFFERZEUGUNG
 ANFALLENDEN ZWISCHENPRODUKTEN XVII.*

PHOTOMETRISCHE BESTIMMUNG
 AROMATISCHER PRIMÄRER AMINE

A.SPĚVÁK, Z.SÁGNER und M.MATRKA

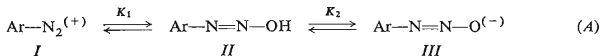
Forschungsinstitut für organische Synthesen, Pardubice - Rybitví

Eingegangen am 8. Oktober 1971

In der Reihe der primären aromatischen Amine wurde die auf deren N-Nitrosierung (Diazotierung) und der nachfolgenden Diazokupplung beruhende photometrische Methode untersucht. Es wurde die Abhängigkeit der bei dem zu analysierenden Amin auftretenden Struktur und die verwendeten Diazokupplungskomponenten sowie der Einfluß des Mediums auf den quantitativen Verlauf der Diazokupplungsreaktion überprüft. Neu werden als geeignete Komponenten Resorcin und 3-Aminophenol empfohlen.

Zu den empfohlenen Bestimmungsverfahren für kleine, ggf. sehr kleine Mengen primärer aromatischer Amine gehört die auf der Bildung und Bestimmung farbiger Azoverbindungen beruhende photometrische Methode, die sich verhältnismäßig bald als allgemein verwendbar einzuführen begann und mit der Zeit verschiedenartige Verbesserungen und Modifizierungen erfuhr¹⁻³. Das größte Interesse erregte die Frage der Wahl der Kupplungskomponenten und der Auffindung von Reaktionsbedingungen, bei denen die Diazotierung und Diazokupplung schnell und quantitativ verlaufen. Beide Erfordernisse sind von der Struktur des zu bestimmenden Amins abhängig.

Arendiazoniumsalze unterliegen azidobasischen Gleichgewichten, die ihre bei der Diazokupplung in Erscheinung tretende Reaktivität und Beständigkeit beeinflussen. Diese azidobasischen Gleichgewichte werden durch das Reaktionsschema (A) ausgedrückt⁴. Bei den Arendiazo-



niumsalsen ist als einzige elektrophile Reaktionskomponente das Aryldiazoniumkation *I* anzusehen. Das Aryldiazotatanion *III* ist vom Gesichtspunkt der Diazokupplungsreaktion aus gesehen inaktiv⁵. Die Existenz der Form *II* ist als hypothetisch zu werten⁶ und es muß folglich bei einem solchen pH-Wert gearbeitet werden, bei dem das Kation *I* überwiegt. Außerdem verlaufen die Zersetzungsreaktionen der Diazotierungsprodukte im pH-Bereich, der der Bildung des vorausgesetzten Aryldiazohydroxids *II* entspricht⁷. Den azidobasischen Gleichgewichten unterliegen auch die Diazokupplungskomponenten, u.zw. sowohl Phenole als auch aromatische

* XVI. Mitteilung; diese Zeitschrift 37, 2397 (1972).

Amine. Als reaktivste Form bei der Diazokupplung erweist sich bei den phenolischen Verbindungen das Phenolatanion, bei den aromatischen Aminen ihre nichtprotonierte Form. Bei der Bestimmung muß der pH-Optimalwert mit Berücksichtigung dieser Tatsache gewählt werden. Die bisherigen Arbeiten, die auf die analytische Verwertung dieser Reaktionen zur Bestimmung aromatischer primärer Amine gerichtet waren, gingen von den empirischen Ergebnissen aus und besaßen keine Allgemeingültigkeit.

In früheren Arbeiten wurden von uns der Reaktionsmechanismus und die Kinetik der Diazotierung primärer aromatischer Amine⁸⁻¹⁰, die Reaktivität der Aryldiazoniumionen¹¹ sowie ihre Zersetzungsreaktionen¹² untersucht und die gewonnenen Erfahrungen wurden in dieser Arbeit für analytische Zwecke verwertet. Für die wenig reaktiven Aryldiazoniumsalze wurden von uns zwei, für diesen Zweck noch nicht verwendeten Diazokupplungskomponenten, Resorcin und 3-Aminophenol, herangezogen.

