

BESTIMMUNG DES TYPUS DER PASSIVEN NAPHTHALINISCHEN KUPPLUNGSKOMPONENTEN IN AZOFARBSTOFFEN*

J. GASPARIČ** und A. ČEE

*Forschungsinstitut für organische Synthesen,
532 18 Pardubice - Rybitví*

Eingegangen am 2. Oktober 1973

Es wurde eine Methode zur Unterscheidung sulfonierter, passiver naphthalinischer Kupplungskomponenten in wasserlöslichen Azofarbstoffen ausgearbeitet. Durch Reduktion des Azofarbstoffs mit Zinkpulver in 50%iger Essigsäure wird die entstandene Aminonaphthol-, bzw. Diaminonaphthalinsulfosäure mit Eisen(III)-chlorid zur entsprechenden 1,2-Naphthochinonsulfosäure oxydiert. Diese gibt durch Reaktion mit 2,4-Dinitrophenylhydrazin die entsprechenden 2,4-Dinitrophenylhydrazone, bzw. die tautomeren 2,4-Dinitrophenylhydroxyazofarbstoffe, die im System Propanol-Wasser (2 : 1) chromatographisch unterschieden werden können. Die Reaktion des 2,4-Dinitrophenylhydrazins mit 1,2-Naphthochinonsulfosäuren verläuft im Fall einer Sulfogruppe in der 3-Stellung mit der Oxogruppe in der 1-Stellung und bei den Sulfogruppen in anderen Stellungen mit der Oxogruppe in der 2-Stellung.

Als passive Kupplungskomponenten*** für wasserlösliche Azofarbstoffe dienen häufig die von 1- oder 2-Naphthol und 1- oder 2-Naphthylamin, ggf. ihren Derivaten mit weiteren Substituenten abgeleiteten Sulfosäuren. Die gewonnenen Azofarbstoffe haben dann die Azogruppe meistens in der *o*-Stellung zur OH oder NH₂-Gruppe. Bei dem herkömmlichen Verfahren zur Konstitutionsanalyse der Azofarbstoffe, d. i. bei der Reduktionsspaltung und Papierchromatographie der anfallenden Reduktionsprodukte gehen die Substanzen in die entsprechenden 1,2-, bzw. 2,1-Aminonaphthol-, ggf. Diaminonaphthalinsulfosäuren über. Einige dieser Säuren können direkt mit Hilfe der Papierchromatographie identifiziert werden¹, bei der Mehrzahl erfolgt jedoch im Verlauf des chromatographischen Prozesses Oxydation. Die älteren Identifizierungsmethoden dieser Produkte der Farbstoffreduktion erforderten in der Mehrzahl deren Isolierung. Es wurden Farbreaktionen mit verschiedenen Reagentien nach Eintragen der Komponentenlösung auf Filtrierpapier²⁻⁶ oder die Überführung in entsprechende Derivate^{3,7} herangezogen. Neuerdings wurde für die Identifizierung einiger Aminonaphtholsulfosäuren die Chromatographie nach der Reaktion mit 4-Aminoantipyrin (1-Phenyl-2,3-dimethyl-4-amino-5-pyrazolon) und einem Oxydationsmittel vorgeschlagen⁸.

* LXXXII. Mitteilung in der Reihe Identifizierung organischer Verbindungen. LXXXI. Mitteilung: J. Chromatog. 88, 364 (1974).

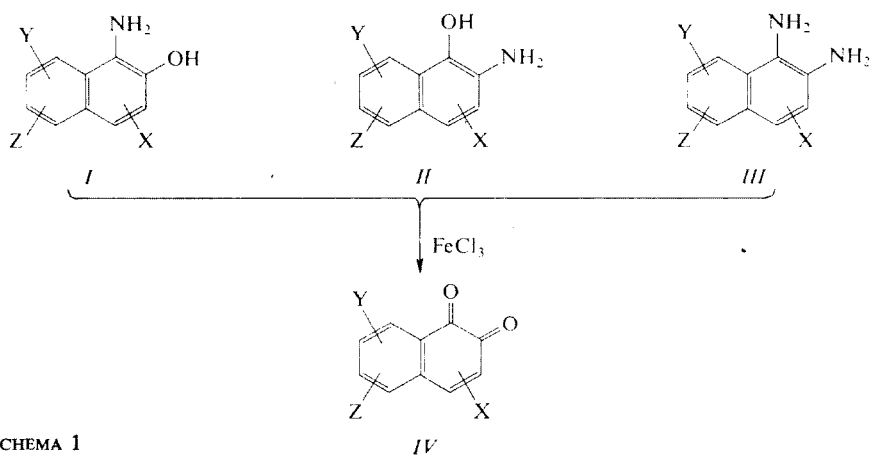
** Jetzige Adresse: Pharmazeutische Fakultät, Karls-Universität, 500 27 Hradec Králové.

