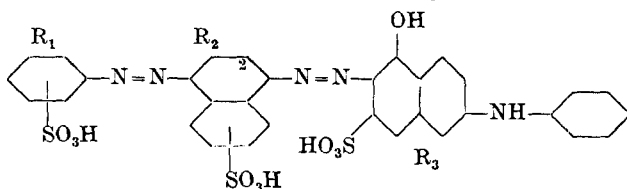


### 81. 1-Amino-2-naphthol-äthyläther und Homologe als Mittelkomponenten in sekundären Disazofarbstoffen

von Hans Eduard Fierz-David und Hans Ischer.

(3. V. 38)

Die streifige, ungleichmässige physikalische Beschaffenheit regenerierter Cellulose bringt es mit sich, dass Direktfarbstoffe, die auf Baumwolle sehr gut ziehen, sich im allgemeinen für die Kunstseidefärberei wenig eignen. Diese verlangt besonders gut egalisierende, d. h. langsam aufziehende Substantivfarbstoffe. Hiezu wirkt sich die Herabsetzung des Molekulargewichtes oft vorteilhaft aus, weshalb an Stelle von Trisazofarbstoffen vorzugsweise Disazokombinationen folgender allgemeinen Formel Verwendung finden:

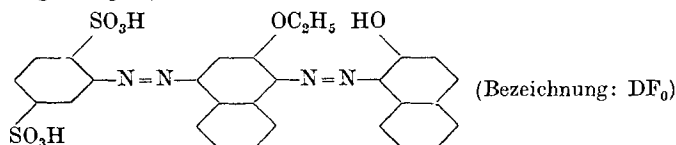


Ihren substantiven Charakter verdanken sie der I-Säure bzw. Phenyl-I-Säure. Auf Baumwolle ergeben sie ein rotstichiges Violett. Zur Erzielung blauer bis grüner Töne hat sich die Einführung einer Äthoxylgruppe in die 2-Stellung des Restes  $R_2$  bewährt. Die Echtheiten dieser Produkte sind jedoch nicht hervorragend. Die Erfahrung lehrt, dass die Überführung eines Farbstoffes in die Komplexverbindung eines Schwermetalls wesentlich zu deren Verbesserung beiträgt. Zudem liefern die Metallacke meist gut egalisierende und lebhaftere Töne. Es musste daher von Interesse sein, in diese substantiven Disazofarbstoffe Chrom oder Kupfer koordinativ einzuführen.

Den Anstoss zu vorliegender Arbeit gab eine im D.R.P. 474 997<sup>1)</sup> von der *I. G. Farbenindustrie* geschützte Erfindung. Sie beansprucht ein neues Metallisierungsverfahren von o, o'-Oxy-alkoxyl-azofarbstoffen. Durch Behandlung mit metallabgebenden Mitteln soll unter Ersatz der Alkoxygruppe durch OH— der Metallkomplex des entsprechenden o, o'-Dioxy-azofarbstoffes entstehen. Die Anwendung des Verfahrens erfolgt in erster Linie bei Farbstoffen aus Aminoäthern der Benzolreihe (Monoazofarbstoffe substituierter Anisidine, Disazofarbstoffe aus Dianisidin usw.). In diese Produkte lässt sich sowohl Chrom als Kupfer einführen. Die Metallisierung von sekundären Disazofarbstoffen mit Amino-naphtholäther als Mittelkompo-

<sup>1)</sup> Frdl. 16, S. 968.

nente wird in der Patentliteratur nur in wenigen Beispielen erwähnt. Diese beziehen sich ausserdem nur auf die Herstellung von Kupferkomplexen, während der Chromlacke in keinem Falle Erwähnung getan wird. Es stellt sich daher die Frage, ob eine Einführung von Chrom in diesen Farbtyp überhaupt nicht möglich sei. An Hand einer Versuchsreihe haben wir diese Frage zu beantworten gesucht. Es ist uns nicht gelungen, den Disazofarbstoff der Kombination



in den Chromkomplex überzuführen. Auch die Einführung von Kupfer verläuft uneinheitlich und mit sehr schlechter Ausbeute. Eingehende Untersuchungen zur Klärung der Ursachen des negativen Erfolges haben gezeigt, dass die Äthoxylgruppe die Empfindlichkeit dieser Farbstoffe in auffälliger Weise erhöht. Ihre Eigenschaften sind spezifisch und von denjenigen der Farbstoffe sonst gleicher Konstitution verschieden. Während der Zeit der Ausführung dieser Arbeit sind von *F. M. Rowe*<sup>1)</sup> interessante Abhandlungen über die Zerstörung von Azoverbindungen durch Mineralsäuren erschienen. Sie gaben uns Veranlassung, uns mit den am obigen Farbtyp beobachteten Zersetzungserscheinungen näher zu befassen. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen, die wesentlich von denen anderer Verfasser abweichen, schienen uns interessant genug, um an dieser Stelle darüber zu berichten, umsomehr als es uns gelang, den Verlauf der Spaltungsreaktion dieser Farbstoffklasse weitgehend zu klären.

Ausserhalb der Patentliteratur gelangten über die erwähnte „Metallisierungsmethode“ mit Ausnahme ihrer Erwähnung in Lehrbüchern<sup>2)</sup> keine Arbeiten an die Öffentlichkeit. Eine Überprüfung des Verfahrens schien daher angezeigt. Wir haben deshalb die Durchführung und Untersuchung der Methode an Hand eines einfachen Beispiels den weiteren Versuchen vorangestellt.

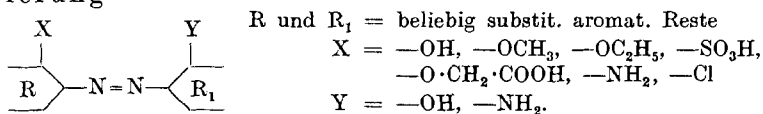
*Beispiel einer „Metallisierung“ eines o,o'-Oxy-alkoxy-azofarbstoffes.*

Die Gewinnung komplexer Metallverbindungen von o,o'-Dioxyazofarbstoffen bereitet oft erhebliche Schwierigkeiten. Verwendet man als Ausgangsprodukte die o-Dioxyazofarbstoffe selbst, so sind zu deren Herstellung infolge der geringen Kupplungsenergie der beständigen Diazoxyde der Aminophenole unter Umständen recht gewaltsame Methoden notwendig: Kupplung in starker Natronlauge, Erwärmen usw. (vgl. Eriochromblauschwarz B). Viele Kombinationen sind auf direktem Wege überhaupt nicht erhältlich.

<sup>1)</sup> *F. M. Rowe* und *W. G. Dangerfield*, *J. Soc. Dyers Colourists* **52**, 48 (1936).

<sup>2)</sup> *H. E. Fierz-David*, *Künstl. Organ. Farbstoffe*, Erg. Bd. 1935, S. 42.

Die Vorteile der erwähnten Erfindung der *I. G. Farbenindustrie* sind daher unverkennbar. Die Diazoverbindungen der Aminoäther lassen sich im allgemeinen mit vorzüglicher Ausbeute und Reinheit zu Farbstoffen kuppeln. Die ursprüngliche Fassung des D.R.P. 474 997 erfuhr durch intensive Ausarbeitung des Verfahrens wesentliche Erweiterung<sup>1)</sup>. Heute gilt ganz allgemein: Farbstoffe, in denen die Gruppierung



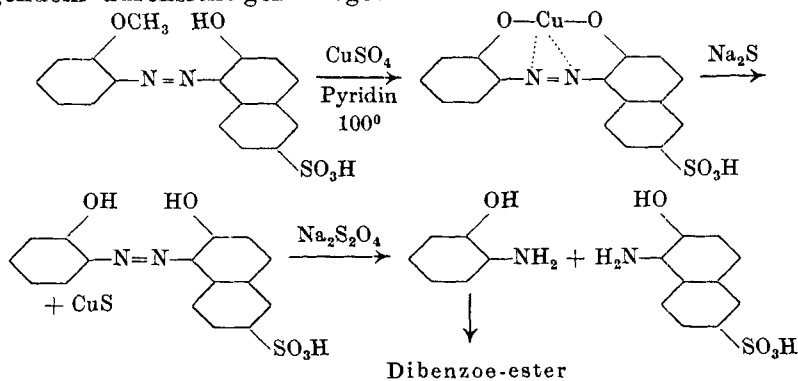
mindestens einmal vorhanden ist, können durch Behandlung mit Chrom- oder Kupfersalzen in die Komplexverbindungen der entsprechenden o,o'-Dioxy-azofarbstoffe übergeführt werden.

Ebenso mannigfaltig sind die zur Metallisierung empfohlenen Mittel.

Es soll nicht die Aufgabe dieser Arbeit sein, alle diese Variationen auszuprobieren, umso mehr als neben wirklichen Verbesserungen blosse Umgehungsverfahren den Inhalt der zahlreichen Ansprüche ausmachen.

Hier soll in einem Beispiel festgestellt werden, ob nach dieser Methode tatsächlich die Komplexverbindung des entsprechenden o,o'-Dioxy-azofarbstoffes entsteht.

Zur Untersuchung wählten wir die einfachste Kombination: o-Anisidin-Schäffersäure. Aus den vielen Verfahren griffen wir dasjenige heraus, welches neben der Einfachheit auch grösstmögliche Schonung der Molekel versprach. Nach D.R.P. 575 840<sup>2)</sup> erfolgt Komplexbildung durch Behandeln des Farbstoffes mit Kupfer(II)-sulfat in Gegenwart von Pyridin. Den Nachweis, ob hierbei Ersatz der Alkoxygruppe durch Hydroxyl stattfindet, erbrachten wir auf folgendem durchsichtigen Wege:



<sup>1)</sup> *I. G. Farbenindustrie*, D.R.P. 474 997, 571 859, 575 840, 584 645, 577 165, 590 872, 615 799, 616 676, 576 546, 610 761, 646 535, 636 358, 639 728; Pat. Anm. I 36.30 (versagt). I 42 634, I 42 662 (zurückgez.), I 49 289; *CIBA, Ges. f. Chem. Ind. Basel*, D.R.P. 566 103; *Imp. Chem. Ind. Ltd.*, D.R.P. 638 547. <sup>2)</sup> *Frdl.* 19, 1691.

Die Komplexbildung gelingt in der Tat einwandfrei. Das Aminophenol wurde in guter Ausbeute (80 %) isoliert. Von Anisidin konnten nicht die geringsten Spuren nachgewiesen werden. Zum Verlauf ist folgendes zu bemerken: Auf Zusatz der Kupfer(II)-sulfatlösung scheidet sich das Kupfersalz der Farbsäure aus, geht aber mit fortschreitender Reaktion mit violetter Farbe wieder in Lösung. Die vollständige Lösung kann als Endpunkt der Umsetzung angesehen werden. Die Metallisierung dauerte viel länger (12 Stunden) als in der Patentschrift angegeben (kurzes Aufkochen). Der auf direktem Wege hergestellte *o,o'*-Dioxy-azofarbstoff vermag einem Vergleich mit dem auf diese Weise erhaltenen in bezug auf Reinheit der Nuance nicht standzuhalten. Eine Identifizierung der beiden Produkte auf spektroskopischem Wege ist nicht möglich, da die Absorptionsbanden des synthetischen Körpers sehr unscharf sind. Nachstehend seien die Einzelheiten der Versuchsbedingungen wiedergegeben.

#### Herstellung des Ausgangsfarbstoffes: *o*-Anisidin-Schäffersäure.

12,3 g *o*-Anisidin werden wie üblich diazotiert und mit 22,4 g 2,6-Naphtholsulfonsäure (100%) sodaalkalisch gekuppelt. Das Kupplungsprodukt scheidet sich in schwer filtrierbarer Form aus und wird am vorteilhaftesten ohne Salzzusatz durch Zentrifugieren von der Mutterlauge getrennt. Nach 2-maligem Abschleudern erhält man ein sehr reines Produkt, das bei 100° getrocknet wird. Ausbeute: 32 g = 96%. Bronzierendes Pulver, in Wasser bläulich rot, in Alkohol orangerot. In H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>: kirschrot.

Cuprierung mit CuSO<sub>4</sub> in Pyridin (D.R.P. 575840, Beispiel I, loc. cit.): In einem 2-Liter-Dreihalskolben, mit Rückflusskühler und Rührer versehen, werden 15 g kryst. Kupfersulfat in 1 Liter Wasser und 50 cm<sup>3</sup> Pyridin heiss gelöst. Unter Rühren gibt man hiezu die konz. heisse Lösung von 17 g ( $\frac{1}{20}$  Mol) Farbstoff. Es fällt sofort das rotbraune Kupfersalz der Farbsäure aus. Man erhitzt zum Sieden und behält während 12 Stunden auf dieser Temperatur. Der Niederschlag geht langsam mit violetter Farbe in Lösung. Wenn alles gelöst ist, lässt man erkalten, filtriert den ausgefallenen Kupferkomplex ab, nimmt wieder in Wasser auf (heiss), salzt den fertigen Kupferlack mit 10% Kochsalz aus, filtriert und deckt zweimal mit 5-proz. Kochsalzlösung. Trocknen bei 100°. Ausbeute: 15 g Farbstoff. Dunkles Pulver, auf Wolle bordeauxrote Töne. In Wasser bordeauxrot, ziemlich schwer löslich. In H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>: intensiv rot.

Überführung in den *o,o'*-Dioxy-azofarbstoff, Reduktion mit Natriumhyposulfit und Nachweis des Aminophenols:

15 g des Kupferfarbstoffes werden in 700 cm<sup>3</sup> heissem Wasser digeriert und unter Rühren mit der konz. Lösung von 12 g kristallisiertem Natriumsulfid versetzt. Der rote Farbton schlägt rasch nach tiefviolett um (Unterschied zum Ausgangsfarbstoff: eosinrot). Durch kurzes Aufkochen wird das Kupfersulfid vollständig und gut filtrierbar gefällt und heiss filtriert. Der entstandene *o,o'*-Dioxy-azofarbstoff ist viel leichter löslich als die Anisidinkombination und wird durch Ansäuern mit Salzsäure unter Zusatz von Kochsalz ausgefärbt. Für die nachfolgende Reduktion ist seine Isolierung nicht notwendig.