EXPERIMENTELLER TEIL

Chemikalien und Apparate. Die verwendeten Chemikalien und Azokupplungskomponenten waren analysen- und chemisch reine Präparate, einige aromatische Amine wurden zwecks Erlangung chromatographischer Reinheit aus Äthanol umkristallisiert. Es gelangten Britton-Robinsonsche Pufferlösungen mit einer Ionenstärke I 0,5 zur Anwendung¹³. Zur Herstellung der Aryldiazoniumsalzlösungen diente 0,1M-NaNO₂. Die Diazokupplungskomponenten kamen in Form von $1 \cdot 10^{-2}$ M wäßrigen Lösungen zur Anwendung, ausgenommen N-Äthyl-1-naphthylamin, das in Äthanol löslich ist. Die pH-Messung wurde mit Hilfe des Apparates „Precision-pH-Meter OP 205“ (Radelkis, Budapest) mit kombinierter Glaselektrode EA 120 UX (Metrom AG, Herisau) durchgeführt. Die spektrophotometrischen Messungen wurden mittels des Apparates „Extinctometer“, System Jurány-Kovacs (Metrimplex, Budapest) vorgenommen.

Diazotierung der zu analysierenden Amine. $5 \cdot 10^{-4}$ mol Amin wurden unter Zugabe von 2 ml 1,0M-HCl in 10 ml Wasser gelöst und nach dem Abkühlen auf 1°C mittels 5 ml 0,1M-NaNO₂ diazotiert. Nach 25 Minuten — bei den elektronegativ substituierten Aminen nach 10 Minuten — wo der Überschuß an salpetriger Säure am Jodstärkepapier ganz geringfügig in Erscheinung tritt, wurde die Lösung mit Eiswasser auf ein Volumen von 50 ml aufgefüllt und im Dunkeln aufbewahrt. Aus ihr wurde durch Verdünnen eine Lösung mit der Konzentration von $1 \cdot 10^{-3}$ M gewonnen. Bei den elektronegativ substituierten Aminen wurde die Konzentration der verwendeten Chlorwasserstoffsäure erhöht, beispielsweise beim 3-Nitranilin durch 4 ml 1,0M-HCl, beim 4-Nitranilin sogar mittels 6 ml 1,0M-HCl. Wenn das Amin in Form des Salzes vorlag, konnte von der entsprechenden Chlorwasserstoffsäuremenge weniger verwendet werden. In einigen Fällen mußte das Amin bei erhöhter Temperatur gelöst werden. Die so hergestellten Lösungen aromatischer Diazoverbindungen wurden im Eisbad unter Ausschluß von Licht aufbewahrt.

Diazokupplung von Aryldiazoniumsalzen. Das Gemisch von 1 ml Lösung der entsprechenden Kupplungskomponente, 10 ml Britton-Robinsonsche Pufferlösung und 1 ml der hergestellten Aryldiazoniumsalzlösung ($1 \cdot 10^{-3}$ M) wurde mit derselben Pufferlösung auf ein Volumen von 25 ml aufgefüllt, worauf die Absorptionsspektren bei 20°C gemessen wurden. Bei der Wellenlänge λ_{\max} wurde die Gültigkeit des Lambert-Beerschen Gesetzes für den erforderlichen Konzentrationsbereich überprüft. In allen Fällen wurde die Absorbanzabhängigkeit von der Zeit untersucht. Bei Verwendung von N-Äthyl-1-naphthylamin als Kupplungskomponente mußte zwecks Vermeidung des Ausscheidens der Kupplungskomponente und des entstehenden Azofarbstoffs in 40%igem Äthanol gearbeitet werden.