*** In dieser Arbeit gelangen die in der Farbstofftechnologie üblichen Termini „aktive Kupplungskomponente“ für das entsprechende Diazoniumsalz und „passive Kupplungskomponente“ für die mit dem Diazoniumsalz bei der Diazokupplung reagierende Verbindung zur Anwendung.

In der vorliegenden Arbeit wurde zur Identifizierung der passiven Naphthalin-Kupplungskomponenten in Azofarbstoffen von uns ein analoges Verfahren ausgearbeitet, das von uns bei den Dispersionsazofarbstoffen für ähnliche instabile Benzolderivate vorgeschlagen wurde⁹. Es umfaßt nachstehende Reaktionsfolge: a) Reduktionsspaltung des ursprünglichen Azofarbstoffs, b) Oxydation der entstehenden 1,2-, bzw. 2,1-Aminonaphthol- oder Diaminonaphthalinsulfosäuren zum entsprechenden 1,2-Naphthochinonderivat, c) Reaktion der 1,2-Naphthochinonderivate mit 2,4-Dinitrophenylhydrazin und d) Identifizierung der entstandenen Hydrazone oder Hydroxyazofarbstoffe mittels Papierchromatographie. Für die Reaktionen a–c diente einerseits unsere, aus der vorhergehenden Arbeit⁹ andererseits aus den Literaturangaben gewonnenen Erfahrungen.

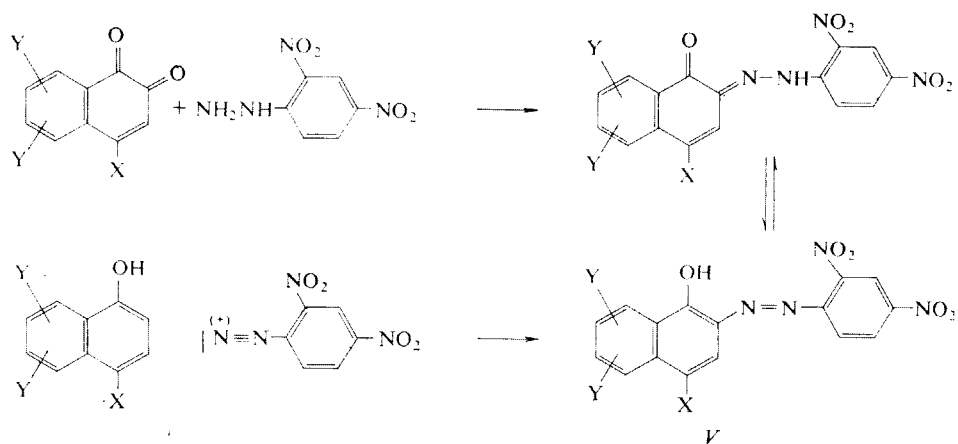
Für die Reduktion des ursprünglichen Azofarbstoffs erwies sich Zinkpulver in 50% iger Essigsäure als geeignet. In ihr waren sämtliche überprüften Farbstoffe genügend löslich und die Reduktion verlief schnell, häufig bereits durch Schütteln bei Normaltemperatur, ggf. nach mäßigem Erhitzen. Der Zinkpulverüberschuß wurde durch Abgießen der Flüssigkeit nach dem Absetzen oder durch Filtrieren entfernt. Durch diese Reaktion gingen die Naphthalinkomponenten in Aminonaphthole, ggf. in Diaminonaphthaline vom Typ I–III über (X = H, SO₃H; Y und Z = H, SO₃H, OH, NH₂ u.s.w.)

Die Oxydation der Aminonaphtholsulfosäuren wird meistens mit Salpetersäure (z. B.¹⁰) durchgeführt. Beim 1-Amino-2-naphthol wurde Eisen(III)-chlorid herangezogen¹¹, dessen wir uns auch in dieser Arbeit bedienten. Die Reaktion verläuft augenblicklich und äußert sich im Braunwerden der Lösung. Sämtliche Derivate vom Typ I–III gehen in die Stoffe vom Typ IV über.



SCHEMA 1

Eine eingehendere Aufmerksamkeit erforderte die Untersuchung der Reaktion von 1,2-Naphthochinonsulfoderivaten (IV) mit 2,4-Dinitrophenylhydrazin. Die Reaktion des nichtsubstituierten 1,2-Naphthochinons mit Phenylhydrazin war bereits im verflossenen Jahrhundert bekannt¹² und wurde von einer Reihe von Autoren (z. B.^{10,13}) unter Verwendung verschiedener substituierter Hydrazine untersucht. Wie aus diesen Arbeiten hervorging, erfolgt diese Reaktion in der 2-Stellung des Naphthalinkerns und Phenylhydrazin als solches reagiert in schlechter Ausbeute, da sich dessen Oxydation unter Freiwerden des Elementarstickstoffs einstellt. Demgegenüber reagieren die mit Nitrogruppen substituierten Phenylhydrazine wesentlich besser. Bei den in der 3-Stellung keine Sulfogruppe aufweisenden 1,2-Naphthochinon-sulfosäuren verläuft^{10,14,15} die Reaktion analog wie beim 1,2-Naphthochinon in der 2-Stellung unter Bildung von Substanzen, identisch mit den Azofarbstoffen V, die, wie dies im Schema 2 (X = Y = H, SO₃H) veranschaulicht ist, durch Diazokupplung der entsprechenden 1-Naphtholsulfosäure mit dem entsprechenden Arendiazoniumsalz entstehen.