In einem 1,5-Liter-Becherglas wird das ausgewaschene Filtrat nach dem Abkühlen auf 30–40° mit 2-n. Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> alkalisch gestellt und portionenweise mit Natriumhyposulfit (Pulver) versetzt. Die Temperatur soll nicht über 40° steigen (Dunkelfärbung). Gegen Ende der Reaktion hin kann die Entfärbung durch Neutralisieren mit Essigsäure beschleunigt werden. Man erhält so ein vollkommen klares, farbloses Reduktionsgemisch. Zur Vermeidung der Schwefelausscheidung und von Oxydationserscheinungen muss die Aufarbeitung rasch und in der Kälte erfolgen.

Sobald Entfärbung eingetreten ist, wird mit Essigsäure vollends angesäuert und sofort wieder mit Bicarbonat schwach alkalisch gemacht. Das in Freiheit gesetzte o-Aminophenol wird unter Zusatz von Kochsalz fünfmal mit Äther ausgezogen: Ätherauszug I. Das Phenol wird unter guter Eiskühlung mit Natronlauge ausgezogen, die alkalische Lösung wieder angesäuert und die mit Bicarbonat neuerdings abgeschiedene Base in Äther aufgenommen: Ätherauszug II. In der nach Abtrennung des Phenols zurückgebliebenen ätherischen Lösung des Ätherauszuges I kann nicht die geringste Spur Anisidin nachgewiesen werden.

Ätherauszug II wird getrocknet und der Äther verjagt. Es hinterbleibt fast weisses kryst. o-Aminophenol: Rohprodukt Smp. 172—173°.

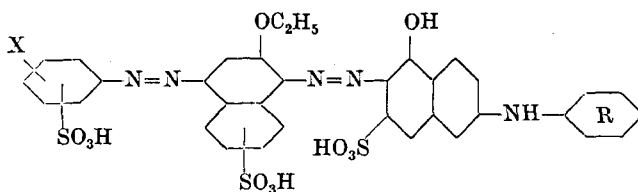
Nach einmaligem Umkrystallisieren aus Toluol zeigt das Aminophenol den richtigen Schmelzpunkt: 174°. Mischprobe: 174°.

Die endgültige Identifizierung erfolgte über das Dibenzooat: 1 Teil Aminophenol wird in 10-proz. Natronlauge gelöst und mit 5 Teilen Benzoylchlorid versetzt. Nach kräftigem Schütteln und leichtem Erwärmen wird der gebildete Ester abgenutscht, mit verdünnter Natronlauge und Wasser gewaschen und aus Benzol+Petroläther umkrystallisiert.

Di-benzoesäure-ester Smp. 183°  
Mischprobe Smp. 182,5°

#### Versuche zur Chromierung des Disazofarbstoffes DF<sub>0</sub>.

In den D.R.P. 566103<sup>1)</sup> und 646535<sup>2)</sup> haben die CIBA und die I. G. Farbenindustrie die Herstellung der Kupferlacke von Kombinationen wie:



X = NO<sub>2</sub>, Cl usw.

R = aromatischer Rest

in genereller Weise geschützt. Die Feststellung, dass in keinem einschlägigen Patent die Einführung von Chrom beschrieben ist, ist deshalb auffällig, weil sich die Chromkomplexe in der Praxis im allgemeinen günstiger auswirken als die Kupferlacke (vgl. Lanasol-farben und Neolan- bzw. Palatinechtfarben). Aus den bei Monoazofarbstoffen üblichen Methoden ist zu ersehen, dass die Bildung der Kupferkomplexe bereits unter sehr milden Bedingungen, die der Chromlacke in den meisten Fällen erst unter sehr energischen Bedingungen erfolgt (Temp. über 100° und Druck). Es lässt sich daraus vermuten, dass die Abspaltung der Alkoxygruppen mit Kupferverbindungen leichter eintritt als mit Salzen des 3-wertigen Chroms. Diese Vermutung hat sich in unseren Untersuchungen bestätigt.

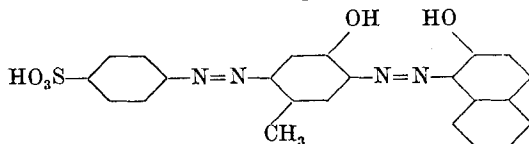
Um mit einem möglichst einfachen Körper zu arbeiten, wählten wir an Stelle der Phenyl-I-Säure 2-Naphthol als Endkomponente.

<sup>1)</sup> Frdl. 18, 986.

<sup>2)</sup> Frdl. 23, noch nicht erschienen.

Sämtliche Versuche wurden mit der Kombination: Anilin-2,5-disulfonsäure-1,2-Amino-naphthol-äthyläther-2-Naphthol durchgeführt. (Darstellung siehe S. 686.)

Es ist durchaus berechtigt, den zu erwartenden Chromkomplex mit dem analog gebauten Chromierfarbstoff der Firma *J. R. Geigy*, dem Eriochromverdon A zu vergleichen:



Durch Nachbehandlung mit 1,5% Bichromat liefert die bordeauxrote Ausfärbung ein tiefes Blaugrün. Mit grosser Wahrscheinlichkeit lässt sich auch für den zu untersuchenden Disazofarbstoff eine starke Farbverschiebung nach Grün erwarten.

Wie bereits eingangs erwähnt, sind alle diesbezüglichen Versuche negativ verlaufen. Trotz Anwendung der verschiedensten Methoden ist es uns nicht gelungen, den Chromkomplex dieses Farbstoffes zu erhalten. In neutralem Medium wurde neben Zersetzungsprodukten ein geringer Teil des unveränderten Farbstoffes zurückgewonnen. Säure und Alkalien gegenüber erwies sich dieser Farbtyp derart empfindlich, dass in allen Fällen vollkommene Zerstörung eintrat. Dagegen gelang, wenn auch mit schlechter Ausbeute und unreiner Nuance, die Herstellung des Kupferlackes analog den Angaben im D.R.P. 646535<sup>1)</sup>. Es ist möglich, dass in der Technik ähnliche Erfahrungen gemacht wurden, denn verschiedentlich wird die Einführung von Chrom in solche Farbstoffe auf dem Umweg über den Kupferlack beschrieben. Die durch Natriumsulfid vom Kupferion befreiten Farbstoffe mit freien Hydroxylgruppen werden entsprechend dem Eriochromverdon A auf der Faser mit Bichromat entwickelt<sup>2)</sup>.

*Untersuchungen über den Einfluss der Konstitution auf die Stabilität dieses Farbstofftyps.*

Die Misserfolge der Chromierungsversuche waren in erster Linie einer sehr hohen Empfindlichkeit des Farbstoffes gegenüber Säuren und Alkalien zuzusprechen. Eine derart leichte Zerstorbarkeit der Farbstoffmolekel war überraschend und in keiner Weise vorauszu- sehen. Es war daher von Interesse, die strukturellen Faktoren, die die Instabilität dieser Molekel bedingen, kennen zu lernen. Die Metal- lisierungsversuche hinterliessen keineswegs den Eindruck völliger Zer- störung der Molekel, sondern liessen eher auf einen Abbau zu wohl- definierten Substanzen schliessen. In den Mutterlaugen der Chromie- rungsprodukte haben wir stets einen Körper festgestellt, der deut- lichen Farbstoffcharakter zeigte: Wolle wird aus saurem Bade mit

<sup>1)</sup> loc. cit.

<sup>2)</sup> D.R.P. 590872, Frdl. 20, 1167, *I. G. Farbenindustrie*.

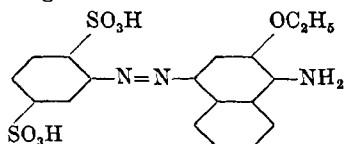
grosser Affinität in braunroten Tönen angefärbt. Um einiges Licht in diese Abbaureaktionen zu bringen, haben wir folgenden Weg eingeschlagen:

Vor allem sollten Konstitution und Reinheit der zur Verwendung gelangenden Körper sichergestellt werden. Veränderungen der Struktur während der Herstellung des Farbstoffes sind nicht ausgeschlossen<sup>1)</sup>. Es war daher auch notwendig, die Zwischenstufen auf ihre spezifischen Eigenschaften hin zu untersuchen. Im Verlaufe der Arbeiten zeigte es sich denn auch, dass sich auf Grund der beim Monoazofarbstoff festgestellten Eigenschaften weitgehende Rückschlüsse auf das Verhalten des Disazokörpers ziehen liessen. Durch den Vergleich mit einer Anzahl ähnlicher charakteristischer Kombinationen wurde der Versuch unternommen, die Grenzen einer Verallgemeinerung der Befunde festzulegen.

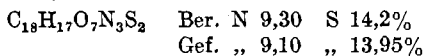
Wir teilen den vorliegenden Stoff der Übersichtlichkeit halber in die Untersuchungen an Monoazofarbstoffen und an Disazofarbstoffen ein.

### I. Monoazofarbstoffe.

Darstellung der Kombination MF<sub>0</sub><sup>2)</sup>:



Die Kupplung zu einfachen Farbstoffkombinationen mit endständiger Aminogruppe wird vorwiegend in salz- oder essigsaurer wässriger Lösung vollzogen. Um Einschluss des sehr schwer löslichen Chlorhydrates der Kupplungskomponente durch den ausfallenden Farbstoff und zugleich allzu grosse Verdünnung zu vermeiden, hat sich das Kuppeln in alkoholisch-wässrigem Medium als sehr vorteilhaft erwiesen. Man erhält so unmittelbar sehr reine Produkte und fast quantitative Ausbeuten. Abstumpfen mit Natriumacetat und Aussalzen des Farbstoffes ist nicht notwendig. Infolge einer sehr hohen Empfindlichkeit der endständigen Aminogruppe (s. unten) sind alle Arbeiten rasch und in der Kälte auszuführen. Das Trocknen darf bei max. 50—60° erfolgen. Auf Grund der Titration mit n. Sodalösung und der Mikroanalyse erhält man die freie Disulfonsäure des Farbstoffes:



Der Farbstoff ist färbetechnisch wertlos.

<sup>1)</sup> Vgl. D.R.P. 145906, Frdl. 7, 400; F.P. 767953<sup>3)</sup>.

<sup>2)</sup> Die Monoazofarbstoffe werden mit MF<sub>0-n</sub>, die Disazofarbstoffe mit DF<sub>0-n</sub> bezeichnet.

<sup>3)</sup> K. H. Saunders, The Aromatic Diazocompounds and their Technical Applications, London 1936, S. 56ff.

### Experimentelle Angaben.

27,5 g Mononatriumsalz (100%) der Anilin-2,5-disulfonsäure werden nach bekannten Methoden diazotiert und die Diazolösung zur nachfolgenden Kupplung mit dem gleichen Volumen Alkohol verdünnt.

18,7 g frisch destillierter 1-Amino-2-naphthol-äthyläther werden in 200 cm<sup>3</sup> Alkohol warm gelöst, auf 10° gekühlt und aus einem Tropftrichter unter gutem Rühren sehr langsam zur Diazolösung gegeben. Der tief violette Farbstoff fällt im Verlaufe der Kupplung aus und das Rühren wird schwierig (Elektromotor). Nachdem alles zugegeben, wird noch 2 Stunden weitergerührt unter Beibehalten der Temperatur zwischen 5—10°. Hierauf wird die freie Farbsäure abgenutscht, zur vollkommenen Reinigung in der berechneten Menge Soda und Wasser kalt gelöst und eine Stunde in Eis gestellt. Eventuell eingeschlossener Amino-naphtholäther scheidet sich quantitativ ab. Man filtriert und fällt die Farbsäure aus der klaren orangeroten Lösung mit konz. Salzsäure wieder aus. Längeres Stehenlassen und Erwärmen in Lösung ist unbedingt zu vermeiden, ansonst ein erheblicher Teil in die OH-Verbindung übergeht. Nach dem Filtrieren wird mit Salzsäure, Alkohol und Äther gewaschen. Trocknen bei ca. 50° im Vakuum. Nach zweimaligem Umfällen erhält man ein analysenreines Produkt.

Ausbeute: 43 g reinen Farbstoff = 96%.

Eigenschaften:

Farbsäure: leuchtend blaviolett Pulver, in Wasser violett.

Natriumsalz: braunrotes Pulver, in Wasser orangerot, sehr gut löslich; in konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> violettrot.

Absorption in H <sub>2</sub> O:	sauer:	neutral:	alkalisch:
	λ = 506,0	490,5	486,3 mμ

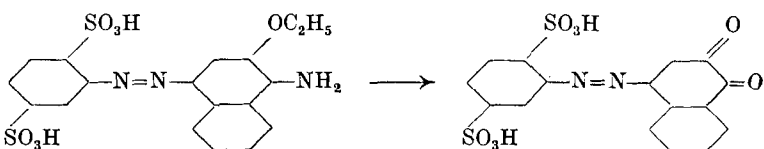
#### *Verhalten gegenüber Säuren und Alkalien.*

Zur Prüfung der Stabilität der Azo-, Äthoxy- und Aminogruppe wurde MF<sub>0</sub> bei verschiedenen Temperaturen mit Säuren und Alkalien behandelt.