Chromatographischer Nachweis der Diazokupplungsprodukte. Der chromatographische Nachweis der bei der Kupplung von Benzoldiazoniumchlorid mit Resorcin, ggf. mit 3-Aminophenol, anfallenden Produkte wurde auf Dünnschichtsilicagel (Silufol UV 254, Kavalier) durchgeführt. Die Kupplungsreaktionen wurden bei beiden verwendeten Komponenten in Pufferlösungen vom pH-Wert 4,7 und 10 vorgenommen. Die entstandenen Azoverbindungen wurden durch Extraktion mit Chloroform aus der mit 2N-H₂SO₄ angesäuerten Lösung unter Verwendung von Kongorot getrennt. Der Extrakt wurde unter vermindertem Druck verdampft und der Abdampfückstand in 1 ml Aceton gelöst. Von dieser Lösung wurden auf Dünnschichtsilicagel 5 µl aufgetragen, worauf unter Verwendung des Systems Hexan-Aceton (2 : 1) chromatographiert wurde. Nach Isolierung und Extraktion der einzelnen Flecke wurden die Absorptionsspektren gemessen. Bei der Diazokupplung mit 3-Aminophenol wurden der Reaktionslösung ca. 0,5 g NaHCO₃ zugesetzt und erst nach dieser pH-Einstellung wurde der Azofarbstoff in Chloroform aufgenommen. Zur Entwicklung des Chromatogramms diente ein Hexanacetongemisch (30 : 17).

ERGEBNISSE UND DISKUSSION

Die quantitative Umwandlung des primären aromatischen Amins ist vom Charakter des Substituenten in seinem Molekül abhängig. Die Aminazotierung verläuft mit einem elektronegativen Substituenten sehr schnell, im umgekehrten Fall sehr langsam. Es zeigte sich, daß die vor der Diazotierung durchgeführte Zugabe von Kalium-

TABELLE I

Optimalbedingungen bei der Anilinbestimmung unter Verwendung verschiedener Diazokupplungskomponenten

Komponente	pH	λ_{\max} , nm	Maßstab min
Resorcin	7–10	460 ^a	5
2,6-Resorcylsäure	9–10	450 ^a	5
	11–12	460 ^b	5
3,5-Resorcylsäure	7–10	460 ^b	20
Resorcyl-4,6-disulfonsäure	8–12	440 ^a	10
Phloroglucin	9–12	470 ^b	5
3-Aminophenol	6–9	450 ^a	5
	10–12	460 ^a	5
1-Phenyl-3-methyl-4-sulfonsäure	5–12	430 ^a	5
N-Äthyl-1-naphthylamin	2–3	530 ^{b,c}	20
	4–12	490 ^{b,c}	10
2-Naphthol-6-sulfonsäure	8–11	490 ^a	10
2-Naphthol-3,6-disulfonsäure	7–12	490 ^b	15
2,3-Dihydroxynaphthalin-3,6-disulfonsäure	10–12	490 ^b	5
	7–10	470 ^a	20

Absorbanz ^a nach 2 Stunden nicht verändert, ^b sinkt mäßig mit der Zeit, es ist angezeigt, nach konstanten Zeitintervallen zu messen, ^c in 40%igem Äthanol gemessen.

bromid, das zufolge der Bildung von Nitrosylbromid die Reaktion markant beschleunigt, angezeigt ist¹⁴. Im Hinblick auf die verhältnismäßig hohe Reaktivität des Nitrosylchlorids, das im Chlorwasserstoffsäuremedium als das N-nitrosierende elektrophile Reagens anzusehen ist¹⁵, zeigt sich für den genügend schnellen und quantitativen Diazotierungsverlauf 3 bis 6M-HCl als das geeignetste Medium.

Zweck Vermeidung einer nachträglichen Entfernung der überschüssigen salpetrigen Säure aus der Reaktionslösung bemühten wir uns, in allen Fällen der Diazotierung mit einer der Einwage des zu analysierenden Amins äquivalenten Natriumnitritmenge zu arbeiten. Die freie salpetrige Säure könnte im sauren Medium in einigen Fällen auch als N-Nitrosierungsmittel, ggf. als Oxydationsmittel wirken, so daß die Nitrosierungs- und Oxydationsprodukte durch ihre Farbigkeit Störungen verursachen könnten.

