

8. Chromatographische Adsorption von Teerfarbstoffen und Zwischenprodukten II. Derivate des α - und β -Naphthols

von Paul Ruggli und Paul Jensen.

(18. XII. 35.)

In unserer ersten Mitteilung¹⁾ wurde das Verhalten der bekannten künstlichen organischen Farbstoffe bei der chromatographischen Adsorption aus wässriger (und pyridinischer) Lösung an Aluminiumoxyd untersucht. Dieses Adsorbens erwies sich nach einer besonderen Aktivierung durch Behandlung mit Leitungswasser, d. h. Beladung mit einer Spur Kalk und nachfolgendem starkem Erhitzen als sehr gut geeignet. Für schlecht adsorbierbare Farbstoffe kann die Aktivität durch Wiederholung dieser Behandlung verstärkt, für stark adsorbierbare durch Verwendung von reinstem Aluminiumoxyd geschwächt werden; für weitaus die meisten Fälle ist die einmalige Aktivierung in der früher beschriebenen Weise das beste.

Der Zweck unserer chromatographischen Versuche erstreckt sich dabei auf folgende Gesichtspunkte: 1) Prüfung der Teerfarbstoffe auf Einheitlichkeit und Nachweis von farbigen Verunreinigungen; 2) Trennung künstlicher Gemische von mehreren Farbstoffen und Einordnung der Farbstoffe einer bestimmten Klasse in eine „chromatographische Reihe“; 3) Studium der Beziehungen zwischen der Adsorbierbarkeit der Farbstoffe und ihrer chemischen Konstitution bzw. andern Eigenschaften und Faktoren, die Einfluss auf die Adsorption haben können.

Das letztgenannte Problem wird in der vorliegenden Mitteilung weiter verfolgt. Es haben sich dabei gewisse Regelmässigkeiten gezeigt, mit deren Deutung bzw. Verallgemeinerung man aber vorsichtig sein muss, da sich mit der Verlegung einer bestimmten Gruppe oder Seitenkette das ganze Strukturbild ändern kann. Vor allem muss wieder betont werden, dass die Art des Adsorbens und des Lösungsmittels von grundlegender Bedeutung ist und die „chromatographische Reihe“ stark verändern kann.

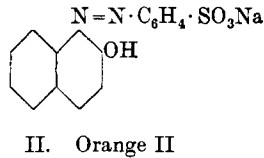
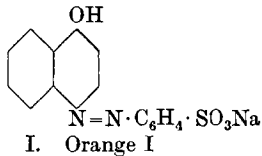
Der Vergleich von aktiviertem Aluminiumoxyd und Baumwolle als Adsorbentien bestätigte zunächst, dass Aluminiumoxyd ein viel allgemeiner anwendbares Adsorbens ist, da Baumwolle²⁾ nur die substantiven Farbstoffe einschliesslich einiger Übergangsglieder

¹⁾ Helv. 18, 624 (1935).

²⁾ Baumwolle wurde in quantitativen Färbeversuchen benutzt; für ein eigentliches Chromatogramm war sie weniger geeignet, soll aber in letzterer Hinsicht noch genauer geprüft werden.

zwischen substantiven und sauren Farbstoffen zu adsorbieren vermag. Soweit man hiernach die Baumwolle zum Vergleich heranziehen kann, zeigte ihr Verhalten zu verschiedenen Farbstoffen in grossen Zügen eine Parallelität mit dem Verhalten dieser Farbstoffe gegen Aluminiumoxyd. Dabei wurden aber bisher zwei wesentliche Ausnahmen beobachtet: Die azohomologen Poly-J-Säurefarbstoffe¹⁾ zeigten eine Abstufung ihrer Adsorbierbarkeit an Aluminiumoxyd entsprechend ihrer stufenweise veränderten Molekulargrösse, während Baumwolle auf reine Veränderungen der Molekulargrösse wenig und undeutlich reagiert²⁾. Andererseits reagieren die langen Ketten der Cellulosemolekel empfindlich auf gewisse — vielleicht räumlich zu deutende — Unterschiede im Bau der Benzidinfarbstoffe (Farbstoffe aus o- und m-substituierten Benzidinen), die wieder beim Aluminiumoxyd kaum merkbare Unterschiede in der Adsorption ergeben.