#### Einwirkung von Alkali.

Wird MF<sub>0</sub> in sodaalkalischer Lösung kurze Zeit auf dem Wasserbade erwärmt, so schlägt unter Auftreten von Ammoniakgeruch die anfangs orangerote Farbe der Lösung in ein tiefes Violett um. Auf Zusatz von Säure wird die Lösung hellgelb. Das entstandene Produkt ist viel leichter löslich als die ursprüngliche Farbsäure. Es lässt sich mit Kochsalz weder neutral noch sauer aussalzen. Die Abscheidung gelingt durch Aussalzen mit 45% Ammoniumsulfat oder aus der konz. neutralen Lösung durch Fällen des Bariumsalzes mit Bariumchlorid. Die Feststellung von Ammoniak, die charakteristische Alkaliempfindlichkeit (sauer: gelb; alkalisch: violett) sowie die gesteigerte Löslichkeit deuten auf einen Austausch der endständigen NH<sub>2</sub>-Gruppe gegen Hydroxyl. Ebenso berechtigt und mit den erwähnten Eigenschaften vereinbar ist die Annahme einer gleichzeitigen Verseifung der Alkoxy- und Aminogruppe mit nachfolgender Oxydation zum Naphthochinon:

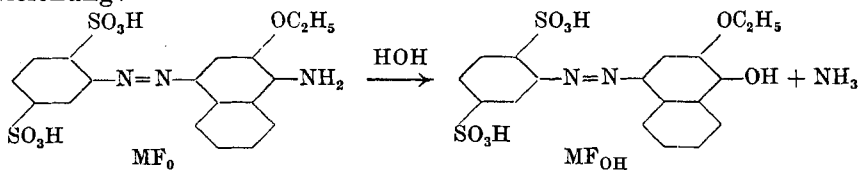




Die bekannte Abbaumethode, Reduktion mittelst Natriumhyposulfit, ergibt aber als Spaltprodukte eindeutig Anilin-2,5-disulfonsäure und 1-Oxy-2-äthoxy-4-aminonaphthalin. Zur Identifizierung der Anilinsulfonsäure wurde das Abbauprodukt diazotiert und mit Amino-naphtholäther gekuppelt. Die Eigenschaften des entstehenden Farbstoffes (Löslichkeit, Absorptionsbanden etc.) stimmen mit denjenigen von MF<sub>0</sub> vollkommen überein. Die Möglichkeit der Abspaltung einer Sulfongruppe, wie sie bei Azofarbstoffen mit o-ständigen SO<sub>3</sub>H-Gruppen hinreichend bekannt ist, ist damit ausgeschlossen. Die Charakterisierung des zweiten Reduktionsproduktes erfolgte über das Dibenzoylderivat. Die gefundenen Analysenwerte bestätigen die vermutete Konstitution:

Chlorhydrat der Base	C <sub>12</sub> H <sub>14</sub> O <sub>2</sub> NCl	Ber. N 5,83	OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> 18,72%
		Gef. „ 5,66	„ 18,65%
Di-benzoessäure-ester	C <sub>26</sub> H <sub>21</sub> O <sub>4</sub> N	Ber. C 76,0	H 5,1 N 3,40%
		Gef. „ 76,2	„ 5,3 „ 3,55%

Dem Einwand, die Verseifung der einen NH<sub>2</sub>-Gruppe könnte erst während der alkalischen Reduktion entstanden sein, wurde durch die quantitative Bestimmung des abgespaltenen Ammoniaks begegnet. Um Fehlerquellen durch tieferegreifende Zersetzung des Farbstoffes möglichst zu vermeiden, wurde die Titration des Ammoniaks bei einer Verseifungstemperatur von 75° durchgeführt. In 3 Versuchen ergab sich ein durchschnittlicher Fehler von nur 6% (Ber. 1 Mol NH<sub>3</sub> auf 1 Mol MF<sub>0</sub>). Aus den am Chlorhydrat der Base C<sub>12</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub>NCl erhaltenen Ausbeuten ist ausserdem zu schliessen, dass die Äthoxylgruppe vollkommen intakt bleibt. Die Einwirkung von Alkalien auf MF<sub>0</sub> erfolgt somit in sehr glatter Umsetzung nach der einfachen Gleichung:



#### Die Einwirkung von Säure auf MF<sub>0</sub>.

Anschliessend an die Untersuchungen in alkalischem Milieu prüften wir das Verhalten von MF<sub>0</sub> gegenüber Säuren. Es konnte festgestellt werden, dass sowohl in salzsaurer wie essigsaurer Lösung die Aminogruppe ebenfalls leicht zur Hydroxylgruppe verseift wird. Die Alkoxygruppe erweist sich auch hier als beständig. Unterhalb 100° ist die Ausbeute an MF<sub>0H</sub> praktisch quantitativ.

### Verseifung in neutralem Medium.

Diesbezügliche Versuche zeigten, dass die Bindung der  $\text{NH}_2$ -Gruppe in dieser Farbstoffkombination auffallend labil ist. Obschon erwartungsgemäss die Geschwindigkeit der Hydrolyse stark herunter gesetzt wird, erhält man auch bei lackmusneutraler Reaktion einen glatten Austausch von  $\text{NH}_2$  gegen  $\text{OH}$ . Dabei ist allerdings zu beachten, dass die Acidität sich während der Reaktion ändert und der hydrolytische Vorgang durch die freiwerdenden Ammoniakmengen katalytisch beschleunigt wird.

### Experimentelle Angaben.

Verseifung mit Alkali:  $\frac{1}{40}$  Mol Farbsäure  $\text{MF}_0$  werden in  $200 \text{ cm}^3$  Wasser und soviel 2-n. Sodalösung gelöst, dass das Gemisch schwach alkalisch reagiert. In einem Rundkolben mit Steigrohr erwärmt man das Ganze während 4 Stunden auf  $70\text{--}80^\circ$ . Es tritt nach kurzer Zeit deutlicher Farbumschlag nach violett ein. Wenn kein Ammoniakgeruch mehr wahrnehmbar ist, wird mit Salzsäure sauer gestellt (Umschlag nach hellgelb) und der entstandene Hydroxyfarbstoff mit 45% Ammoniumsulfat (ber. auf das Vol. der Lösung) ausgesalzen. Der Farbstoff fällt in roten Flocken leicht filtrierbar aus. Er ist stark mit Ammoniumsalz verunreinigt.

Verseifung mit Säure und in neutraler Lösung: Die Ausführung der Versuche erfolgt mit den entsprechenden Abänderungen bezüglich der Aciditäten genau gleich wie im obigen Falle. Als Endpunkt der Umsetzung in saurer Lösung ist der völlige Farbumschlag nach hellgelb zu betrachten.

Reduktion des Verseifungsproduktes: 10 g des neuen Farbstoffes werden in Wasser gelöst, mit Soda schwach alkalisch gestellt und unter gutem Rühren in die klare Lösung Natriumhydrosulfitpulver portionenweise zugegeben. Die Temperatur soll dabei höchstens  $30^\circ$  betragen. Sobald vollständige Entfärbung eintritt, was man gegen Schluss der Reduktion hin durch Neutralisieren beschleunigen kann, wird das Reaktionsgemisch mit Eis gekühlt, schwach angesäuert und sofort wieder mit Bicarbonatlösung alkalisch gemacht. Die in Freiheit gesetzte Base wird in Äther aufgenommen. Die Aufarbeitung der Ätherlösung (bei Abwesenheit von Oxydationsprodukten grün fluoreszierend) soll sehr rasch erfolgen. Man dampft im Vakuum auf ein sehr kleines Volumen ein, versetzt die konz. ätherische Lösung mit Eis und fällt hieraus das Chlorhydrat des 1-Oxy-2-äthoxy-4-Amino-naphthalin mit soviel konz. Salzsäure, bis eine Probe des Äthers auf weiteren Zusatz von Säure keine Fällung mehr ergibt. Das Chlorhydrat hat sich als weisser voluminöser Niederschlag ausgeschieden. Es wird rasch abgenutscht und mit Salzsäure 1:1 gewaschen. An Licht und Luft färbt es sich in kurzer Zeit schwach violett. Umkrystallisieren aus Salzsäure 1:1 liefert ein rein weisses Produkt. Trocknen im Vakuum bei  $60^\circ$ .

Ausbeute: Aus 10 g Rohfarbstoff = ca. 7,5 g reines Diammoniumsalz (Bestimmung durch Titration mit Na-Hyposulfit) erhält man

3,4 g Chlorhydrat = ca. 92%.

Eigenschaften: Weisse Nadeln. Smp.  $235^\circ$  Zers. Die freie Base ist äusserst oxydabel und kaum rein isolierbar.

Benzoylderivat: Eine Probe des Chlorhydrates wird in 10-proz. Natronlauge und Eis gelöst, mit dem fünffachen Gewicht Benzoylchlorid versetzt und einige Minuten stark geschüttelt. Erwärmung ist auf jeden Fall zu vermeiden. Der Ester fällt in gelben Flocken aus, wird abfiltriert und mit verdünnter Natronlauge gewaschen. Aus Alkohol krystallisiert das Derivat rein weiss. Die Analysenresultate stimmen auf den Dibenzoesäure-ester.

Eigenschaften: Farblose Blättchen. Smp.  $186^\circ$ . Leicht löslich in Alkohol und Äther.

#### Identifizierung der Anilin-disulfonsäure.

Statt die Anilin-disulfonsäure aus dem Reduktionsgemisch zu isolieren, verfährt man ebenso sicher und einfacher in folgender Weise: Nach dem Abtrennen der Base wird das Reduktionsgemisch mittelst eines Luftstromes vom überschüssigen Hyposulfit befreit und das Ammoniak weggedampft. Hierauf wird mit Salzsäure angesäuert und das entweichende Schwefeldioxyd auf dem Wasserbade völlig vertrieben. Die verbleibende Lösung wird abgekühlt und diazotiert und mit 1-Amino-2-naphthol-äthyläther gekuppelt. Die Eigenschaften des erhaltenen Farbstoffes sind nach zweimaligem Umfällen genau die gleichen wie die von MF<sub>0</sub> S. 671.

#### Bestimmung des Ammoniaks.

4,51 g (<sup>1</sup>/<sub>100</sub> Mol) MF<sub>0</sub> werden zusammen mit 100 cm<sup>3</sup> Wasser in einen Rundkolben, versehen mit Tropftrichter und Tropfenfänger, eingefüllt. Ein absteigender Kühler verbindet den Kolben mit einer Vorlage von 0,2-n. Salzsäure. Nach Zugabe von 20 cm<sup>3</sup> 2-n. NaOH zur Farbstofflösung wird das Ganze während ca. 5 Stunden auf 75° erwärmt und das überdestillierte Ammoniak durch Rücktitration der Säure mit 0,2-n. NaOH bestimmt.

Resultat: Als Durchschnittswert von 3 Bestimmungen ergibt sich:

4,51 g MF<sub>0</sub> geben 0,160 g NH<sub>3</sub> = 94,5% der Theorie.

#### *Einfluss der Temperatur auf die Stabilität der NH<sub>2</sub>-Gruppe.*

Abgesehen vom 1,2,4-Dinitro-naphthylamin wird in Naphthalinderivaten der Ersatz von Aminogruppen gegen OH mittelst Säure oder Lauge erst bei Temperaturen über 100° und unter Druck beobachtet (vgl. das Verhalten von 1-Naphthylamin<sup>1)</sup> und Amino-oxynaphthalinsulfonsäuren<sup>2)</sup>). Eine etwas erhöhte Empfindlichkeit wird oft bei endständigen Aminogruppen von Polyazofarbstoffen festgestellt. Die in unserem Falle gemachte Beobachtung dürfte erst dann von gewissem technischen Interesse sein, wenn die Hydrolyse auch bei tieferen Temperaturen wie 20—50° eintritt. Wir haben deshalb den Farbstoff MF<sub>0</sub> bei verschiedenen Reaktionstemperaturen und wechselnder Acidität der Verseifung unterworfen. Die Untersuchung lieferte das keineswegs zu erwartende Ergebnis, dass der Umsatz von NH<sub>2</sub> in Hydroxyl in verhältnismässig kurzer Frist schon bei Zimmertemperatur vonstatten geht. Gestützt auf die oben erwähnte allgemeine Erfahrung, dass die Empfindlichkeit einer endständigen Aminogruppe mit der Zahl der Azogruppen eine Steigerung erfährt, lässt sich vermuten, dass bei Polyazofarbstoffen mit Amino-naphtholäther als Endkomponente ähnliche Verhältnisse vorliegen.

In den unten angeführten Versuchen haben wir den Endpunkt der Reaktion jeweilen auf spektroskopischem Wege ermittelt. Die scharfen, sehr weit voneinander liegenden Maxima der Absorptionsbanden des Ausgangs- und Endproduktes eignen sich hiezu vortrefflich. Das Auftreten beider Auslöschungen zeigt das Vorliegen eines Gemisches sehr deutlich an:

<sup>1)</sup> *Farbw. Höchst a. M.*, D.R.P. 74879, 76595.

<sup>2)</sup> *Bayer*, 68721, 69190.

Absorptionsmaxima in Wasser.

Farbstoff	sauer	alkalisch	neutral
MF <sub>0</sub>	λ = 506,0	486,3	490,5 mμ
MF <sub>OH</sub>	λ = 464,1	571,5	477,5 mμ

Die Untersuchungen seien durch folgende Tabelle illustriert:

Tabelle I.

Dauer der Umsetzung von 5 g Farbstoff als Funktion von Temperatur und Acidität.

Bedingungen	t °C	Std.	Bedingungen	t °C	Std.	Bedingungen	t °C	Std.
alkalisch	20	30	sauer	20	72	neutral	20	60
5 g MF <sub>0</sub>	40	15	5 g MF <sub>0</sub>	40	48	5 g MF <sub>0</sub>	40	50
200 cm <sup>3</sup> H <sub>2</sub> O	50	10	200 cm <sup>3</sup> H <sub>2</sub> O	50	30	200 cm <sup>3</sup> H <sub>2</sub> O	50	40
20 cm <sup>3</sup> 2-n. Sodalösung	75	3	20 cm <sup>3</sup> 2-n. Salzsäure	75	6	lackmus- neutral	75	15
	90	1		90	3		90	12
	100	1		100	2		100	10

Die gemachten Befunde bieten somit einen einfachen Weg, um zu der noch unbekanntenen Kombination MF<sub>OH</sub> zu gelangen. Eine Wiedergabe der Darstellung erübrigt sich, da diese analog den auf S. 673 gemachten Angaben erfolgt. Es sei hier nur darauf verwiesen, dass Kochen während der Reaktion sorgfältig zu vermeiden ist, ansonst die Nuance und Ausbeute unter tiefergreifenden Zersetzungen leiden.

Eigenschaften des Monoazofarbstoffes MF<sub>OH</sub>.

Ammoniumsalz: Leuchtend rotes Pulver, sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol. Etwas löslich in Äther.

Bariumsalz: Dunkelrotes Pulver, schwer löslich in Wasser.

Das Natriumsalz färbt auf Wolle ein leuchtendes, gut egalisierendes aber sehr alkaliempfindliches Orange. Technisch ist das Produkt nicht interessant.

Sehr auffallend ist die intensive Farbänderung von hellgelb nach tief violett. Die mittelst Pufferlösungen bestimmte H<sup>+</sup>-Konzentration des Umschlagpunktes liegt zwischen p<sub>H</sub> 11 und p<sub>H</sub> 12.

Analoge Untersuchungen mit anderen Monoazofarbstoffen.

Kenntnis von den für den Eintritt der Hydrolyse verantwortlichen strukturellen Faktoren suchten wir dadurch zu erhalten, dass wir die Substitution in MF<sub>0</sub> nach Art und Stellung sinngemäss änderten.