TABELLE II

Optimale Bedingungen bei der Bestimmung einiger monosubstituierter Aniline unter Verwendung verschiedener Diazokupplungskomponenten

Komponente	pH	λ_{\max} , nm ^a	Messen nach min
4-Toluidin			
Resorcin	7–10	460	5
Resorcin-4,6-disulfonsäure	8–12	445	10
2,6-Resorcylsäure	9–11	450	20
3,5-Resorcylsäure	8–10	460 ^b	25
N,N-Dimethyl-4-phenyldiamin			
Resorcin	9–11	490	30
Sulfanilsäure			
Resorcin	7–10	455	5
2,6-Resorcylsäure	5–10	450	20
	11–12	460	10
4-Chloranilin			
Resorcin	7–10	450	5
Resorcin-4,6-disulfonsäure	9–12	440	5
2,6-Resorcylsäure	9–11	440	15
4-Nitranilin			
Resorcin	6–10	470	5
3,5-Resorcylsäure	4–6	470	5
	7–11	470 ^b	10

^aNach 2 Stunden ist die Absorbanz unverändert, ^bmit der Zeit sinkt die Absorbanz mäßig, es ist angezeigt, nach konstantem Zeitintervall zu messen.

Die Reaktivität des Aryldiazoniumions ist vom Charakter des Substituenten im aromatischen Kern abhängig. Für *para*- und *meta*-substituierte Benzoldiazoniumionen wurden von uns zu ihrem quantitativen Ausdruck die sog. Oxydationsgrenzpotentiale herangezogen¹¹. Vom elektropositiven Substituenten wird die positive Ladung am Stickstoff vermindert, vom elektronegativen erhöht, wodurch die Reaktivität des Benzoldiazoniumions im ersten Fall vermindert, im zweiten Fall erhöht wird. Dies hängt auch im gewissen Maß mit der Vorstellung zusammen, daß bei der Diazokupplung das Aryldiazoniumkation im Sinn der Strukturformel mit der positiven Ladung am äußersten Stickstoffatom der Diazogruppe reagiert¹⁶.

Ausgeprägte Reaktivitätssenkung des Aryldiazoniumions erfolgt bei Einführung elektropositiver Substituenten vom Typ —OH, —NH₂ und —N(R)₂ in die *para*-, ggf. in die *ortho*-Stellung. Es bilden sich sog. Chinondiazidformen, die vom Gesichtspunkt der Azokupplungsreaktion aus gesehen als nichtausgeprägte elektrophile Reagentien zu betrachten sind¹⁷. Aus diesem Grund mußten für diese Verbindungen möglichst reaktive Diazokupplungskomponenten (Resorcin und Aminophenol) zur Anwendung gelangen.

Unter den verwendeten Azokupplungsbedingungen entstanden bei verhältnismäßig kleinem Überschuß der Kupplungskomponente (Resorcin) zwei Azoverbindungen. Ihre Gegenwart war von der verwendeten Hydroxoniumionenkonzentration bei der Kupplungsreaktion unabhängig. Dies ging daraus hervor, daß die Diazokupplung bei pH-Werten von 5,7 und 10 durchgeführt wurde und das Verhältnis der entstandenen Azoverbindungen in allen Fällen erhalten blieb. Nach der Isolierung der einzelnen Verbindungen wurde festgestellt, daß das Maximum ihrer Spektralabsorption identisch ist und sich im sehr engen Bereich um 400 nm bewegt. Die Azokupplung des Resorcins mit Benzoldiazoniumchlorid verläuft im pH-Bereich von 8–11 augenblicklich. Die entstandene Azoverbindung ist in der gemessenen Lösung beständig und gibt in ziemlich weiten Zeitgrenzen unveränderliche Absorptionswerte bei λ_{\max} 460 nm (Abb. 1a). Im sauren Bereich (pH 5–6) verläuft die Kupplung mit Resorcin langsamer. Die entstehenden Azoverbindungen sind auch in diesem Medium genügend beständig und die erreichten Ergebnisse entsprechen den Bedingungen für die analytischen Methoden (λ_{\max} 430 nm). Die beim pH > 11 durchgeführten Kupplungen gehen zwar schneller vor sich, die Absorbanz der gewonnenen Lösungen bei λ_{\max} 470 nm erreicht jedoch selbst nach mehreren Stunden keine konstanten Werte.