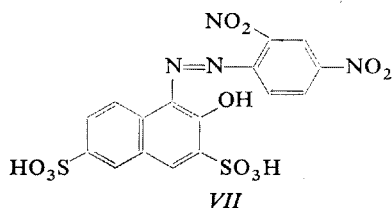
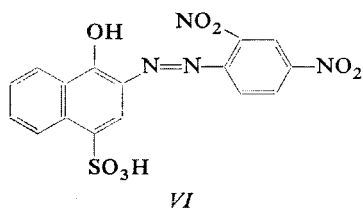


SCHEMA 2

Bei der Reaktion der 1,2-Naphthochinonsulfosäuren mit der Sulfogruppe in der 3-Stellung entsteht ein Produkt, das weniger farbig und mit dem aus der entsprechenden 1-Naphthol-3-sulfosäure und dem Arendiazoniumsalz gewonnenen Azofarbstoff nicht identisch ist, auch wenn es die gleiche Elementarzusammensetzung aufweist¹⁵. Seine Konstitution wurde bisher in der Literatur nicht beschrieben.

In dieser Arbeit wurde das 2,4-Dinitrophenylhydrazin gewählt und zwar wegen seiner Reaktivität und der größeren Farbigkeit der Reaktionsprodukte. Seine Reaktion mit 1,2-Naphthochinon-4-sulfo- und 1,2-Naphthochinon-3,6-disulfosäure verläuft sehr schnell und in guter Ausbeute. Gleichzeitig wurden von uns stets Azofarbstoffe aus dem 2,4-Dinitrobenzoldiazoniumsalz und der entsprechenden

1- und 2-Naphtholsulfosäure hergestellt. Der Vergleich der gewonnenen Produkte wurde mit Hilfe der Papierchromatographie in drei verschiedenen Systemen und mit Hilfe von Absorptionsspektren der reinen Farbstoffe nach Elution aus dem Dünnschichtchromatogramm durchgeführt (Tab. I). Die Reaktion des 2,4-Dinitrophenylhydrazins verlief bei der 1,2-Naphthochinon-4-sulfosäure in der 2-Stellung unter Bildung eines Produktes, das mit dem durch Diazokupplung des 2,4-Dinitrobenzoldiazoniumsalzes mit 1-Naphthol-4-sulfosäure gewonnenen Azofarbstoff *VI* identisch ist, und bei der 1,2-Naphthochinon-3,6-disulfosäure in der 1-Stellung unter Bildung des Produktes *VII*, das mit dem durch Diazokupplung von 2,4-Dinitrobenzoldiazoniumsalz mit 2-Naphthol-3,6-disulfosäure gewonnenen Azofarbstoff identisch ist.



Ähnlich wurde von uns der Reaktionsverlauf und die Identität der Produkte auch bei weiteren 1,2-Naphthochinonsulfosäuren, und zwar der Oxydationsprodukte der ursprünglichen passiven Kupplungskomponenten 13, 14, 21, 22, 36A und 47 (Tab. II) überprüft. Die Stellung der Sulfogruppe entscheidet also darüber, welche Oxogruppe des 1,2-Naphthochinonderivates mit 2,4-Dinitrophenylhydrazin reagiert: Ist die Sulfogruppe in der 3-Stellung, reagiert die Oxogruppe in der 1-Stellung und es entstehen vom 2-Naphthol abgeleitete Azofarbstoffe, während bei den Sulfogruppen in den übrigen Stellungen eine Reaktion mit der Oxogruppe in der 2-Stellung unter Entstehen der von 1-Naphthol abgeleiteten Farbstoffe erfolgt. Durch diese Tatsache wird auch erklärt, warum die Naphthalinkomponenten mit Sulfogruppen in der 3-Stellung weniger farbige Produkte liefern als Komponenten mit der Sulfogruppe in den übrigen Stellungen. Aus der Literatur¹⁶ ist bekannt, daß die vom 1-Naphthol abgeleiteten Farbstoffe farbiger sind als die vom 2-Naphthol abgeleiteten isomeren Farbstoffe.