Änderung von Stellung und Zahl der Sulfongruppen.

Die für diese Untersuchungen benötigten Kombinationen wurden nach dem prinzipiell gleichen Verfahren hergestellt wie MF<sub>0</sub> (s. S. 670). Eventuelle Abweichungen von der Vorschrift sind an der betreffenden Stelle besonders erwähnt.

- MF<sub>1</sub> Sulfanilsäure-1,2-Amino-naphthol-äthyläther.  
 Ausbeute: Wie MF<sub>0</sub>.  
 Eigenschaften: Dunkles Pulver.  
 Natriumsalz in Wasser: orangerot, schwer löslich.  
                   in Alkohol: Farbsäure unlöslich. Natriumsalz orangerot.  
                   in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>: blaviolett.
- MF<sub>2</sub> Metanilsäure-1,2-Amino-naphtholäther.  
 Ausbeute und Eigenschaften wie MF<sub>1</sub>.
- MF<sub>3</sub> Anilin-1,2-Amino-naphtholäther.  
 Zur Kupplung wird bedeutend mehr Alkohol gebraucht. Die Reinigung erfolgt durch Umkrystallisieren aus Alkohol.  
 Eigenschaften: Blaviolettes Pulver.  
 In Wasser: praktisch unlöslich (wenig löslich in verdünnter Salzsäure).  
 In H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>: rein blau, mit Wasser violetter Niederschlag.  
 In Alkohol: Chlorhydrat tief violett löslich, freie Base orange-gelb löslich.  
 In Äther: Chlorhydrat unlöslich, freie Base orange löslich.
- MF<sub>4</sub> Sulfanilsäure-2-Äthoxy-Cleve-säure-(6).  
 Alkoholzusatz ist in diesem Falle überflüssig. Die Darstellung erfolgte nach Fierz, G. O. d. F.<sup>1)</sup> S. 149.  
 Ausbeute nach zweimaligem Umlösen: 97%.  
 Eigenschaften: In Wasser: orangerot; Farbsäure: violett.  
                   In H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>: tief blau.  
                   In Alkohol: orange leicht löslich.

Infolge der stark herabgesetzten Löslichkeiten der ersten 3 Typen in Wasser wurden die Versuchsbedingungen etwas abgeändert. Die Umsetzungen verliefen alle bedeutend langsamer als bei MF<sub>0</sub>. Um ein Bild über die Verseifungsgeschwindigkeit zu erhalten, wurden je 3 g Farbstoff bei 4 verschiedenen Temperaturen und wechselnder Acidität im Thermostaten der Hydrolyse ausgesetzt. Nach den betreffenden Zeitintervallen wurde das gebildete Ammoniak titrimetrisch bestimmt. Das Nähere geht aus der Tabelle II und den experimentellen Angaben hervor. Die Methode beansprucht keine grosse Genauigkeit, dürfte aber zur Gewinnung von Vergleichswerten vollauf genügen.

Nach den Versuchsergebnissen zu schliessen ist der Einfluss der Zahl an SO<sub>3</sub>H-Gruppen auf die Geschwindigkeit der Hydrolyse beträchtlich, aber nicht prinzipieller Natur. Interessant ist die Wirkung, die eine verschiedene Verteilung der Sulfongruppen in der Molekel hervorruft: Obgleich die Kombination MF<sub>4</sub> ebenfalls 2 SO<sub>3</sub>H-Reste enthält, erfolgt der Umsatz bedeutend weniger rasch als bei MF<sub>0</sub>. Ähnliche Beobachtungen wurden bei späteren Untersuchungen gemacht (s. S. 701, 703).

### Experimentelle Angaben.

#### Hydrolyse in Alkali.

Je 3 g Farbstoff wurden wie folgt gelöst:

MF <sub>1</sub> :	45 cm <sup>3</sup> Alkohol + 5 cm <sup>3</sup> H <sub>2</sub> O + 1 g NaOH
MF <sub>2,3</sub> :	30 cm <sup>3</sup> Alkohol + 20 cm <sup>3</sup> „ + 1 g „
MF <sub>4</sub> :	50 cm <sup>3</sup> „ + 1 g „

<sup>1)</sup> G. O. d. F. = Grundlegende Operationen der Farbenchemie.

Tabelle II.

Verseifung der Kombinationen MF<sub>1-4</sub> als Funktion der Temperatur und Acidität.

Umsetzungen von je 3 g Farbstoff in % NH<sub>3</sub> nach 5, 12, 24, 72 Stunden.

Stunden	alkalisch				neutral				sauer			
	5	12	24	72	5	12	24	72	5	12	24	72
Isotherme 100°												
MF <sub>1</sub>	—	—	—	—% NH <sub>3</sub>	—	—	—	—% NH <sub>3</sub>	—	—	—	—% NH <sub>3</sub>
2	55	90	—	—	—	15	53	78	25	67	85	—
3	50	90	—	—	—	12	45	80	30	58	79	—
4	70	95	—	—	40	80	—	—	65	91	—	—
Isotherme 80°												
MF <sub>1</sub>	6	20	43	75% NH <sub>3</sub>	—	—	12	35% NH <sub>3</sub>	—	17	36	62% NH <sub>3</sub>
2	45	92	—	—	—	—	35	50	20	55	78	—
3	45	90	—	—	—	—	32	48	16	50	75	—
4	70	91	—	—	5	—	65	—	48	89	—	—
Isotherme 50°												
MF <sub>1</sub>	—	3	5	—% NH <sub>3</sub>	—	—	—	—% NH <sub>3</sub>	—	—	—	—% NH <sub>3</sub>
2	—	18	41	65	—	—	7	26	5	20	36	62
3	—	22	50	71	—	—	5	25	8	17	41	58
4	8	40	75	—	3	12	28	40	11	32	51	80
Isotherme 20°												
MF <sub>1</sub>	—	—	—	—% NH <sub>3</sub>	—	—	—	—% NH <sub>3</sub>	—	—	—	—% NH <sub>3</sub>
2	—	—	—	8	—	—	—	—	—	—	—	—
3	—	—	—	12	—	—	—	—	—	—	—	7
4	—	—	14	50	—	—	—	—	—	—	—	20

In einem Rundkolben (100 cm<sup>3</sup>), versehen mit Steigrohr, wurden die Lösungen während der betreffenden Zeitdauer im Thermostaten erwärmt. Der während der Reaktion flüchtige Anteil an Ammoniak wurde in Salzsäure aufgefangen. Nach Beendigung des Versuches wird der unveränderte Farbstoff mit starker Salzsäure gefällt, filtriert und mehrmals mit Salzsäure 1:1 nachgewaschen. Hierauf werden Filtrat und vorgelegte Salzsäure vereinigt, alkalisch gemacht und das NH<sub>3</sub> in eine Vorlage von 0,2-n. Salzsäure destilliert. Rücktitration mit 0,2-n. NaOH.

#### Hydrolyse in neutralem Medium.

Die Versuchsanordnung ist die gleiche wie oben. MF<sub>1</sub> wurde als freie Base zum Versuch gebracht. Die drei übrigen Kombinationen wurden mittelst Tüpfelreaktionen lackmusneutral gestellt.

#### Hydrolyse in saurem Medium.

Lösungsverhältnisse und Aufarbeitung sind die gleichen wie oben. An Stelle der alkalischen Zusätze tritt eine solche von je 1 cm<sup>3</sup> 30-proz. Salzsäure. Singemäss fällt die Notwendigkeit einer Ammoniak-Absorption während der Versuche weg.

*Änderung der 2-Substitution der Kupplungskomponente in MF<sub>0</sub>.*

Der Ersatz der Äthoxylgruppe von MF<sub>0</sub> durch andere Reste soll über den Einfluss der o-Substitution auf die Aminogruppe Aufschluss erteilen. Es wurden hiezu folgende Farbtypen hergestellt:

- MF<sub>5</sub> Anilin-2,5-disulfonsäure-1-Naphthylamin.  
Darstellung wie MF<sub>0</sub>.  
Eigenschaften: Braunrotes Pulver.  
In Wasser: orange, Farbsäure violett.  
In H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>: kirschrot.
- MF<sub>6</sub> Anilin-2,5-disulfonsäure-1,2-Amino-methoxy-naphthalin.  
Darstellung und Ausbeute analog MF<sub>0</sub>.  
Eigenschaften: Wie MF<sub>0</sub>.  
(Die Herstellung des 1,2-Amino-methoxy-naphthalins ist im Anschluss an diesen Abschnitt beschrieben.)
- MF<sub>7</sub> Anilin-2,5-disulfonsäure-1-Amino-2-methyl-naphthalin.  
Darstellung und Ausbeute wie MF<sub>0</sub>.  
Eigenschaften: Braunes Pulver.  
In Wasser: orangerot; in Alkohol: orange.  
In H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>: violett.  
Über die Herstellung der Kupplungskomponente siehe *Fierz* und *Mannhart*<sup>1)</sup>.
- MF<sub>8</sub> Sulfanilsäure-1-Amino-2-naphthalinsulfonsäure.  
Darstellung wie MF<sub>4</sub> S. 676. Der Farbstoff krystallisiert aus saurer Lösung in glänzenden violetten Blättchen.  
Eigenschaften: Rotbraunes Pulver.  
In Wasser: orange.  
In H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>: violett.
- MF<sub>9</sub> Anilin-2,5-disulfonsäure-Kresidin(m-Amino-p-kresol-methyläther).  
Darstellung wie MF<sub>0</sub>.  
Eigenschaften: Braunes Pulver.  
In Wasser: orange, ziemlich schwer löslich.  
In Alkohol: gelb.  
In H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>: braunrot.

Das Verhalten dieser Farbstoffe gegenüber Säure und Alkali ist sehr verschieden. Die Aminogruppe in MF<sub>5</sub> erweist sich auch bei tagelangem Erhitzen auf dem Wasserbade diesen Reagenzien gegenüber als vollkommen beständig. Es tritt dabei unter Bildung dunkler verharzter Produkte wohl geringe Zersetzung ein, Ammoniak-Entwicklung oder Farbumschlag konnte dagegen nicht beobachtet werden. Darnach ist die o-Substitution zur Aminogruppe von entscheidender Bedeutung für deren Empfindlichkeit. MF<sub>6</sub> verhielt sich den Erwartungen gemäss analog MF<sub>0</sub>. Weniger vorauszusehen war das Ergebnis bei Ersatz der Äthoxylgruppe durch Methyl. Überraschenderweise wird die o-ständige Bindung auch durch diese eher basische Gruppe stark gelockert. Wenn auch etwas langsamer als bei MF<sub>0</sub>, so wird die NH<sub>2</sub>-Gruppe in MF<sub>7</sub> doch glatt gegen Hydroxyl ausgetauscht. Selbst bei Zimmertemperatur findet allmähliche Umsetzung statt. (Nach 72 Stunden hat sich ca. 60% OH-Farbstoff gebildet.)

<sup>1)</sup> H. E. Fierz und E. Mannhart, *Helv.* **20**, 1024 (1937); E. Reich, Diss. Zürich, 1937.

Umso interessanter erscheint die Feststellung, dass bei Einführung einer stark sauren Gruppe, wie  $\text{SO}_3\text{H}$ -, der Farbstoff  $\text{MF}_8$  vollkommen stabil ist. Wie beim unsubstituierten  $\text{MF}_5$  war nicht die geringste  $\text{NH}_3$ -Entwicklung nachweisbar. Es scheinen demnach nicht irgend welche sterischen Gründe, sondern in erster Linie Reste mit basischem oder neutralem Charakter die Hydrolyse der Aminogruppe zu begünstigen.

Um auch ein Analogon in der Benzolreihe zu untersuchen, haben wir die Kombination  $\text{MF}_9$  denselben Bedingungen unterworfen. Sie erwies sich als sehr beständig und eine Abspaltung der Aminogruppe konnte in keinem Falle beobachtet werden. Es entspricht dies den Erwartungen, da die 1-Stellung im Naphthalinkern besondere Eigenschaften aufweist und einen Vergleich mit entsprechenden Benzolderivaten nicht zulässt.

Eine rein qualitativ orientierende tabellarische Übersicht soll die Ergebnisse der Untersuchungen an den Monoazofarbstoffen  $\text{MF}_{0-9}$  zusammenfassen.

Azo- und Äthoxylgruppe haben sich in jedem Falle als beständig erwiesen.

Tabelle III.

Durch  $\pm$  wird nur ausgedrückt, ob der Austausch der Aminogruppe gegen OH positiv oder negativ verlaufen ist.

Komb.	Verseifung in der		Komb.	Verseifung in der	
	Wärme	Kälte		Wärme	Kälte
$\text{MF}_0$	+	+	$\text{MF}_5$	-	-
$\text{MF}_1$	+	-	$\text{MF}_6$	+	+
$\text{MF}_2$	+	-	$\text{MF}_7$	+	+
$\text{MF}_3$	+	-	$\text{MF}_8$	-	-
$\text{MF}_4$	+	+	$\text{MF}_9$	-	-

Zur Darstellung von  $\text{MF}_6$ .

1-Amino-2-methoxy-naphthalin.

Der für  $\text{MF}_6$  notwendige Äther wurde wie folgt hergestellt. Die in der Literatur vorgeschlagenen Wege führen nicht oder nur unbefriedigend zum Ziel. Die einfachste Methode, die Reduktion von Benzol-azo-o-methoxy-naphthalin scheitert trotz gegenteiligen Literaturangaben<sup>1)</sup> an der Unmöglichkeit, die Hydroxylgruppe des o-Oxyazokörpers zu alkylieren. Die Amidierung von 1-Halogen-2-naphthol-methyläther unter Druck lieferte nur sehr geringe Mengen Aminoäther<sup>2)</sup>. Der Vorschlag der *I. G. Farbenindustrie*, Methylierung

<sup>1)</sup> Weinberg, B. 20, 3172 (1887); Charrier und Ferreri, G. 41, II 717 (1911); 42 II, 121, 144 (1912); 43 I, 550, II, 223 (1913). — Cassella & Co., D.R.P. 44209, 44770, 45827, Pat. Anm. C 2403.