Ähnliche Ergebnisse der Anilinbestimmung wurden bei der Kupplung mit einigen Resorcinderivaten erreicht (z.B. Resorcin-4,6-disulfonsäure, pH 9–12, λ_{\max} 440 nm und 2,6-Resorcylsäure, pH 9–12, λ_{\max} 455 nm). Als für die Kupplung ungeeignet erwies sich beispielsweise 3,5-Resorcylsäure, da die entstandene Azoverbindung in der Lösung unbeständig war.

Für die Anilinbestimmung bewährte sich auch 3-Aminophenol (pH 6–12, λ_{\max} 450 nm für pH 6–9 und λ_{\max} 460 nm für pH 10–12, bzw. einige Derivate der Naphthalinreihe wie beispielsweise 2-Naphthol-6-sulfonsäure (pH 9–10, λ_{\max} 490 nm), 2-Naphthol-3,6-disulfonsäure (pH 8–10, λ_{\max} 490 nm) und N-Äthyl-1-naphthylamin (in 40%igem Äthanol für pH 4–10 und λ_{\max} 490 nm). Als weniger geeignet erwiesen sich die 2,3-Dihydroxynaphthalin-3,6-disulfonsäure,

wo bereits nach Verstreichen von 30 Minuten ausgeprägte Absorbanzverminderung (Aggregation des Azofarbstoffs) erfolgte. Als vollkommen ungeeignet erwiesen sich 1,8-Dihydroxynaphthalin-3,6-disulfonsäure, 2-Amino-5-naphthol-7-sulfonsäure und 1-Amino-8-naphthylamin-3,6-disulfonsäure. Die entstehenden Azoverbindungen sind unbeständig und wenig farbig.

Bei der Reaktivitätssenkung des entstehenden Aryldiazoniumions durch Einführung eines elektropositiven Substituenten in die *para*- oder *ortho*-Stellung (z.B. —OH, —NH₂, —N(R)₂ u.ä.) ist die Situation eine andere. Als Beispiel wurde von uns N,N-Dimethyl-4-phenyldiamin gewählt, das nach der Diazotierung in seine Chinondiazidform übergeht. In Abb. 1b ist auch die Abhängigkeit der Absorbanz

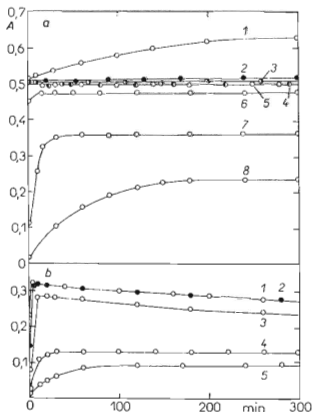


ABB. 1

pH-Einfluß auf den Absorbanz-Zeitverlauf der entstehenden Azoverbindung

a Diazokupplung des Benzoldiazoniumchlorids mit Resorcin, b Diazokupplung des N,N-Dimethyl-4-aminobenzoldiazoniumchlorids mit 3-Aminophenol a pH: 1 12,0, 2 11,0, 3 10,0, 4 9,0, 5 8,0, 6 7,0, 7 6,0, 8 5,0. λ (nm): 1, 2 470, 3—6 460, 7, 8 430. λ (nm) 1—5 480.