Einen Ansatz zu weiteren konstitutiven Einflüssen bemerkten wir an den Farbstoffen mit isomeren Amino-naphtol-sulfosäuren als Kupplungskomponente, bei denen die bisher untersuchten Beispiele eine stärkere Adsorption der Farbstoffe mit β -ständiger Aminogruppe ergaben. Um das Verhalten von Stellungsisomeren an einfacherem Material zu prüfen, untersuchten wir nun wässrige Lösungen der Farbstoffe, welche α - und β -Naphtol als Kupplungskomponente enthalten.



Orange II (Diazo-sulfanilsäure \rightarrow β -Naphtol) war stärker adsorbierbar als Orange I (Diazo-sulfanilsäure \rightarrow α -Naphtol); ein Gemisch beider Farbstoffe liess sich quantitativ trennen³⁾.

Analog verlief die Trennung von zwei weiteren Farbstoffpaaren: Echtrot A (Naphtionsäure \rightarrow β -Naphtol) wird stärker adsorbiert als Echtbraun N (Naphtionsäure \rightarrow α -Naphtol); Metanilorange II (Metanilsäure \rightarrow β -Naphtol) wird stärker adsorbiert als Metanilorange I (Metanilsäure \rightarrow α -Naphtol). Diese Farbstoffe liessen sich glatt trennen⁴⁾.

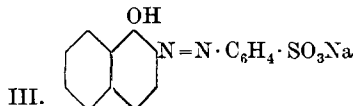
¹⁾ P. Ruggli und A. Zimmermann, *Helv.* **14**, 127 (1931); P. Ruggli und P. Jensen, *Helv.* **18**, 636 (1933).

²⁾ Mit Ausnahme des Sprunges vom Mono- zum Disazo-farbstoff, der wohl immer eine deutliche Wirkung hat.

³⁾ Eine Parallelität mit der Diffusion ist nicht vorhanden; beide Farbstoffe diffundieren durch Gelatinegallerte ungefähr gleich schnell. Der weiterhin erwähnte Farbstoff III diffundiert langsamer.

⁴⁾ Eriochrom-blauschwarz B und R sowie auch Eriochromschwarz T und A, die alle sehr stark adsorbiert werden, liessen sich bisher nicht befriedigend trennen. Da sie starke Nebenzone n gaben, wurden sie nicht weiter untersucht.

Trotz dieser Übereinstimmung wäre es vorläufig verfrüht, aus diesen Ergebnissen schon zu schliessen, dass eine Hydroxylgruppe in β -Stellung stärkere Adsorption bewirkt als dieselbe Gruppe in α -Stellung. Diese Isomerenpaare unterscheiden sich ja auch durch den Kupplungsort, indem α -Naphtol in p-Stellung, β -Naphtol in o-Stellung zum Hydroxyl koppelt. Es wurde daher ein dritter isomerer Farbstoff (III) herangezogen, der eine ortho-Kupplung in Kombination mit einem α -ständigen Hydroxyl enthält. Er ist aus 1,2-Naphtochinon und Phenylhydrazin-p-sulfosäure erhältlich.



Der Farbstoff III zeigt in der Tat, dass der Kupplungsort hier den massgebenden Einfluss hat, denn er wird gleich gut adsorbiert wie der andere Farbstoff mit o-Kupplung, nämlich Orange II, also besser wie Orange I (III = II > I). Wenn man aus diesen Beispielen eine Regel ableiten will, muss man sagen, dass o-Oxy-azofarbstoffe besser adsorbiert werden als p-Oxy-azofarbstoffe. Vielleicht spielt in der o-Reihe die Komplexbildung auch ohne Gegenwart eines Metallatoms eine Rolle.