<sup>2)</sup> CIBA, Ges. f. Chem. Ind., Basel, D.R.P. 561315.



von Oxy-naphthalincarbonsäure-amiden und nachfolgender *Hoffmann'scher* Abbau kam für unseren Zweck nicht in Betracht. Die Nitrierung von 2-Naphthol<sup>1)</sup> oder Nerolin<sup>2)</sup> mit nachfolgender Reduktion ergibt in erster Stufe ein schwer trennbares Isomerengemisch. Viel bessere Resultate erhält man bei der Nitrierung von 2-Acetyl-amino-naphthalin. Das 1-Nitro-acetyl-naphthylamin lässt sich einfach und quantitativ von den Isomeren trennen. Das Nitronaphthol wird hieraus durch Verseifung mittelst starker Natronlauge gewonnen (Methode I).

Um die Bildung von Isomeren völlig auszuschalten, sind wir zur Darstellung des Nitronaphthols von 1-Nitroso-2-naphthol ausgegangen. Die Oxydation des letzteren mit Salpetersäure wird von *Stenhouse* und *Groves* kurz erwähnt<sup>3)</sup>. Über Ausbeute, Versuchsbedingungen und Identifizierungen der erhaltenen Produkte sind jedoch keine näheren Angaben gemacht. Es gelang uns auf diese Weise eine bedeutend höhere Gesamtausbeute an Aminoäther zu erreichen als nach den übrigen erwähnten Methoden. Nitrosierung des 2-Naphthols, Methylierung des 1-Nitro-2-naphthols sowie die Reduktion verlaufen glatt. Die Oxydation des Nitrosokörpers ist sehr empfindlich gegenüber Temperaturschwankungen. Wir haben die erhaltenen Körper mit denen nach Methode I (s. oben) hergestellten verglichen und einwandfrei als identisch befunden.

### Experimentelle Angaben.

#### 1-Nitroso-2-naphthol.

Darstellung nach den Angaben in *H. E. Fierz*, G. O. d. F. S. 60.

Aus 100 g 2-Naphthol werden ca. 280 g scharf abgesaugtes, feuchtes Nitroso-produkt erhalten.

1-Nitro-2-naphthol: Oxydation mit Salpetersäure.

50 g feuchtes Nitronaphthol werden in 500 cm<sup>3</sup> Wasser aufgeschlämmt und die Lösung mit Eis auf 10° gestellt. Bei dieser Temperatur gibt man unter gutem Rühren aus einem Tropftrichter im Verlaufe von 2 Stunden 500 cm<sup>3</sup> HNO<sub>3</sub> (D = 1,25), wobei man die Temperatur auf 15° steigen lässt. Diese Temperatur ist genau innezuhalten, da die Reaktion unterhalb 15° zu träge verläuft und andererseits bei höherer Temperatur Verharzungen eintreten. Der Beginn der Reaktion lässt sich an den entweichenden nitrosen Gasen erkennen. Man rührt 10 Stunden (nach *Stenhouse* soll die Reaktion schon nach 1 Stunde beendet sein). Das gelbe Nitrosoprodukt nimmt langsam eine graugrüne Farbe an. Hierauf wird filtriert, der Rückstand in sehr verdünnter Natronlauge gelöst (eventuell vorhandenes Nitronaphthol bleibt ungelöst), filtriert und mit Essigsäure das Nitronaphthol gefällt. Es entsteht ein braungelber Niederschlag, der abgenutscht und getrocknet durch Hochvakuumdestillation reines Nitronaphthol liefert.

Ausbeute: Berechnet auf 2-Naphthol:

Aus 20 g feuchtem Nitronaphthol = 7,1 g 2-Naphthol erhält man 4 g 1-Nitro-2-naphthol = 43%.

Zitronengelbe Krystalle. Smp. 102°. Sdp.<sub>0,05 mm</sub> = 115°.

<sup>1)</sup> *A. Pictet*, C. 1903 II, 1109; *Liebermann* und *P. Jacobson*, A. 211, 46 (1882).

<sup>2)</sup> *F. Gaess*, J. pr. [2] 43, 37 (1891); 45, 614 (1892); 46, 160 (1892); *Paul*, Z. angew. Ch. 9, 621 (1896); *Mundici*, G. 39, II, 127 (1909); *Wittkampff*, B. 17, 394 (1884).

<sup>3)</sup> *J. Stenhouse* und *C. Groves*, A. 189, 151 (1877).

Methylierung des Nitronaphthols mit Dimethylsulfat in Toluol:

Das Nitronaphthol wird in wenig Wasser und Natronlauge heiss gelöst und die alkalische Lösung erkalten gelassen. Das Nitronaphtholnatrium scheidet sich in tiefroten Krystallen ab. Man filtriert, wäscht mit kaltem Wasser und trocknet bei 100°.

10 g dieses Natriumsalzes werden in 30 cm<sup>3</sup> Toluol aufgeschlämmt und in einem Dreihalskolben mit Rührer, Rückflusskühler und Tropftrichter zum Sieden erhitzt. Unter gutem Rühren lässt man 8 g (1,3 Mol) Dimethylsulfat in das heisse Gemisch tropfen und hält noch 2 Stunden im Sieden. Hierauf versetzt man mit 100 cm<sup>3</sup> 2-n. NaOH und hält noch einige Zeit auf 100°. Nach dem Abkühlen wird in Äther aufgenommen und dieser mit verdünnter Natronlauge gewaschen. Nach dem Abdampfen erhält man ein Rohprodukt vom Smp. 128°. Die Reinigung erfolgt durch Umkrystallisieren aus Eisessig.

Ausbeute: 10 g Nitronaphtholnatrium ergeben 8 g Äther = 83%.

Hellgelbe Nadeln, die am Licht grünlich werden. Smp. 130°.

Aus der alkalischen Mutterlauge lässt sich noch 0,5 g Nitronaphthol zurückgewinnen.

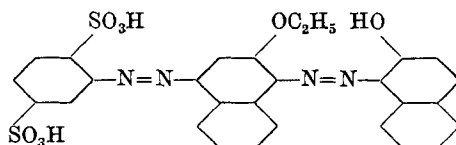
#### Reduktion nach Béchamp.

In einem Rundkolben mit Rührer werden 100 g Eisen mit 20 cm<sup>3</sup> Wasser und 10 cm<sup>3</sup> konz. HCl bis zum Aufhören der Wasserstoffentwicklung auf dem Wasserbad erwärmt. In den gut gerührten angeätzten Eisenbrei gibt man aus einem Tropftrichter die alkoholische Lösung von 10 g 1-Nitro-2-naphthol-methyläther portionenweise zu. Auf diese Art gelangt das über 100° schmelzende Nitroprodukt sehr fein verteilt zur Reduktion. Der Alkohol verdampft augenblicklich. Nach vollständiger Zugabe wird noch 1 Stunde weiter gerührt, abgekühlt und mit Natronlauge schwach alkalisch gemacht. Das Reduktionsgemisch wird mehrmals mit Benzol extrahiert und das Chlorhydrat des Aminoäthers durch Einleiten von Chlorwasserstoffgas gefällt. Mit verdünnter Natronlauge wird das Amin in Freiheit gesetzt, wieder in Äther aufgenommen, getrocknet und im Vakuum destilliert. Der so gewonnene Amino-naphthol-methyläther zeigt den richtigen Schmelzpunkt 54°. Sdp.<sub>0,05 mm</sub> = 110°.

Ausbeute: 10 g Nitroprodukt geben 5,5 g Amin = 65%.

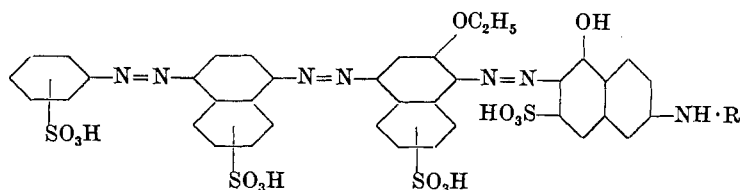
## II. Disazofarbstoffe.

### Darstellung des Disazofarbstoffes DF<sub>0</sub>.



1-Amino-2-naphthol-äthyläther und seine Sulfonsäuren gelangten in den 80er Jahren erstmals zur Verwendung in der Farbstoffindustrie. *Cassella & Cie.* hat als erste ein Verfahren zur Darstellung primärer Polyazofarbstoffe zum Patent angemeldet, worin an Stelle von unsubstituiertem 1-Naphthylamin dessen o-Oxyäther vorge schlagen werden <sup>1)</sup>. Die Herstellung sekundärer Polyazofarbstoffe der allgemeinen Formel:

<sup>1)</sup> *Cassella & Cie.*, D.R.P. 58306, 65077, 66351, 68171, 82072; *Bayer*, D.R.P. 53,799, 57021, 75551, 63274, 73551, 75411, 74059, 74060, 69155, 71015, 68529, 67261, 77703, 86314, 82074, 92469; *B.A.S.F.*, D.R.P. 12451, 88595; *I. G. Farbenindustrie*, D.R.P. 477448, 493456, 483652; *Meister, Lucius & Brüning*, D.R.P. 69095, 93499, 96858.

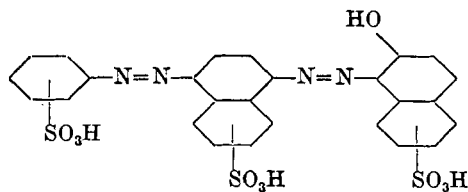


Typ Siriuslichtblau 6GL

gelangt aber erst im Jahre 1925 der *I. G. Farbenindustrie*<sup>1)</sup>. Die Kupplung der Endkomponente erfolgt infolge einer ausserordentlichen Alkaliempfindlichkeit des Diazosalzes des endständigen Aminonaphtholäthers in wässrigem Pyridin. Für sekundäre Disazofarbstoffe vom Typus des DF<sub>0</sub> treten diese Kupplungsschwierigkeiten stark zurück. (Vgl. die diesbezüglichen Versuche S. 684.) Dagegen zeigt das Diazosalz des entsprechenden Monoazofarbstoffes anderweitig abnormes Verhalten, weshalb auf die Herstellung dieser Kombination etwas näher eingegangen werden soll.

#### Diazotierung des Monoazofarbstoffes MF<sub>0</sub>.

Die Herstellung von Farbstoffkombinationen wie:



unterscheidet sich von derjenigen einfacher Monoazofarbstoffe in erster Linie durch die meist weniger glatt verlaufende Diazotierung des Amino-azokörpers. Die in Betracht fallenden Monoazofarbstoffe sind meist sehr schwer löslich in Salzsäure und erfordern zur vollständigen Umsetzung mit salpetriger Säure mannigfache Abänderungen der sog. „direkten“ Diazotierungsmethode. In vielen Fällen gelangt man nach dem „indirekten“ Verfahren zum gewünschten Ziel, unter Umständen sind aber eigentliche Kunstgriffe notwendig<sup>2)</sup>. Dem Übelstand, dass infolge der langen Reaktionsdauer unvermeidlich Verluste an Stickstofftrioxyd eintreten, wird durch Zugabe eines entsprechenden Überschusses an Natriumnitrit abgeholfen. Ein solcher schadet im allgemeinen nicht, da das Diazosalz vor der Kupplung isoliert wird. Im grossen und ganzen aber beschränken sich die Diazotierungsschwierigkeiten auf das physikalische Problem, den Farbstoff in der geeignetsten Form zur Reaktion zu bringen.

<sup>1)</sup> *I. G. Farbenindustrie*, D.R.P. 450998, 453133, 476080, 481642, 478045, 481494, 586638, 538669; *CIBA, Ges. f. Chem. Ind.*, Basel, D.R.P. 566103; *I. R. Geigy*, D.R.P. 557298.

<sup>2)</sup> Vgl. *Fierz*, Organ. Künstl. Farbstoffe.

In dieser Hinsicht erweist sich die Kombination  $MF_0$  als unangenehme Ausnahme. Wir stellten fest, dass sich bei der Diazotierung dieses Farbstoffes zu den üblichen physikalischen noch eine rein chemische Schwierigkeit gesellt. Das Diazosalz bzw. der Amino-äther erweist sich gegenüber der oxydierenden Wirkung der salpetrigen Säure als sehr empfindlich. Eine Anzahl von Versuchen (s. Tabelle IV) nach der direkten und indirekten Methode, bei denen die Nitritmengen, die Temperatur von  $0-20^{\circ}$  und die Konzentrationen mehrfach geändert wurden, führten zu keinem annehmbaren Ergebnis: Entweder verläuft die Reaktion nicht zu Ende oder aber sie geht in anderer Richtung weiter. Die hiebei entstehenden Produkte sind hellbraun gefärbt, ausserordentlich wasserlöslich und vereinigen sich nicht mehr mit Kupplungskomponenten. Ein Hinweis auf diese Anormalität findet sich nur in *Ullmann*<sup>1)</sup>, wo die Diazotierung des Amino-naphtholäthers unter dem Vermerk „Oxydation“ als sehr schwierig bezeichnet wird. Wir haben diesen Gegenstand nicht weiter verfolgt, sondern durch geeignete Massnahmen die Oxydationserscheinung möglichst zu umgehen gesucht. Versuche, nach *Sandmeyer* die Farbsäure unter Zusatz von Kupfer(II)-sulfat zu diazotieren, zeitigten keine Verbesserung der Resultate. Eine solche musste sich schliesslich auf die Regulierung der Reaktionsdauer und eine richtige Dosierung der Natriumnitritmenge beschränken: Bei Temperaturen unterhalb  $10^{\circ}$  verläuft die Diazotierung zu träge und unvollständig. Gleichzeitig wird der grösste Teil an gebildetem Diazosalz oxydiert, bevor sich die Gesamtmenge des Farbstoffes umgesetzt hat. Erhöht man die Temperatur zur Herabsetzung der Reaktionsdauer über  $10^{\circ}$ , so tritt unter Entwicklung eines dunklen Schaumes Zersetzung ein. Es gelang uns, beide Übelstände durch Abänderung der indirekten Methode auf denkbar einfache Weise weitgehend zu beheben. Fügt man zu Beginn der Diazotierung der vorgelegten Salzsäure ca. 10% Kochsalz zu und sorgt man für Beibehaltung dieser Salzkonzentration während der Reaktion, so erhält man in viel kürzerer Zeit völlige Umsetzung und relativ gute Ausbeuten. Eine Erklärung hiefür dürfte sich darin finden, dass die Ausfällung des Farbstoffes im Gegensatz zur salzfreien Lösung in so feiner Form erfolgt, dass die Reaktion trotzdem rasch und quantitativ weiter geht. Zugleich wird schon während der Reaktion ein Teil des Diazosalzes ausgefällt und damit der Oxydation weitgehend entzogen. Den Endpunkt erkennt man am Farbumschlag nach braun und an der rein blauen Nuance einer Kupplungsprobe mit 2-Naphthol.