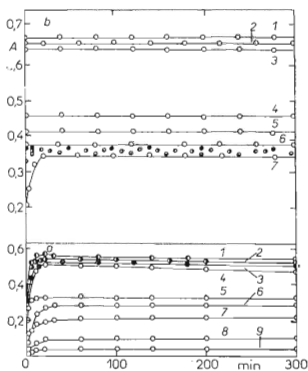


ABB. 2

pH-Einfluß auf den Absorbanz-Zeitverlauf der entstehenden Azoverbindung

a Diazokupplung des 4-Nitro-2-hydroxybenzoldiazoniumchlorids mit 1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazolon-4'-sulfonsäure. b Diazokupplung des 4-Nitrobenzoldiazoniumchlorids mit 1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazolon-4'-sulfonsäure a pH: 1 9,0, 2 8,0, 3 7,0, 4 10,0, 5 11,0, 6 6,0, 7 12,0, 8 5,0, 9 4,0, λ (nm): 1—6 480, 7 470, 8, 9 460; b pH: 1 10,0, 2 11,0, 3 9,0, 4 12,0, 5 8,0, 6 7,0, 7 2,0; ● 6,0, ○ 5,0, ● 4,0, ○ 3,0. λ (nm): 1—4 480, 5 470, 6, 7 420; ○ ● ● ○ 420.

von der Zeit bei verschiedenem pH-Wert des verwendeten Reaktionsmediums bei der Kupplung des diazotierten N,N-Dimethyl-4-phenylendiamins mit 3-Aminophenol ausgedrückt.

Wie aus den Ergebnissen hervorgeht, ist beim pH-Wert 8 und 9, wo in der entstehenden Azoverbindung die Hydroxylgruppe noch nicht in der Anionenform zugegen ist, der Farbstoff beständig und durch einen verhältnismäßig niedrigen Absorbanzwert charakterisiert, demzufolge die Konzentration des zu analysierenden Amins erhöht werden mußte. Bei pH-Werten von 10–12 wird zwar eine wesentliche Absorbanzerhöhung erzielt, die entstehende Azoverbindung ist jedoch in diesem Medium sehr unbeständig. Falls sich im Molekül eines ähnlichen Amins noch ein weiterer elektronegativer Substituent befindet, ist die Situation in der Regel besser. So konnte beispielsweise bei der Bestimmung des technologisch bedeutsamen 2-Hydroxy-4-nitranilins die 1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazolon-4'-sulfonsäure zur Diazokupplung herangezogen werden (Abb. 2a). Die Diazokupplungsgeschwindigkeit ist genügend groß und die besten Ergebnisse wurden im pH-Bereich von 7–10 erreicht, wo die höchsten Absorbanzwerte gewonnen wurden. Gut bewährte sich auch Resorcin, u.zw. namentlich für den pH-Bereich von 9–12.

Mit Rücksicht auf die erhöhte Reaktivität des Aryldiazoniumions in Gegenwart eines elektronegativ wirkenden Substituenten, beispielsweise des 4-Nitranilins oder der Sulfanilsäure, ist die Wahl der Kupplungskomponente einfach. Bei der Sulfanilsäure bewährten sich in dieser Arbeit sämtliche Diazokupplungskomponenten mit Ausnahme der 3,5-Resorcylsäure, 1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazolon-4'-sulfonsäure und 1,8-Dihydroxynaphthalin-3,6-disulfonsäure.

Bei der Bestimmung des 4-Nitrobenzoldiazoniumchlorids kann die Diazokupplungsreaktion im verhältnismäßig weiten pH-Bereich, beispielsweise bei Verwendung der 1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazolon-4'-sulfonsäure, im pH-Bereich von 2–12 (Abb. 2b) durchgeführt werden. Als ungeeignet erwiesen sich 1,8-Dihydroxynaphthalin-3,6-disulfonsäure, 2-Amino-5-naphthol-7-sulfonsäure und 2-Naphthol-3,6-disulfonsäure. Neben dem Entstehen von verhältnismäßig wenig beständigen Azoverbindungen ist wahrscheinlich die Hauptursache des unerwünschten Verhaltens dieser Komponenten in der Tatsache zu erblicken, daß der optimale Verlauf ihrer Diazokupplungsreaktion bei einer solchen Hydroxoniumionenkonzentration erfolgt, bei der das 4-Nitrobenzoldiazoniumkation durch den Übergang in das inaktive 4-Nitrobenzoldiacetat bedroht wird, ggf. Zersetzungsreaktionen, welche in diesem Medium im Mindestmaß verlaufen, unterliegt^{4,5}.