Die Identifizierung der entstandenen 2,4-Dinitrophenylhydrazone, bzw. der 2,4-Dinitrophenylhydroxyazofarbstoffe wurde von uns mit Hilfe der Papierchromatographie durchgeführt. Da das Reaktionsgemisch neben dem entstandenen Farbstoff einen Überschuß an Reagentien, Salzen und Säuren enthielt, bemühten wir uns, ein geeignetes Lösungsmittel für die extractive Farbstoffisolation zu finden. Als geeignet erwies sich Butanol, in das die entstandenen Azofarbstoffe aus einem sauren

Medium praktisch quantitativ extrahiert werden. Von den mobilen Phasen bewährte sich für den Endvorgang am meisten das System Propanol-Wasser (2 : 1), in dem sich die resultierenden Farbstoffe hauptsächlich nach der Anzahl der Sulfogruppen trennten. Die Gegenwart der übrigen Gruppen (Cl, OH, NH₂) machte sich bei den R_F -Werten nicht geltend. Einen bestimmten Einfluß auf die Beweglichkeitsvergrößerung in diesem System zeigten nur voluminösere Gruppen auf der Aminogruppe, beispielsweise die 2,4-Dichlorbenzoyl-, *p*-Toluolsulfonyl- oder *p*-Tolylgruppe. Der Einfluß der OH und der NH₂-Gruppen äußert sich eher auf die Farbtonung des entsprechenden Farbproduktes, u. zw. durch bathochrome Verschiebung (Tab. II).

TABELLE I

Vergleich der Produkte der Reaktion der Naphthochinonsulfosäuren mit authentischen Farbstoffen

Reaktionsprodukt ^a	R_F^b			λ max, nm	
	S ₁	S ₂	S ₃	Wasser	Ammoniak
2,4-DNFH + 1,2-Naphthochinon-4-sulfosäure	0,66 (rot)	0,70 (rot)	0,56 (blau)	502	575
2,4-DNA + 1-Naphthol-4-sulfosäure (VI)	0,66 (rot)	0,70 (rot)	0,56 (blau)	502	575
2,4-DNA + 2-Naphthol-4-sulfosäure	0,66 (rot)	0,70 (rot)	c	506	c
2,4-DNFH + 1,2-Naphthochinon-3,6-disulfosäure	0,23 (orangen- farb.)	0,43 (orangen- farb.)	0,35 Streifen (orangef. mit violetten Streifen)	500	583
2,4-DNA + 1-Naphthol-3,6-disulfosäure	0,44 (olivfarb.)	0,63 (olivfarb.)	0,20 (blau)	470	592
2,4-DNA + 2-Naphthol-3,6-disulfosäure (VII)	0,23 (orangen- farb.)	0,43 (orangen- farb.)	0,35 Streifen (orangen- farb. mit violetter Streifen)	500	583

^a 2,4-DNFH 2,4-Dinitrophenylhydrazin, 2,4-DNA diazotiertes 2,4-Dinitroanilin; ^b S₁ Propanol-25% ige Essigsäure (2 : 1), S₂ Propanol-Wasser (2 : 1), S₃ Propanol-Ammoniak (2 : 1), in der Klammer ist die Farbe des Fleckes während der Chromatographie angeführt; ^c Zersetzung.

TABELLE II

Chromatographie der Naphthalin-Kupplungskomponenten im System Propanol-Wasser (2 : 1)

Nummer ^a	Naphthalinkomponente		Endfarbstoff	
	im Azofarbstoff	im Reduktionsprodukt	R _F	Färbung
1 K	1-Naphthylamin-4-sulfosäure	1,2-Diaminonaphthalin-4-sulfosäure	0,65	rot
2 K	2-Naphthylamin	1,2-Diaminonaphthalin	0,86	orangef.
3 K	2-Naphthylamin-5-sulfosäure	1,2-Diaminonaphthalin-5-sulfosäure	0,65	rot
4 K	2-Naphthylamin-6-sulfosäure	1,2-Diaminonaphthalin-6-sulfosäure	0,65	rot
5 K	2-Naphthylamin-7-sulfosäure	1,2-Diaminonaphthalin-7-sulfosäure	0,65	rot
6 K	2-Naphthylamin-3,6-disulfosäure	1,2-Diaminonaphthalin-3,6-disulfosäure	0,28	rotorange-f.
7 A	1-Naphthol-3-sulfosäure	2-Amino-1-naphthol-3-sulfosäure	0,62	ziegelrot
8 A	1-Naphthol-4-sulfosäure	2-Amino-1-naphthol-4-sulfosäure	0,65	rot
9 A	1-Naphthol-5-sulfosäure	2-Amino-1-naphthol-5-sulfosäure	0,65	rot
10 A	1-Naphthol-8-sulfosäure	2-Amino-1-naphthol-8-sulfosäure	0,65	rot
11 A	1-Naphthol-3,6-disulfosäure	2-Amino-1-naphthol-3,6-disulfosäure	0,28	rotorange-f.
12 A	1-Naphthol-3,7-disulfosäure	2-Amino-1-naphthol-3,7-disulfosäure	0,34	rotorange-f.
13 A	1-Naphthol-3,8-disulfosäure	2-Amino-1-naphthol-3,8-disulfosäure	0,36	rotorange-f.
14 A	1-Naphthol-4,8-disulfosäure	2-Amino-1-naphthol-4,8-disulfosäure	0,45	orange-rot
15 A	2-Naphthol	1-Amino-2-naphthol	0,86	orangef.
16 A	2-Naphthol-4-sulfosäure	1-Amino-2-naphthol-4-sulfosäure	0,65	rot
17 A	2-Naphthol-6-sulfosäure	1-Amino-2-naphthol-6-sulfosäure	0,65	rot
18 A	2-Naphthol-7-sulfosäure	1-Amino-2-naphthol-7-sulfosäure	0,65	rot
19 A	2-Naphthol-8-sulfosäure	1-Amino-2-naphthol-8-sulfosäure	0,65	rot
20 A	2-Naphthol-3,6-disulfosäure	1-Amino-2-naphthol-3,6-disulfosäure	0,28	orange-rot
21 A	2-Naphthol-6,8-disulfosäure	1-Amino-2-naphthol-6,8-disulfosäure	0,42	rot