Im experimentellen Teil (S. 686) sind die optimalen Bedingungen im einzelnen angeführt. Ausbeuten über 65—70% dürften dem Zufall zugeschrieben werden. In folgender Tabelle ist eine Zusammen-

<sup>1)</sup> Enzyklopädie der technischen Chemie, Bd. 7, S. 816.

stellung der Versuchsergebnisse der einzelnen Methoden wieder- gegeben. Die Ausbeuten wurden annäherungsweise durch Titration eines aliquoten Teils des isolierten Diazosalzes mit Natriumhyposulfit- lösung bestimmt. Über das diesbezügliche Verhalten von Farbstoffen ähnlicher Konstitution vgl. S. 700.

Tabelle IV.

Diazotierungsversuche von MF<sub>0</sub> nach verschiedenen Methoden.

Die in molaren Verhältnissen angeführten Zahlen beziehen sich sämtlich auf einen Ansatz von  $\frac{1}{20}$  Mol MF<sub>0</sub>.

Versuch Nr.	t °C	NaNO <sub>2</sub> Mol	HCl Mol	CuSO <sub>4</sub> g	NaCl Vol%	Std.	Ausb. %	Bemerkungen	
Direkte Methode	1	0—5	1,0	4	—	—	5	0	unvollständig
	2	10—15	1,0	4	—	—	5	0	„
	3	20	1,0	4	—	—	5	0	teilw. zersetzt
	4	0—5	1,3	4,5	—	—	4	0	unvollständig
	5	15—20	1,3	4	—	—	4	0	zersetzt
	6	10	2,0	5	—	—	3	0	völlig oxydiert
Dir. Methode	7	10—15	1,2	—	2,0	—	2,5	0	oxydiert
CuSO <sub>4</sub>	8	0—10	1,2	—	2,0	—	3	0	unvollständig
Indirekte Methode	9	0—5	1,0	4	—	—	3	0	unvollständig
	10	0—5	1,5	4	—	—	4	15	gr. T. oxydiert
	11	10—15	1,3	4	—	—	2	35	„ „ „
	12	10—12	1,5	4	—	—	2	30	„ „ „
Indir. Meth.	13	0—5	1,3	4	—	10	3	40	teilw. oxydiert
+ NaCl	14	10	1,3	4	—	10	1	55	
	15	10	1,5	4	—	10	0,75	60	
	16	10	1,3	4	—	10	1	65	
	17	10	1,3	4	—	10	1	65	
	18	10	1,3	4	—	10	1	55	

### Die Kupplung mit 2-Naphthol.

Zur Prüfung der Alkaliempfindlichkeit dieser Diazosalze haben wir die Kupplung mit 2-Naphthol in verschiedenen Medien durchgeführt. Eine gemessene Menge Diazosalzlösung wurde in 4 Teile geteilt und je 1 Teil in Natronlauge, Soda, Ammoniak + Alkohol und wässrigem Pyridin mit 2-Naphthol kombiniert. Alle Versuche wurden in gleicher Weise aufgearbeitet. Die erhaltenen Produkte wurden titrimetrisch (Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) sowie spektroskopisch und färberisch auf die Reinheit der Nuance geprüft.

### Versuchsergebnisse.

1. Pyridin und Wasser (nach Angaben im D.R.P. 450998<sup>1)</sup>): 3,6 g 2-Naphthol, 60 cm<sup>3</sup> H<sub>2</sub>O, 180 cm<sup>3</sup> Pyridin werden mit der Lösung des Diazosalzes (entsprechend  $\frac{1}{40}$

<sup>1)</sup> Frdl. 15, 521ff.

Mol MF<sub>0</sub>) in 20 cm<sup>3</sup> H<sub>2</sub>O vermischt. Temperatur 5—8°. Über Nacht wird stehen gelassen, dann mit Salzsäure 1:1 neutralisiert und soviel Kochsalz zugegeben, bis der Farbstoff eben auszufallen beginnt. Abblasen des Pyridins mit Wasserdampf ist in diesem Falle nicht geeignet, da sich der Farbstoff bei dieser Temperatur bereits zersetzt. Durch zweimaliges Umfällen aus schwach sodaalkalischer Lösung wird er vom restlichen Pyridinchlorhydrat befreit und bei 50° getrocknet. Das Produkt ist so zur spektroskopischen Untersuchung rein genug.

Ausbeute (ber. auf Monoazofarbstoff): 58%.

Absorption (in Wasser):  $\lambda = 589,0 \text{ m}\mu$   
(in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>):  $\lambda = 543,5 \text{ m}\mu$

2. Ammoniak + Alkohol: 3,6 g 2-Naphthol, 150 cm<sup>3</sup> Alkohol (96%), 20 cm<sup>3</sup> H<sub>2</sub>O, 10 cm<sup>3</sup> NH<sub>3</sub> (25%). Gleiche Menge Diazosalz. Temperatur 5—8°. Aufarbeitung wie unter 1.

Ausbeute (ber. auf Monoazofarbstoff): 55%.

Absorption (in Wasser):  $\lambda = 588,7 \text{ m}\mu$   
(in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>):  $\lambda = 544,0 \text{ m}\mu$

3. Soda-alkalisch: 3,6 g 2-Naphthol, 12,5 cm<sup>3</sup> 2-n. NaOH, 50 cm<sup>3</sup> H<sub>2</sub>O, 60 cm<sup>3</sup> 2-n. Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. Ohne zu neutralisieren, Aussalzen mit 15% Kochsalz; weiter wie oben. Ausbeute: 60%.

Absorption (in Wasser):  $\lambda = 589,0 \text{ m}\mu$   
(in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>):  $\lambda = 544,0 \text{ m}\mu$

4. Laugen-alkalisch: 3,6 g 2-Naphthol, 38 cm<sup>3</sup> 2-n. NaOH, gleiche Menge Diazosalz wie oben. Temperatur 5°. Beim Zusammengeben der Komponenten entsteht an Stelle der reinen Blaufärbung eine schmutzig violette Farbe. Schon ein sehr geringer Überschuss an freiem Alkali bewirkt die Zerstörung des Diazosalzes.

Ausbeute: = 0%.

Aus diesen Versuchen ist zu ersehen, dass die ersten 3 Methoden praktisch gleichwertig sind. Auf freies Alkali dagegen ist das Diazosalz sehr empfindlich, was beim Lösen des 2-Naphthols zu beachten ist. Die verhältnismässig geringen Ausbeuten sind keineswegs auf den Verlauf der Kupplungsreaktion zurückzuführen, sondern werden durch mangelhafte Diazotierung bedingt. Quantitativ verfolgte Kupplungsversuche bestätigen dies:

Diazosalz		Farbstoff	Ausbeute
g	%	g	%
2,9	(63)	3,3	92
3,2	(69)	3,8	94
2,8	(61)	3,1	90
3,0	(65)	3,5	93

Die Farbstoffausbeute ist bezogen auf Menge Diazosalz. Diese wurde titrimetrisch bestimmt. Die in ( ) angeführten %-Zahlen = Ausbeute Diazosalz bez. auf Monoazofarbstoff. Der Unterschied des Diazotierungsverlaufes von der Kupplung ist deutlich.

Ebensogut verläuft die Kupplung mit *Schäffer-Salz*, R-Salz und Resorcin. Interessanterweise ist es uns dagegen nach keiner der 3 ersten Methoden gelungen, 1-Naphthol mit dem Diazosalz zu kombinieren. Nur in stark laugenalkalischer Lösung tritt intensiver Farbumschlag nach tief blauviolett ein. Im Verlaufe der Reaktion wird das Blau aber immer unansehnlicher und macht einem schmutzigen

Violettrot Platz. Auf Zusatz von Kochsalz fällt ein dunkles Pulver aus, das sich nur in konz. Natronlauge teilweise wieder mit blauvioletter Farbe löst. Diese wird aber rasch trübe und man hat nicht den Eindruck, dass ein richtiger Farbstoff vorliege. Es gelang auf keine Weise, den Disazofarbstoff mit 1-Naphthol als Endkomponente herzustellen.

Für die Herstellung von DF<sub>0</sub> haben sich folgende optimalen Bedingungen ergeben:

#### Darstellung von DF<sub>0</sub>.

##### Diazotierung des Monoazofarbstoffes MF<sub>0</sub>.

$\frac{1}{10}$  Mol der Farbsäure MF<sub>0</sub> werden in 500 cm<sup>3</sup> Wasser und 10,6 g calc. Soda gelöst und mit 9 g (1,3 Mol) Natriumnitrit (100%) versetzt. Andererseits werden in einem 3-Liter-Becherglas 50 cm<sup>3</sup> HCl 30% (ca. 0,5 Mol), 300 cm<sup>3</sup> Wasser und 10% (30 g) Kochsalz vermischt und die Lösung auf 10° gekühlt. Nun lässt man aus einem Tropftrichter etwa den zehnten Teil der Farbstofflösung unter gutem Rühren auf einmal zufließen. Man wartet, bis vollständige Diazotierung eingetreten ist, was am Farbumschlag von violett nach braun erkennbar ist. Hierauf geht die Reaktion viel rascher vonstatten, und die Zugabe des Farbstoffes kann beschleunigt werden. Zugleich sorgt man dafür, dass die Kochsalzkonzentration stets etwa 10-proz. bleibt. Die Temperatur wird sorgfältig auf 10° gehalten, um Bildung von dunklem Schaum bzw. Verzögerung der Umsetzung zu vermeiden. Nach ca.  $\frac{3}{4}$  Stunden ist die Gesamtmenge MF<sub>0</sub> zugegeben. Man rührt noch einige Zeit weiter, bis die Farbe der Mischung nach hellbraun umgeschlagen hat. Sollte die Violettfärbung innert einer weiteren halben Stunde nicht vollständig verschwunden sein, so gibt man vorsichtig in kleinen Portionen noch weitere 0,01—0,03 Mol NaNO<sub>2</sub> als 20-proz. Lösung zu. Das Ende der Diazotierung lässt sich auch leicht in der Weise bestimmen, dass man eine kleine Probe der Reaktionsmischung herauspipettiert, mit wenig Kochsalz versetzt, filtriert, auswäscht und in sodaalkalischer Lösung mit 2-Naphthol kuppelt. Es soll eine reinblaue Nuance entstehen. Ist die Farbe stark rotstichig oder gar violett, so ist noch ein wesentlicher Teil unverbrauchter Monoazofarbstoff vorhanden. Ist die ausgesalzene Menge sehr gering, so kann auf weitgehende Oxydation geschlossen werden. Hierauf salzt man das Diazosalz mit weiteren 10% Kochsalz völlig aus, filtriert unter Zugabe von wenig Eis, wäscht dreimal mit 5-proz. Kochsalzlösung und bringt das Ganze in Wasser zur Aufschlammung.

##### Kupplung mit 2-Naphthol.

14,4 g 2-Naphthol werden in genau 5 cm<sup>3</sup> 2-n. NaOH und 200 cm<sup>3</sup> Wasser gelöst. Hierauf setzt man soviel Soda zu, dass die Neutralisation während der Kupplung nur bis zur Bicarbonatstufe erfolgt, wodurch das lästige Schäumen vermieden wird. In die auf 5—8° gekühlte Lösung gibt man unter Rühren nach und nach die Aufschlammung des Diazosalzes. Die Kupplung erfolgt sofort in rein blau. Der Farbstoff fällt über Nacht zum grössten Teil aus, wird aber zur besseren Filtration zuerst neutralisiert und mit Kochsalz ausgesalzen. Man fällt noch einmal aus Wasser um, wäscht zweimal mit 5-proz. Kochsalzlösung und trocknet bei max. 50—60°.

Ausbeute (bez. auf Monoazofarbstoff): ca. 60%.

Eigenschaften: Dunkles Pulver, bronzierend.

In Wasser: rein blau, leicht löslich, mit Salzsäure etwas rotstichiger.

In H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>: violett, auf Verdünnen mit Wasser blauer Niederschlag.

Absorption: in Wasser  $\lambda = 589,0 \text{ m}\mu$       in HCl = 580,0 m $\mu$   
in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>  $\lambda = 544,0 \text{ m}\mu$       in NaOH = wie in H<sub>2</sub>O.

Ausfärbung: Auf Wolle reines Blau, schlecht egalisierend. Geringe substantive Eigenschaften.

*Hydrolytische Spaltung und Abbauprodukte des Disazofarbstoffes DF<sub>0</sub>.*

Einleitend haben wir erwähnt, dass die Misserfolge einer Überführung des Disazofarbstoffes DF<sub>0</sub> in den Metallkomplex einer auffallenden Instabilität dieser Molekel zuzuschreiben sind. Wir haben diesen Gegenstand weiter verfolgt und festgestellt, dass diese Farbstoffkombination unabhängig von der Gegenwart von Schwermetallsalzen sowohl in saurer wie auch in alkalischer Lösung leicht der Zersetzung anheim fällt und auch anderweitig ihren äusserst labilen Charakter beweist: längeres Kochen der freien Farbsäure in alkoholischer Lösung führt bereits zur Zerstörung. Mit Schwefelsäure auf Wolle ausgeführt, erhält man nach dreiviertelstündigem Färbeprozess ein stumpfes Violett, mit Essigsäure dagegen eine rein blaue Nuance. Beim Trocknen bei 80—100° zersetzt sich der Farbstoff vollständig.

Erstes Erfordernis zur Klärung der strukturellen Ursachen des Zerfalls war die Isolierung und Identifizierung der Spaltprodukte. Einwandfreie Rückschlüsse liessen sich aber nur bei Verwendung eines völlig reinen Ausgangsproduktes ziehen.

Zur endgültigen Reinigung von DF<sub>0</sub> hat sich folgendes Verfahren bewährt.

Reinigung des Disazofarbstoffes DF<sub>0</sub>.