Bei den zu analysierenden aromatischen, stark elektronegativ substituierten Anionen geht das Aryldiazoniumkation bereits im schwach alkalischen Bereich (pH 7–10), bei den übrigen und weiter bei den elektropositiv substituierten Aminen im mittel- und starkalkalischen Bereich (pH 11–13) in das Aryldiazotatanion über.

In den Tabellen I–IV sind die analytisch verwendbaren Beispiele für die Bestimmung einiger Anilinderivate unter Verwendung verschiedener Kupplungskomponenten angeführt.

In Tabelle I dient eine größere Menge von Diazokupplungsmitteln zur Anilinbestimmung. Wie aus den Ergebnissen ersichtlich ist, entspricht die Mehrzahl dieser Komponenten den Anforderungen. In Tabelle II ist die Bestimmung einiger Anilinderivate angeführt. Als Kupplungskomponenten dienen Resorcin und einige seiner Derivate. Der durch die Reaktion entstehende Azofarbstoff ist durchwegs genügend beständig, so daß sich die gemessene Absorbanz noch nach

TABELLE III

Optimalbedingungen bei der Bestimmung einiger monosubstituierter Aniline unter Verwendung von 1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazolon-4'-sulfonsäure als Diazokupplungskomponente

Amin	pH	λ_{\max} , nm ^a	Messung nach min
4-Toluidin	5	430	15
	6–12	430	5
2-Toluidin	6–10	425	10
4-Chloranilin	6–11	435	5
4-Bromanilin	8–12	435 ^b	5
Sulfanilsäure	6–12	435	5
4-Nitranilin	6–9	450	5
3-Nitranilin	6–8	440	5
1-Naphthylamin	8–12	450	5
2-Naphthylamin	9–12	455	5

Absorbanz ^anach 3 Stunden unverändert, ^bsinkt mit der Zeit mäßig, es ist angezeigt, nach konstanten Zeitintervallen zu messen.

TABELLE IV

Optimalbedingungen bei der Bestimmung einiger substituierter 2-Aminophenole unter Verwendung von Resorcin und 2-Aminophenol als Diazokupplungskomponenten

Substituent	Komponente	pH	λ_{\max} , nm ^a	Messung nach min
4-NO ₂	Resorcin	8–12	510	20
	3-Aminophenol	9–12	490	20
5-NO ₂	Resorcin	9–12	570	15
	3-Aminophenol	9–11	530	20
4,6-(NO ₂) ₂	Resorcin	7–12	540	10
	3-Aminophenol	7–12	510	15
6-NO ₂ -4-SO ₃ H	Resorcin	8–10	510 ^b	20
	3-Aminophenol	7	500 ^b	20
	3-Aminophenol	8–12	510	15
	Resorcin	11–12	510	5

^aNach 2 Stunden Absorbanz unverändert, ^bsinkt mit der Zeit mäßig, es ist angezeigt, nach konstantem Zeitintervall zu messen.