TABELLE (Fortsetzung)

Nummer ^a	Naphthalinkomponente		Endfarbstoff	
	im Azofarbstoff	im Reduktionsprodukt	R _F	Färbung
22 A	2-Naphthol-3,6,8-trisulfosäure	1-Amino-2-naphthol- -3,6,8-trisulfosäure	0,14	orangef.
23 A	6-Chlor-2-naphthol- -4-sulfosäure	1-Amino-6-chlor-2-naphthol- 4-sulfosäure	0,66	rot
24 A	8-Äthoxy-1-naphthol- -3,6-disulfosäure	2-Amino-8-äthoxy-1-naphthol- 3,6-disulfosäure	0,34	rot
25 A	5-Amino-1-naphthol- -3-sulfosäure	2,5-Diamino-1-naphthol- -3-sulfosäure	—	—
26 A	6-Amino-1-naphthol- -3-sulfosäure	2,6-Diamino-1-naphthol- -3-sulfosäure	0,34	rot- violett
27 A	6-Phenylamino-1-naphthol- -3-sulfosäure	2-Amino-6-phenylamino- -1-naphthol-3-sulfosäure	0,66	violett
28 A	6-Acetamido-1-naphthol- -3-sulfosäure	2-Amino-6-acetamido- -1-naphthol-3-sulfosäure	0,49 (0,34)	orangef.
29 A	6,6'-Iminobis(1-naphthol- -3-sulfosäure)	2-Amino-6,6'-iminobis(1- -naphthol-3-sulfosäure)	Strei- fen vom Start	schmut- zig- violett
AA	6,6'-Iminobis(1-naphthol- -3-sulfosäure)	6,6'-Iminobis(2-amino- -1-naphthol-3-sulfosäure)	—	—
30 A	6-Amino-1-naphthol- -3,5-disulfosäure	2,6-Diamino-1-naphthol- -3,5-disulfosäure	0,22	rot- orange
31 K	7-Amino-1-naphthol- -3-sulfosäure	7,8-Diamino-1-naphthol- -3-sulfosäure	0,64	violett
A	7-Amino-1-naphthol- -3-sulfosäure	2,7-Diamino-1-naphthol- -3-sulfosäure	—	—
32 A	7-Phenylamino-1-naphthol- -3-sulfosäure	2-Amino-7-phenylamino- -1-naphthol-3-sulfosäure	0,60 Strei- fen	braun- violett
33 A	7-Amino-1-naphthol-3,6-di- sulfosäure	2,7-Diamino-1-naphthol- -3,6-disulfosäure	—	—
34 A	8-Amino-1-naphthol- -5-sulfosäure	2,8-Diamino-1-naphthol- -5-sulfosäure	0,54	grau- violett
K	8-Amino-1-naphthol- -5-sulfosäure	7,8-Diamino-1-naphthol- -5-sulfosäure	0,64	rot- violett
35 A	8-(p-Tolylamino)-1-naphthol- -5-sulfosäure	2-Amino-8-(p-tolylamino)- -1-naphthol-5-sulfosäure	0,72	grün
36 A	8-Acetamido-1-naphthol- -5-sulfosäure	2-Amino-8-acetamido- -1-naphthol-5-sulfosäure	0,54	graublau
37 A	8-Tosylamino-1-naphthol- -5-sulfosäure	2-Amino-8-tosylamino- -1-naphthol-5-sulfosäure	0,76	rot- violett

TABELLE (Fortsetzung)