10 g Farbstoff werden in 1 Liter Wasser gelöst und mit Salzsäure kongosauer gestellt. Zur Entfernung eventuell vorhandener überschüssiger Kupplungskomponente (2-Naphthol) wird die saure Lösung im Apparat nach *Kutscher-Steucl* während 24 Stunden mit Äther extrahiert. Währenddessen beginnt sich die Farbsäure auszuschcheiden und kann nach 1—2 Tagen leicht filtriert werden. Zur weiteren Reinigung löst man die Farbsäure durch kurzes Erwärmen in viel Alkohol, filtriert, zieht den verbleibenden Rückstand wieder mit Alkohol aus usw., bis die alkoholische Lösung nurmehr schwach blau erscheint. Es bleiben geringe Mengen anorganischer Salze zurück. Hierauf versetzt man die alkoholische Lösung mit dem gleichen Volumen Äther, worauf sich der Farbstoff rasch grobkörnig abzuschcheiden beginnt. Nach dem Stehen über Nacht wird filtriert und die gleiche Operation wiederholt, bis die zurückbleibende Mutterlauge die gleiche Farbnuance wie die Farbstofflösung besitzt. Dies ist nach zweimaligem Umlösen meist der Fall. Die intensiv bronzierende Farbsäure wird im Vakuum bei 40—50° über Paraffin und Phosphorpentoxyd getrocknet. Auf Grund der Titration mit Sodalösung und Analyse liegt der Farbstoff als freie Disulfonsäure vor.

DF <sub>0</sub>	C <sub>28</sub> H <sub>22</sub> O <sub>8</sub> N <sub>4</sub> S <sub>2</sub>	Ber. C 55,4	H 3,64	N 9,25	—OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> 7,3%
		Gef. „ 55,28	„ 3,83	„ 9,56	„ 6,8%

Ein erster Versuch diente zur qualitativen Bestimmung der Spaltprodukte. Bezüglich der Versuchsbedingungen war eine möglichste Schonung der entstehenden Abbauprodukte erwünscht. Zur Vermeidung tiefgreifender Umsetzungen evtl. entstehender Basen, Chinone, Phenole usw. wurde in schwach kongosaurer Lösung gearbeitet. Ausserdem hat sich für einen relativ glatten Verlauf des Abbaus als günstig erwiesen, die Umsetzung in einem Alkohol-Wassergemisch und bei Temperaturen unterhalb 100° vorzunehmen.



### 1. Versuch: Qualitative Identifizierung der Zersetzungsprodukte.

12 g ( $\frac{1}{50}$  Mol) DF<sub>0</sub> werden in 50 cm<sup>3</sup> Wasser und 150 cm<sup>3</sup> Alkohol gelöst und die Lösung mit Salzsäure eben kongosauer gestellt. In einem Rundkolben mit Rückflusskühler wird das Ganze solange zum Sieden erhitzt, bis der blaue Farbton in Orange gelb umgeschlagen hat. Nach ca. 5 Stunden wird abgestellt, abgekühlt und der Alkohol bis auf geringe Reste im Vakuum abgedampft.

Die Trennung der einzelnen Bestandteile erfolgte nach bekannter Weise. Aus dem Reaktionsgemisch werden zuerst die sauren und neutralen Bestandteile mit Äther ausgezogen = Ätherauszug I. Hierauf wird mit Natriumbicarbonat alkalisch gestellt und die basischen Anteile in Äther aufgenommen = Ätherauszug II.

Der verbleibende wasserlösliche Teil wird im Vakuum vom Äther befreit und von ungelöst gebliebenen harzigen Produkten durch Filtration gereinigt. Die Aufarbeitung der Auszüge ergibt folgende Resultate:

#### Ätherauszug I.

##### 1. Sodalösliche Anteile.

Beim Ansäuern des soda-alkalischen Auszuges scheidet sich eine schmierige dunkelbraune Masse ab, die sich in Äther ziemlich schwer wieder löst. Nach dem Abdampfen hinterlässt der Äther einen harzigen dunklen Rückstand: Sehr leicht löslich in Alkohol und Aceton, weniger in Äther, unlöslich in Wasser. Durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus Aceton + Äther gelingt es, eine geringe Menge hellgelber feiner Nadeln zu isolieren. Sie erweisen sich als schwefel- und stickstofffrei. In Alkali lösen sie sich leicht mit rotbrauner Farbe. Auf Hyposulfit-Zusatz tritt fast vollkommene Entfärbung ein. Mit Luftsauerstoff wird das Ausgangsprodukt wieder zurückerhalten. Diese Eigenschaften weisen auf chinoiden Charakter hin. Die Vermutung, es handle sich um 2-Äthoxy-naphthochinon, konnte nicht bestätigt werden. Abbauprodukt Smp. 189—190°; 2-Äthoxy-1,4-naphthochinon Smp. 127°.

Ebensowenig liessen sich die physikalischen Konstanten mit denen des 2-Oxy-1,4-naphthochinon (Smp. 189°) zur Deckung bringen. Trotz genau gleichem Schmelzpunkt ergab die Mischprobe mit synthetisch hergestellter Naphthalinsäure eine Depression von 23°.

Die Darstellung des Vergleichsproduktes haben wir in Anlehnung an die Angaben von C. Graebe<sup>1)</sup> und Diehl<sup>2)</sup> aus Martiusgelb ausgeführt:

Das 1,2,4-Oxy-dinitro-naphthalin wird mit Zinn(II)-chlorid und konz. Salzsäure in Siedehitze reduziert und das Diamino-naphthol nach Ausscheidung der Zinnionen durch Zink mit Eisen(III)-chlorid zum Di-imido-naphthol oxydiert. Die Verseifung zum Chinon erfolgte nach Diehl (loc. cit) durch Eintragen in siedende Sodalösung. Nach dem Ansäuern scheidet sich die Naphthalinsäure in gelben Nadeln aus, die nach dem Umkrystallisieren aus Eisessig den Smp. 189° (Diehl fälschlicherweise 179°) zeigen.

Zur Sicherstellung der Konstitution wurde das synthetische Produkt durch Erhitzen mit Anilin in Eisessig in das 2-Anilido-1,4-naphthochinon übergeführt. Smp. 191—192°<sup>3)</sup>.

Das Abbauprodukt unterscheidet sich von der synthetischen Naphthalinsäure auch durch seine Schwerlöslichkeit in Äther. Diese erlaubt, seine Isolierung direkt aus dem Zersetzungsgemisch vorzunehmen, indem man die andern leicht löslichen Anteile mit wenig Äther herauslöst. Durch Umkrystallisieren des Rückstandes aus Aceton und Äther wird der gleiche Körper Smp. 190° erhalten. Somit ist auch die Möglichkeit einer nachträglichen Umwandlung des Chinons durch die Behandlung mit Soda ausgeschlossen.

Eine einwandfreie Identifizierung dieses sehr geringen, kaum als ein Hauptprodukt in Betracht fallenden sodalöslichen Teiles ist uns nicht gelungen. Die Mikroanalyse gibt folgende Werte: Gef.: C 71,04 H 4,39%.

<sup>1)</sup> C. Graebe und E. Ludwig, A. 154, 302 (1870).

<sup>2)</sup> Diehl und Merz, B. 11, 1315 (1878).

<sup>3)</sup> P. Jacobson, A. 211, 82 (1882).

### 2. Laugenalkalischer Auszug.

In dieser Fraktion befindet sich der Hauptanteil der ätherlöslichen Produkte. Sie ist braun gefärbt und scheidet auf Säurezusatz in gelben Flocken oder milchig trüb eine in Äther sehr leicht lösliche Substanz aus. Sie wurde in Äther aufgenommen und im Vakuum destilliert:

Alkalilöslicher Teil: Sdp.<sub>11 mm</sub> = 165—167°; Smp. 122°.

Die Substanz erwies sich einwandfrei als 2-Naphthol:

Mischschmelzpunkt: 122°

Benzoessäure-ester: 106°

Ein Teil der Kupplungskomponente wird also wieder zurückgebildet.

### 3. Neutraler Anteil.

Der restliche Äther von Ätherauszug I wurde getrocknet und abgedampft. Der Rückstand besteht aus einer geringen Menge eines fast schwarzen, harzigen Produktes, das sich weder durch Umkrystallisieren noch durch Destillation reinigen liess.

### Ätherauszug II.

Ätherlösliche Abbauprodukte mit basischem Charakter konnten nicht festgestellt werden.

### Wasserlöslicher Teil.

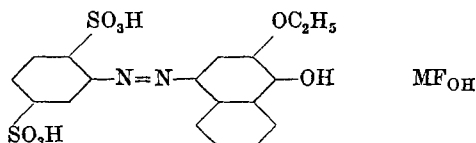
Nach Abtrennung der ätherlöslichen Körper und unlöslicher Verharzungsprodukte erhält die verbleibende wässrige Lösung eine leuchtend orangerote Farbe. Für die Identifizierung dieses Anteils erwiesen sich die bei den Monoazofarbstoffen festgestellten Tatsachen als sehr wertvoll. Mehrere Probenahmen deuteten auf das Vorliegen eines Monoazofarbstoffes mit einer dem MF<sub>OH</sub> ähnlichen Struktur hin. Auf Wolle zieht das Abbauprodukt mit orangeroter Nuance sehr gut auf. Sie ist derjenigen des MF<sub>OH</sub> genau gleich. Ebenso zeigt der Farbstoff eine auffällige Alkaliempfindlichkeit: Umschlag mit Alkali von gelb nach tief violett. Die Absorptionsmaxima im Spektrum sind sehr scharf und stimmen mit denen von MF<sub>OH</sub> überein:

Absorption: in HCl = 484,0 m $\mu$  (vgl. S. 675)  
in NaOH = 572,0 m $\mu$

Die enorme Löslichkeit bildet ein weiteres Argument für die Identität der beiden Monoazofarbstoffe. Die Abscheidung aus dem Zersetzungsgemisch gelingt nur durch Aussalzen mit Ammoniumsulfat oder nach dem Einengen durch Fällung des Bariumsalzes aus neutraler Lösung. Das Ammoniumsalz fällt in roten Flocken aus. Es wurde mit Hyposulfit auf bekannte Art reduziert und die Spaltprodukte wie auf Seite 673 beschrieben aufgearbeitet. Die Mischprobe des Dibenzoylderivates der Naphthalin-komponente ergab einwandfrei die Identität mit dem bereits bekannten 1-Oxy-2-äthoxy-4-amino-naphthalin (s. S. 673).

Eine Verseifung der Äthoxygruppe findet also bei der Zersetzung des Disazofarbstoffes DF<sub>0</sub> nicht statt.

Die andere Komponente aus dem Reduktionsgemisch erwies sich als Anilin-2,5-disulfonsäure (Nachweis s. S. 674). Dem aus der Zersetzung des Disazofarbstoffes hervorgehenden Farbstoff kommt somit eindeutig die bereits bekannte Konstitution



zu. — Wird der Farbstoff als Bariumsalz abgeschieden, so lässt sich im zurückbleibenden Filtrat beim Alkalisigmachen Ammoniak nachweisen.

Auf Grund dieser qualitativen Untersuchung wurden folgende Spaltprodukte mit Sicherheit festgestellt:

- |                     |  |
|---------------------|--|
| 1. 2-Naphthol       | 3. Ammoniak  |
| 2. MF <sub>OH</sub> | 4. Eine geringe Menge eines stark sauren, chinonartigen Körpers. Konstitution unbekannt. Smp. 189° |

## II. Versuch: Quantitative Bestimmung der Spaltprodukte.

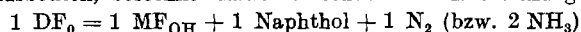
Im Hinblick auf eine Klärung der Abbaureaktion war es von Interesse, in einer Gewichtsanalyse die angenäherten molaren Verhältnisse, in denen die Zersetzungsprodukte auftreten, kennen zu lernen. Die Aufarbeitung des Zersetzungsgemisches erfolgte nach prinzipiell gleicher Art wie bei der qualitativen Analyse. Die Reinigung des sodalöslichen Teiles bedingt unvermeidlich grosse Verluste, weshalb wir für diesen Fall gewichtsanalytisch das Gesamtrohprodukt einrechneten. Das 2-Naphthol wurde direkt aus dem laugenalkalischen Auszug durch Überführung ins Benzoat isoliert. Die Abscheidung des Monoazofarbstoffes ist über das Bariumsalz vorteilhafter. Von entscheidender Bedeutung war auch die Frage, ob der Stickstoff der aufgespaltenen Azogruppe nur in Form von Ammoniak oder auch als elementarer Stickstoff frei werde. Neben der titrimetrischen Ammoniakbestimmung haben wir deshalb eine volumetrische Messung des gasförmig freiwerdenden Stickstoffs durchgeführt.

Die Titration des Ammoniaks wurde nach Abscheidung des Farbstoffes als Bariumsalz nach der auf S. 674 beschriebenen Weise durchgeführt. Die Ausbeuten der verschiedenen Spaltungsprodukte sind nicht sehr regelmässig, weshalb in folgender Tabelle V die Ergebnisse vier verschiedener Versuche aufgeführt seien.

**Tabelle V.**

Gewichtsanalysen von 4 Zersetzungsversuchen.

Ansatz je 3,03 g Farbsäure =  $\frac{1}{200}$  Mol. Die %-Zahlen der ersten 4 Rubriken sind die Ausbeuten, berechnet nach der schematischen Gleichung:



Versuch Nr.	MF <sub>OH</sub>		2-Naphth.		N <sub>2</sub>		NH <sub>3</sub>		Chinon?	Harze	Total	
	g	%	g	%	mg	%	mg	%	g	g	g	%
1	1,3	58	0,45	63	92	62	84	60	0,3	0,6	2,80	93
2	1,2	53	0,4	57	83	56	98	70	0,45	0,45	2,70	91
3	1,4	62	0,43	60	95	64	73	52	0,35	0,5	2,85	94
4	1,05	46	0,39	54,5	75	53	108	77	0,5	0,7	2,80	93

Das Ergebnis der qualitativen und quantitativen Untersuchungen ergeben von der Zersetzung des Disazofarbstoffes folgendes Bild: Es entstehen zur Hauptsache vier wohldefinierte Substanzen: MF<sub>OH</sub>,

2-Naphthol,  $N_2$  und  $NH_3$ . Die Ausbeuten liegen zwischen 50 und 70%. In molar gut übereinstimmendem Verhältnis stehen das Naphthol und der Stickstoff zueinander. Von den beiden Azogruppen ist die sekundäre die empfindlichere, denn der Abbau geht zur Hauptsache über die Stufe des Monoazofarbstoffes  $MF_{OH}$ .