zwei Stunden nicht ändert. Die Bestimmung einiger monosubstituierter Anilinderivate unter Verwendung derselben Kupplungskomponente, der 1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazolon-4'-sulfonsäure, wird in Tabelle III angeführt. Wie aus den Ergebnissen ersichtlich ist, ist diese Kupplungskomponente allgemein verwendbar und gibt im weiten pH-Bereich in verhältnismäßig kurzer Zeit eine analytisch brauchbare Färbung der entstandenen Azoverbindung. Ein teilweiser Nachteil beruht auf der verhältnismäßig niedrigen Wellenlänge der Absorptionsmaxima. In Tabelle IV sind die bei der Bestimmung der di- und tri-substituierten Anilinderivate herrschenden Bedingungen mit den Kupplungskomponenten, Resorcin und 3-Aminophenol, angeführt. Diese hochreaktiven Komponenten wurden deshalb herangezogen, weil sie die zu bestimmenden Amine trotz Gegenwart elektronegativ wirkender Nitrogruppe in der *ortho*-Stellung zur Aminogruppe eine Hydroxylgruppe aufweisen und nach der Diazotierung eine Chinondiazidstruktur bilden, eine Beobachtung, in der die Ursache ihrer verminderten Reaktivität bei der Kupplungsreaktion zu erblicken ist. Wiewohl in den angeführten Fällen analytisch verwendbare Ergebnisse erzielt wurden, ist trotzdem offensichtlich, daß die Beständigkeit der entstehenden Färbung bereits geringer ist und auch die erforderliche Reaktionsdauer sich meist um 20 Minuten bewegt.

Wie aus dem Angeführten hervorgeht, ist als wichtiger Faktor die Beständigkeit des entstehenden Azofarbstoffs im gegebenen Medium anzusehen, und zwar nicht nur die chemische Beständigkeit, sondern auch die physikalische, also die Widerstandsfähigkeit gegen die Bildung verschiedener Aggregate in der Lösung¹⁸.

Abschließend sprechen wir Frau E. Rambousková und Frau I. Buryšková aus der organisch-technologischen Abteilung unseres Instituts für die technische Mitarbeit sowie Dr. V. Chmátal aus unserem Laboratorium für die verschiedenen Bemerkungen und die anregende Diskussion unseren Dank aus.

LITERATUR

1. Connors K. A.: Am. J. Pharm. Educ. 29, 29 (1965).
2. Jureček M.: *Organická analýza*, S. 525. Herausgegeben von Čsl. společnost chemická, Prague 1950.
3. Večeřa M., Gasparič J.: *Důkaz a identifikace organických látek*, S. 276. Herausgegeben von SNTL, Prag 1963.
4. Zollinger H., Witwer C.: Helv. Chim. Acta 35, 1209 (1952).
5. Zollinger H.: *Chemie der Azofarbstoffe*, S. 242. Birkhäuser, Basel und Stuttgart 1958.
6. Poraj-Košic B. A.: Tetrahedron 11, 30 (1960).
7. Matrka M., Ságner Z., Chmátal V., Zvěřina V.: Chem. průmysl 19, 106 (1969).
8. Štěrba V., Ságner Z., Matrka M.: diese Zeitschrift 30, 3333 (1965).
9. Matrka M., Ságner Z., Chmátal V., Zvěřina V.: Chem. průmysl 20, 375 (1970).
10. Kroupa J., Matrka M.: diese Zeitschrift 35, 2187 (1970).
11. Matrka M., Ságner Z., Chmátal V., Štěrba V.: diese Zeitschrift 32, 2532 (1967).
12. Matrka M., Ságner Z., Chmátal V., Štěrba V.: diese Zeitschrift 32, 1462 (1967).
13. Schwabe K.: *Fortschritte der pH-Meßtechnik*, S. 242. Verlag Technik, Berlin 1958.
14. Ueno S., Suzuki T.: J. Soc. Chem. Ind. Japan, Suppl. 36, 615 (1933).
15. Schmid H.: Chem. Ztg. 86, 809 (1962).
16. Alexander E. R.: *Základy iontových organických reakcí* (Übersetzung aus dem Englischen), S. 260. Herausgegeben von Nakladatelství ČSAV, Prag 1956.
17. Kazicyna L. A., Kikot B. C., Ipatěva A. V.: Uspechi Chim. 35, 5 (1966).
18. Coates E.: J. Soc. Dyers Colourists 85, 355 (1969).

Übersetzt von K. Grundfest.