Nummer ^a	Naphthalinkomponente		Endfarbstoff	
	im Azofarbstoff	im Reduktionsprodukt	R _F	Färbung
38 A	8-Amino-1-naphthol- -6-sulfosäure	2,8-Diamino-1-naphthol- -6-sulfosäure	—	—
39 A	8-Amino-1-naphthol- -3,5-disulfosäure	2,8-Diamino-1-naphthol- -3,5-disulfosäure	—	—
40 A	8-Benzamido-1-naphthol- -3,5-disulfosäure	2-Amino-8-benzamido- -1-naphthol-3,5-disulfosäure	0,44	rot- violett
41 A	8-(2',4'-Dichlorbenzamido)- -1-naphthol-3,5-disulfosäure	2-Amino-8-(2',4'-dichlor- benzamido)-1-naphthol- -3,5-disulfosäure	0,57	rosarot
42 A	8-Amino-1-naphthol- -3,6-disulfosäure	2,8-Diamino-1-naphthol- 3,6-disulfosäure	—	—
K	8-Amino-1-naphthol- -3,6-disulfosäure	7,8-Diamino-1-naphthol- -3,6-disulfosäure	0,34	rot- violett
AK	8-Amino-1-naphthol- -3,6-disulfosäure	2,7,8-Triamino-1-naphthol- -3,6-disulfosäure	—	—
43 A	8-Acetamido-1-naphthol- 3,6-disulfosäure	2-Amino-8-acetamido- -1-naphthol-3,6-disulfosäure	0,19	grau- violett
44 A	8-Benzamido-1-naphthol- -3,6-disulfosäure	2-Amino-8-benzamido- -1-naphthol-3,6-disulfosäure	0,42	rot- violett
45 A	8-Amino-1-naphthol- -5,7-disulfosäure	2,8-Diamino-1-naphthol- -5,7-disulfosäure	0,36	violett
46 A	1,5-Dioxynaphthalin	2-Amino-1,5-dioxynaphthalin	0,85	violett
			Strei- fen	
47 A	1,8-Dioxynaphthalin- -4-sulfosäure	2-Amino-1,8-dioxynaphthalin- -4-sulfosäure	0,64	rot- violett
48 A	1,8-Dioxynaphthalin- -3,6-disulfosäure	2-Amino-1,8-dioxynaphthalin- 3,6-disulfosäure	0,34	rot- violett
AA	1,8-Dioxynaphthalin- -3,6-disulfosäure	2,7-Diamino-1,8-dioxy- naphthalin-3,6-disulfosäure	—	—
49	1-Amino-6-nitro- -2-naphthol-4-sulfosäure ^b	1,6-Diamino-2-naphthol- -4-sulfosäure	0,35	weinrot
50	1-Amino-6-nitro-2-naphthol- -4,8-disulfosäure ^b	1,6-Diamino-2-naphthol- -4,8-disulfosäure	0,15	rot- orange

^a A-alkalische Kupplung, K-saure Kupplung; ^b aktive Kupplungskomponente.

Die von den weiter nicht substituierten 1,2-Naphthochinonmonosulfosäuren abgeleiteten Derivate (Nr. 1, 3–5, 7–10, 16–19, Tab. II) werden im angeführten System nicht getrennt. Eine gewisse Unterscheidung einiger Stellungsisomeren kann im System 1-Pentanol–Pyridin–Ammoniak (1 : 1 : 1) erreicht werden. Die Farbstoffe mit der Sulfogruppe in der 5- und 8-Stellung weisen einen größeren R_f -Wert auf und trennen sich deutlich von den übrigen. Der Farbstoff mit der Sulfogruppe in der 4-Stellung gibt eine intensivere ins Orangefarbige spielende Farbtonung.

Zur Reaktionsdurchführung genügen ungefähr 20 mg geprüfte Substanz. Für Naphthalinkomponenten, die in der 3-Stellung keine Sulfogruppe aufweisen, ergeben sich am Chromatogramm intensiv gefärbte Flecke, die eindeutig interpretiert werden können. Bei Komponenten mit Sulfogruppen in der 3-Stellung ist die Färbung weniger intensiv. Der vorgeschlagene Vorgang wurde von uns an mehreren hundert handelsüblichen Farbstoffen und Modellsubstanzen überprüft, die Ergebnisse sind in Tabelle II zusammengefaßt.

Mit Hilfe des beschriebenen Verfahrens können die Grundtypen der passiven Naphthalinkomponenten in Azofarbstoffen unterschieden werden. In einigen Fällen kann auf Grund der gewonnenen Daten die Identifizierung der genannten Naphthalinkomponente nicht durchgeführt, sondern es kann lediglich ihr Typ (Anzahl der Sulfogruppen, Charakter weiterer Substituenten) bestimmt werden, da mehr Komponenten existieren, die das gleiche 1,2-Naphthochinonderivat geben. Allgemein ist diese Tatsache aus dem Schema 1 ersichtlich, praktisch handelt es sich beispielsweise um folgende Zweier- und Dreiergruppen (Nach Tab. II): 2, 15; 1, 8, 16; 3, 9; 4, 17; 5, 18; 6, 11, 20; 42K, 48A u. s. w.