Es sei in diesem Zusammenhang auf die bekannte Diskussion hingewiesen, ob diese Farbstoffe als wahre Oxy-azoverbindungen oder Chinon-phenylhydrazone zu formulieren sind. *R. Kuhn* und *F. Bär*¹⁾ haben für die sulfofreien Farbstoffe gezeigt, dass der p-Oxy-azofarbstoff (I ohne Sulfogruppe) ein vom Lösungsmittel abhängiges Gleichgewicht beider Formen bildet, während für die beiden o-Oxy-azofarbstoffe (II und III ohne Sulfogruppe) die Chinon-phenylhydrazon-form zutrifft.

Unsere obengenannte Beobachtung (III = II > I) gilt nur für die wasserlöslichen Farbstoffe. Wenn man die entsprechenden drei Farbstoffe ohne Sulfogruppe untersucht (Orange I und II „fettlöslich“, Farbstoff III ohne Sulfogruppe aus 1,2-Naphtochinon und Phenylhydrazin)²⁾, so verhält sich in Benzol, Xylol oder besonders deutlich in Chinolinlösung III wohl wieder ebenso wie Orange II, aber beide werden schwächer adsorbiert als Orange I (III = II < I, alle „fettlöslich“). In organischen Lösungsmitteln liegen also die Verhältnisse ganz anders.

Um den Einfluss des Kupplungsortes ganz auszuschalten, wurde schliesslich ein noch einfacheres Substanzpaar ohne Farbstoffcharakter geprüft, das Natriumsalz der 1-Naphtol-4-sulfosäure (IV) (*Neville-Winther-Säure*) und dasjenige der 2-Naphtol-4-sulfosäure (V)³⁾. Hier ist auch der Einfluss der o-Stellung und der eventuellen Komplexbildung ausgeschaltet. Es ergab sich eindeutig eine stärkere

¹⁾ *R. Kuhn* und *F. Bär*, A. **516**, 143 (1935).

²⁾ *Zincke* und *Bindewald*, B. **17**, 3026 (1884).

³⁾ Dargestellt nach *Morgan* und *Jones*, Soc. Chem. Ind. **42**, T. 97 (1923).

Adsorption der 2-Naphtol-4-sulfosäure (V). Demnach scheint der adsorptiv günstige Einfluss des β -Hydroxyls doch zu bestehen, wenn er auch bei den vorher genannten Beispielen durch stärkere Einflüsse anderer Art (z. B. den Kupplungsort) überdeckt wurde.



Dass β -Naphtol selber in Wasser ebenfalls stärker adsorbiert wird als α -Naphtol, soll nur mit Vorbehalt erwähnt werden, da diese in Wasser schwerlöslichen Substanzen in kaltgesättigten Lösungen und nicht in gleicher Konzentration verwendet wurden.

Ein weiteres Sammeln solcher Einzelbeobachtungen über den Einfluss der Stellung gewisser Gruppen erscheint uns für die Theorie der Adsorption nützlich, obwohl die konstitutive Betrachtung allein wohl nicht zur Klärung ausreicht. Es wird von verschiedenen Faktoren abhängen, welche Gruppen der Farbstoffmolekel an der Grenzfläche Lösung/Adsorbens dem Adsorbens „zugekehrt“ sind. Während die Orientierung der an Grenzflächen adsorbierten gelösten Molekeln für die Grenzfläche flüssig-gasförmig (z. B. Wasser/Luft) und flüssig-flüssig (z. B. Wasser/Benzol) eingehend erforscht ist, ist die im vorliegenden Fall in Betracht kommende Orientierung an der Grenzfläche flüssig-fest noch weniger untersucht¹). Vielleicht spielt die verschiedene Acidität der phenolischen Hydroxyle eine Rolle.