Mit den nichtsubstituierten Aminonaphthol- und Diaminonaphthalinsulfosäuren (nach Reduktion des ursprünglichen Farbstoffes) sowie auch mit durch Chlor (23), eine Äthoxygruppe (24) oder Hydroxygruppe (32K, 42K, 47, 48A) substituierten Derivaten verläuft die Oxydation und weitere Reaktionen leicht. Bei Komponenten mit einer Aminogruppe am anderen Kern als die 1,2-Chinongruppe wurde eine positive Reaktion lediglich bei den Komponenten 26, 30, 45, 47 und 48A verzeichnet, während eine Reihe weiterer (25, 31A, 33, 34A, 38A, 39 und 42A) eine positive Reaktion nicht gibt. Wird jedoch diese Aminogruppe durch Alkylieren oder Acylieren geschützt, entsteht das entsprechende Derivat (z. B. bei den Komponenten $32 \times 31A$; $35, 36$ und $37 \times 34A$; 40 und 41×39 ; 43 und $44 \times 42A$); aus diesen Tatsachen kann geschlossen werden, daß eine negative Reaktion der Derivate mit freier Aminogruppe durch ihre leichte Oxydierbarkeit verursacht werden könnte. Bei 2,4-Dinitrophenylhydroxyazofarbstoffen mit einer N-Acetylgruppe erfolgt leicht bereits im Reaktionsverlauf oder durch Abstehenlassen im butanolischen Extrakt Desacetylierung. Frisch bereitete butanolische Extrakte zeigen oft zwei Flecke, von denen der eine beim Stehenlassen verschwindet, der zweite stärker wird. Bei der Komponente 28A, d. i. bei 2-Amino-6-acetamido-1-naphthol-3-sulfosäure konnten wir nachweisen, daß der entstehende Fleck mit dem Hauptfleck des Reaktionsproduktes mit der

Komponente 26A, d. i. mit 2,6-Diamino-1-naphthol-3-sulfosäure identisch ist. Interessanterweise gibt diese Komponente (26A) neben dem Hauptfleck noch einen diffusen Streifen von unterschiedlicher Färbung: Wir setzen voraus, daß dies das Produkt einer tiefer gehenden Oxydation ist. Auch die durch zwei Azogruppen substituierten Säuren (z. B. 28 AA, 42 AK, 48 AA) geben keine positive Reaktion.

Wie aus den angeführten Ergebnissen ersichtlich ist, gestattet diese einfache und schnelle Methode eine leichte Bestimmung des Typs der Naphthalinkupplungskomponente in Azofarbstoffen.

EXPERIMENTELLER TEIL

Papierchromatographie. Sie wurde mittels Whatman-Papier Nr. 3 mit der absteigenden Methode durchgeführt. Als mobile Phase diente ein Gemisch von Propanol-Wasser (2 : 1), Propanol-Ammoniak (2 : 1), Propanol-25%ige Essigsäure (2 : 1) und 1-Pentanol-Pyridin-Ammoniak (1 : 1 : 1).

Reaktion von 2,4-Dinitrophenylhydrazin mit 1,2-Naphthochinon-4-sulfosäure: Der Lösung von 2,6 g Natrium-1,2-naphthochinon-4-sulfonat (Lachema, Brno) in 100 ml Wasser wurde unter Rühren eine Suspension von 2,5 g 2,4-Dinitrophenylhydrazin (Lachema, Brno) in 100 ml Eisessig und dann unter Rühren 20 ml verdünnte Chlorwasserstoffsäure (1 : 1) zugegeben, worauf weiter gerührt wurde. Die ausgeschiedenen roten Kristalle wurden am zweiten Tag abgesaugt und getrocknet. Die Ausbeute des Rohproduktes von 4,55 g war praktisch quantitativ.

Reaktion von 2,4-Dinitrophenylhydrazin mit 1,2-Naphthochinon-3,6-disulfosäure. 1·8 g 1,2-Naphthochinon-3,6-disulfosäure (Herstellung¹⁷) und 1,2 g 2,4-Dinitrophenylhydrazin wurden auf analoge Weise verarbeitet.

Herstellung der Modellfarbstoffe. Die Azofarbstoffe von der Zusammensetzung 2,4-Dinitroanilin → Naphtholsulfosäure wurden durch Reaktion von 2,4-Dinitrobenzoldiazoniumsulfat¹⁸ mit der entsprechenden Naphtholsulfosäure mittels herkömmlicher, in der Literatur¹⁹ beschriebener Methoden hergestellt. Die Reinheit der gewonnenen Präparate wurde mittels Papierchromatographie überprüft.

Reinigen der Azofarbstoffe und Messen der Absorptionsspektren. Zur Messung der Absorptionsspektren wurde der Farbstoff mit Silufol-Chromatographie (Sklárny Kavalier, ČSSR)²⁰ stets im Streifen auf mehreren Folien gereinigt. Es kamen analoge Systeme wie bei der Papierchromatographie zur Anwendung. In einigen Fällen mußte zwei- bis dreimal entwickelt werden. Nach Trocknen des Chromatogramms wurde der Streifen mit dem Farbstoff abgeschabt und der Farbstoff aus dem Silicagel mit Wasser ausgewaschen. Der gewonnene Farbextrakt wurde mit Wasser auf die entsprechende Konzentration eingestellt und in zwei Teile geteilt. Dem ersten wurde das gleiche Wasservolumen, dem zweiten das gleiche Ammoniakvolumen zugegeben. Die Absorptionsspektren dieser Lösungen wurden mit dem Zeiss-Spektrophotometer „Specord UV VIS“ mit Quarzküvetten von 10 mm optischer Länge gegen das auf gleiche Weise gewonnene Eluat aus einem Chromatogramm, auf das aber kein Farbstoff aufgetragen war, gemessen.

Vorgang zur Identifizierung der Naphthalinkomponenten. 250 mg Farbstoff werden in 50 ml 50%iger Essigsäure gelöst. 2 ml dieser Lösung werden durch Zugabe einer minimalen Menge von Zinkpulver und durch Schütteln, ggf. durch mäßiges Erhitzen reduziert. Nach dem Entfärben wird das Gemisch zentrifugiert. Der abgetrennten Lösung werden 0,2 ml 15%ige wäßrige Eisen(III)-chloridlösung zugegeben, es wird geschüttelt und nach fünf Minuten werden 2 ml gesättigte

2,4-Dinitrophenylhydrazinlösung in 2,5M-HCl zugesetzt. Nach fünf Minuten werden 2 ml Butanol und 5 ml Wasser zugegeben. Nach Abtrennen der Butanolschicht werden 10–20 μ l Extrakt auf den Start des Chromatogramms aufgetragen. Das Entwickeln wird mit dem System Propanol-Wasser (2 : 1) durchgeführt, zwecks Unterscheidung der von den 1,2-Naphthochinonmonosulfosäuren abgeleiteten Farbstoffe wird das System 1-Pentanol-Pyridin-Ammoniak (1 : 1 : 1) herangezogen. Die R_F -Werte und Färbung der Flecke sind in Tabelle II angeführt.

Abschließend sprechen wir Frau J. Ježková und Frau H. Sedláčková für die Durchführung eines wesentlichen Teils der Experimentalarbeiten unseren Dank aus.

LITERATUR

1. Cee A., Gasparič J.: *Mikrochim. Acta* 1966, 295.
2. Brunner A.: *Analyse der Azofarbstoffe*, S. 69. Springer, Berlin 1929.
3. Green A. G.: *The Analysis of Dyestuffs and Their Identification in Dyed and Coloured Materials, Lake-Pigments, Foodstuffs, etc.* S. 117. Griffin, London 1949.
4. Holmes W. C.: *American Dyestuff Reporter* 15, 269, 302, 374, 405, 436, 450, 549, 658 (1926).
5. Joyce A. W. im Buch: *Allen's Commercial Organic Analysis*. Vol. VI, S. 412. Churchill, London 1948.
6. Forster R. B., Hanson T. H.: *J. Soc. Dyers Colourists* 42, 272 (1926).
7. Chen P., Cross E. J.: *J. Soc. Dyers Colourists* 59, 144 (1943).
8. Kolšek J., Mlakar F., Perpar M.: *Mikrochim. Acta* 1962, 411.
9. Gemzová I., Gasparič J.: diese Zeitschrift 32, 2740 (1967).
10. Fierz-David H. E., Blangey L., Kaul H.: *Helv. Chim. Acta* 29, 1765 (1946).
11. *Organic Syntheses* (L. F. Fieser, Ed.) Vol. 17, p. 68. Wiley, New York 1937.
12. Zincke T., Bindewald H.: *Ber.* 17. 3026 (1884).
13. Deorma D. S., Mukerji S. K.: *J. Indian Chem. Soc.* 40, 899 (1963).
14. Teichner H.: *Ber.* 38, 3377 (1905).
15. Secboth H., Becker B.: *Ann.* 693, 201 (1966).
16. Weiss-Berg E., Wizinger R.: *Helv. Chim. Acta* 40, 1056 (1957).
17. Langenbeck W., LeBlanc H., Lukowczyk B.: *Chem. Ber.* 87, 496 (1954).
18. Allan Z. J., Podstata J.: diese Zeitschrift 25, 1324 (1960).
19. Fierz-David H. E., Blangey L.: *Grundlegende Operationen der Farbenchemie*, 5. Ausg., S. 238. Springer, Wien 1947.
20. Gasparič J., Cee A.: *Chromatografie barviv na Silufolu*. Herausgegeben von Kavalier, Votice, Dům techniky České vědecko-technické společnosti, Pardubice 1971.

Übersetzt von K. Grundfest.