Für die gleichfalls in Betracht kommende Möglichkeit, dass bei unseren Adsorptionsversuchen an eine Spur Kalk enthaltendes Aluminiumoxyd ein „Basenaustausch“ vorliege, haben wir keine Anzeichen gefunden. In einem solchen Fall müssten die Natriumsalze der Farbsäuren in die Calciumsalze übergehen. Dies sollte sich bei der Entwicklung des Chromatogramms in einer zeitlichen Verlangsamung der Wanderungsgeschwindigkeit äussern, die wir nicht beobachten konnten. Auch war in den Farbstoff-Adsorbaten nach erfolgter Elution und Krystallisation aus Methanol kein Calcium (oder höchstens geringe Spuren) zu finden. Einige Vorversuche mit gepulvertem Natrium- und Calcium-Permutit anstelle von Aluminiumhydroxyd zeigten keine deutliche Adsorption von Orange I oder II, doch müssen die Versuche mit gesiebttem Adsorbens von richtiger Korngrösse wiederholt werden.

Experimenteller Teil.

Chromatographische Trennung von 1- und 2-naphtol-4-sulfosaurem Natrium (Formeln IV und V).

Da die Trennung der eigentlichen Farbstoffe in der schon früher beschriebenen Weise erfolgte, sei nur die Untersuchung der beiden

¹) Vgl. die Zusammenfassung von E. Heymann, Koll.-Z. 57, 81 (1931).

obengenannten Salze kurz angegeben. Die Behandlung dieser farblosen Verbindungen könnte durch Entwickeln des Chromatogramms im Lichte der Analysenquarzlampe durchgeführt werden¹⁾. Wir verwendeten statt dessen die Kupplung mit diazotierter Echttrot JTR-Base, die mit 1-Naphtol-4-sulfosäure einen roten, mit 2-Naphtol-4-sulfosäure einen violetten Farbstoff bildet.

In einem Falle wurde das Chromatogramm so lange mit Wasser entwickelt, bis das Natriumsalz der ersteren Säure als Filtrat ablief und in der Diazolösung unter Bildung des roten Farbstoffs aufgefangen wurde; bei weiterem Entwickeln kuppelte das letzte Filtrat violett. In einem andern Versuch wurde das entwickelte Chromatogramm mechanisch aus dem Rohr herausgestossen und mit der Diazolösung übergossen. Die obere Hälfte färbte sich violett, die untere rot.

Diffusion der drei Orange-Farbstoffe (3-proz. Gelatine).

	17 Std.	45 Std.	58 Std.
Orange I	12 mm	20 mm	21 mm
Orange II. . . .	11 mm	18 mm	21 mm
Farbstoff III . .	7 mm.	13 mm	14 mm

Universität Basel, Anstalt für Organische Chemie.

9. Sur l'élasticité de la cellulose.

(Sur la constitution de la partie cristallisée de la cellulose IV)²⁾

par Kurt H. Meyer et Walter Lotmar.

(24. XII. 35.)

I. INTRODUCTION.

Un grand nombre de travaux traitent des propriétés élastiques des substances inorganiques et des relations quantitatives entre celles-ci et la structure et les forces du réseau cristallin. A cet égard les substances organiques sont beaucoup moins connues, même celles qui sont employées dans l'industrie pour leurs propriétés mécaniques comme par exemple la cellulose, la soie, etc.

Nous avons donc essayé d'étudier les propriétés élastiques de la cellulose en fonction de différents facteurs et de déduire de

¹⁾ P. Karrer und K. Schöpp, Helv. 17, 693 (1934); A. Winterstein, Naturwiss. 22, 237 (1934); Z. physiol. Ch. 230, 146 (1934).

²⁾ Série commencée par K. H. Meyer et H. Mark. Communication I: B. 61 593 (1928); II. Z. physikal. Ch. [B] 2, 115 (1929); III. Z. physikal. Ch. [B] 4, 431 (1929).