Einfluss von Temperatur und Acidität auf die Zerstörung des Disazofarbstoffes  $DF_0$ .

Rückblickend auf die eingangs besprochenen Metallisierungsversuche war es von Interesse, das Verhalten des Farbstoffes bei verschiedenen Temperaturen und wechselndem  $p_H$  kennen zu lernen. Als Lösungsmittel wurden solche gewählt, wie sie auch für die Komplexbildung in Frage kommen.

Es würde zu weit führen, jeden einzelnen Fall an dieser Stelle näher zu besprechen. Die Tabelle VI mit den experimentellen Versuchsbedingungen möge über diese Untersuchungen orientieren.

Allgemein konnte festgestellt werden, dass unterhalb  $60^\circ$  keine nennenswerte Spaltung zu erkennen ist. Bei  $75^\circ$  und  $100^\circ$  ist das Verhalten je nach Acidität verschieden, während bei Siedetemperatur in jedem Falle Zersetzung eintritt. Stark saure und stark alkalische Reaktion sowie hohe Temperatur ergeben mehr verharzte Produkte und weniger  $MF_{OH}$ . Die besten Resultate erhält man bei Verwendung der freien Farbsäure allein und bei einer Temperatur von  $75^\circ$ : Monoazofarbstoff ca. 65%. In allen Fällen wurden die gleichen Spaltprodukte isoliert. Der Zerfall des Farbstoffes verläuft demnach auch in alkalischem Medium gleich.

Tabelle VI.

Spaltung von  $DF_0$  bei  $75^\circ$  und  $100^\circ$  und verschiedenem  $p_H$ .

± geben an, ob Zerfall eintritt oder nicht. Die Zeitangabe bezieht sich auf die Dauer einer vollen Umsetzung bzw. der Einstellung der negativ verlaufenen Versuche.

Ansatz: je 3 g Farbsäure, 100 cm<sup>3</sup> Wasser + Reagenz.

Reagenz	$75^\circ$	Stdn.	$100^\circ$	Stdn.
1. mineralsauer: 3 cm <sup>3</sup> HCl 35% . . . . .	+	4	+	4
2. essigsauer: 2 cm <sup>3</sup> Eisessig . . . . .	-	24	+	7
3. freie Farbsäure . . . . .	+	5	+	
4. lackmusneutral . . . . .	-	24	teilw.	24
5. sodaalkalisch: 10 cm <sup>3</sup> 2-n. Soda . . . . .	+	4	+	3
6. alkalisch: 10 cm <sup>3</sup> 2-n. NaOH. . . . .	+	2	+	2
7. ammoniakalisch: 3 cm <sup>3</sup> $NH_3$ 25% . . . . .	-	12	+	5
8. Pyridin 2 g . . . . .	-	12	+	10

Den obigen Resultaten ist zu entnehmen, dass eine Komplexbildung bei Temperaturen von  $100^\circ$  und höher überhaupt nicht in Frage kommen kann. Unter  $100^\circ$  lassen sich vielleicht eher annehmbare Resultate erzielen (z. B. essigsauer oder in Pyridin), sofern unter

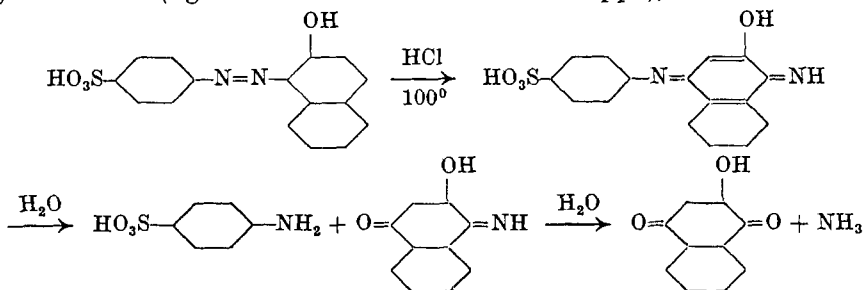
diesen Bedingungen noch Reaktion im Sinne einer richtigen Metallisierung eintritt.

In theoretischer Auswertung der analytischen Befunde haben wir für die Farbstoffspaltung eine Reaktionsgleichung aufgestellt und diese durch das Experiment bestätigt.

*Mechanismus der Spaltungsreaktion.*

Zersetzungserscheinungen an Azokörpern durch Einwirkung von Säuren sind in der Literatur mehrfach verzeichnet. Die Entstehungsweise der Abbauprodukte, soweit diese überhaupt identifiziert werden konnten, ist jedoch nur in wenigen Fällen einigermaßen geklärt. Am besten untersucht sind die Umsetzungen mit kalter rauchender Salpetersäure<sup>1)</sup>, die sich aber aus naheliegenden Gründen ebenso wenig wie Zersetzungen mittelst konzentrierter Salzsäure mit unserem Fall in Parallele setzen lassen. Konzentrierte Salzsäure wirkt vor allem chlorierend und zugleich reduzierend<sup>2)</sup>.

O. N. Witt<sup>3)</sup> und H. Th. Bucherer<sup>4)</sup> haben die Einwirkung verdünnter Salzsäure auf Monoazofarbstoffe studiert. Witt erhielt bei der Zersetzung von Chrysoidin mit verd. Salzsäure bei 150° als Spaltprodukte Stickstoff, Ammoniak und einen roten Farbstoff, dessen Konstitution er nicht ermittelte. Dagegen haben Bucherer und Hanusch<sup>5)</sup> bei Gelegenheit eingehender Untersuchungen einer Umwandlung von Azofarbstoffen in Küpenfarbstoffe (Pheno-naphthocarbazol-chinone) eine Erklärung für den Spaltungsvorgang von Orange II gegeben. Durch längeres Kochen des Farbstoffes mit 20-proz. Salzsäure erhielten sie Sulfanilsäure, Ammoniak und angeblich Oxy-naphthochinon. Dem Reaktionsverlauf geben sie folgendes Bild (vgl. auch O. Fischer und E. Hepp<sup>6)</sup>):



<sup>1)</sup> O. Wallach und L. Kiepenheuer, B. 14, 2618 (1881); Bohn und Heumann, B. 15, 3038 (1882); O. Schmitt, B. 38, 3201 (1905); Charrier und Ferreri, G. 44, 165 (1914); F. M. Rowe, J. Soc. Dyers Colourists 40, 226 (1924).

<sup>2)</sup> N. Zinin, A. 137, 376 (1866); R. Schmitt, J. pr. [2] 19, 314 (1879); P. Jacobson, A. 367, 304 (1909). <sup>3)</sup> O. N. Witt, B. 10, 659 (1877).

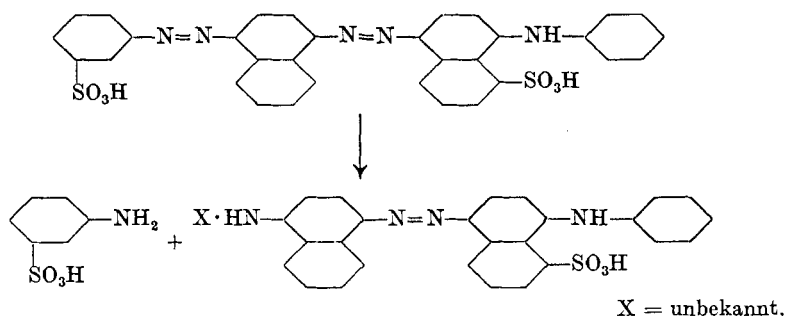
<sup>4)</sup> H. Th. Bucherer und F. Hanusch, J. pr. [2] 132, 274, 277, 279 (1931); H. Th. Bucherer und Rauch, ibid. 132, 227 (1932); F. Graebe und Knecht, A. 202, 13 (1880); Kehrmann, B. 46, 3719 (1913).

<sup>5)</sup> loc. cit.

<sup>6)</sup> O. Fischer und E. Hepp, B. 25, 2732 (1892).

Als Schmelzpunkt des Oxy-naphthochinons geben die Verfasser 179° an (Lit. 190°). Über eine weitere Charakterisierung sowie über Ausbeute und Mengenverhältnisse der Abbausubstanzen werden keine Angaben gemacht. Für Orange I konnte keine derartige Aufspaltung beobachtet werden.

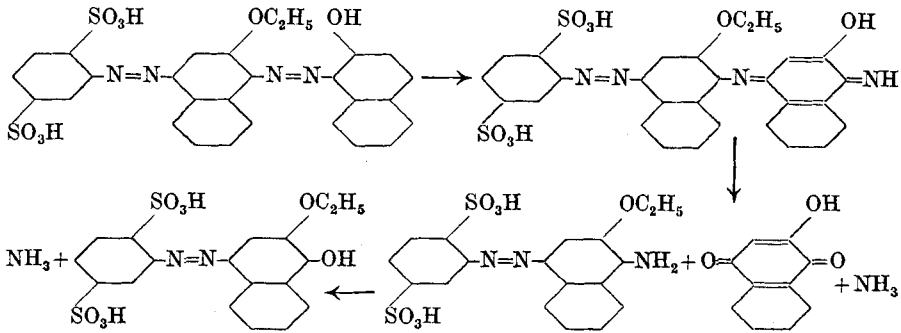
Eine Bestätigung finden diese Ergebnisse in den Befunden von *F. M. Rowe* und *W. G. Dangerfield*<sup>1)</sup>. Diese haben an einer grossen Zahl von Oxyazofarbstoffen den Einfluss von Schwefelsäure verschiedener Konzentration untersucht. In Übereinstimmung mit den Erfahrungen *Bucherer's* gewannen sie stets einen Teil der Diazokomponente zurück. Die Konstitutionsermittlung des anderen Teiles ist ihnen indes nur bei der Zersetzung des Orange II gelungen. In den übrigen Fällen isolierten sie eine braune Substanz mit stark saurem Charakter (vgl. unsere Beobachtungen S. 688). Entsprechende Untersuchungen an Disazofarbstoffen vom Typus der Sulfonylcyanine lieferten, allerdings erst beim Behandeln mit 70-proz. Schwefelsäure bei Temperaturen über 100°, die Anfangskomponente und einen Monoazofarbstoff, dessen Struktur ebenfalls nicht völlig geklärt wurde. Die Spaltung erfolgt an der ersten Azobindung nach folgendem vorläufigem Formelbild:



Über die Reinheit der verwendeten Handelsprodukte wird nichts vermerkt.

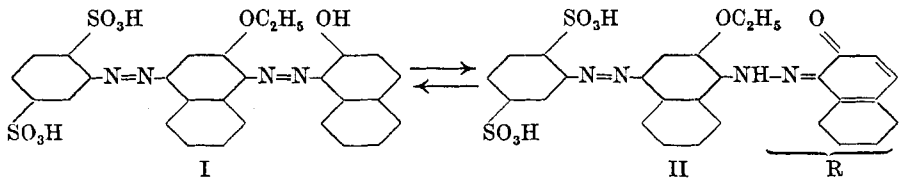
Bei dem von uns untersuchten Abbau von DF<sub>0</sub> findet die Aufspaltung der Molekel an der sekundären Azogruppe statt. Versucht man sich über die Entstehung des MF<sub>OH</sub> ein Bild zu machen, so ist in Anlehnung an die *Bucherer's*chen Feststellungen eine primäre Umlagerung in ein Chinon-di-iminderivat mit nachfolgender Hydrolyse nicht ohne weiteres von der Hand zu weisen. Der hiebei zuerst entstehende Aminoazofarbstoff (MF<sub>0</sub>) geht durch Verseifung der Aminogruppe leicht in die Hydroxylverbindung über (vgl. S. 672). Der Abbau müsste sich dann folgendermassen gestalten:

<sup>1)</sup> *F. M. Rowe* und *W. G. Dangerfield*, *J. Soc. Dyers Colourists* **52**, 48 (1936).

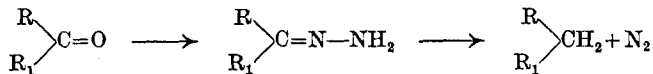


Im Einklang hiemit steht auch der Nachweis von Ammoniak. Naphthalinsäure hingegen wurde nicht erhalten. Die Annahme einer Umwandlung derselben während des Abbaues in einen andern sauren Körper unter weitgehender Verharzung wäre immerhin denkbar. Die verhältnismässig grossen Mengen an 2-Naphthol und Stickstoff lassen sich jedoch in keiner Weise in einen solchen Reaktionsgang einfügen. Ihr gut übereinstimmendes molares Verhältnis lässt vermuten, dass diese beiden Produkte in direktem genetischen Zusammenhang stehen.

Auf jeden Fall muss die Bildung von 2-Naphthol auf einen reduktiven Vorgang zurückgeführt werden. Denkt man sich den Disazofarbstoff  $DF_0$  in chinoider Form als ein Naphthylhydrazone des 2-Naphthochinons:



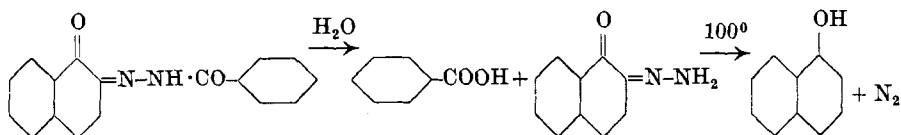
so kommt der Abbau der Endkomponente zu 2-Naphthol prinzipiell der Reduktion eines Ketons zum Kohlenwasserstoff gleich. Der Analogiefall zur bekannten Reduktionsmethode von Ketonen nach *Wolff-Kishner*<sup>1)</sup> ist augenfällig. Darnach werden Hydrazone, Semicarbazone usw. von Ketonen beim Erhitzen mit Alkali oder Natriumalkoholat in die entsprechenden Kohlenwasserstoffe übergeführt:



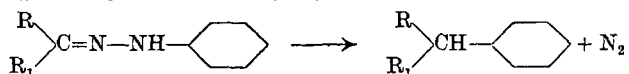
Aus Hydrazone der Chinone bilden sich analog die entsprechenden Phenole. Die Carbazone der Naphthochinone, die mit gleicher Berechtigung als Oxyazokörper geschrieben werden können, liefern

<sup>1)</sup> *L. Wolff*, B. 44, 2760, Anm. 4 (1911); *L. Wolff* und *G. Grau*, A. 394, 86 (1912); *Kishner*, C. 1911, II, 363.

nach *Thiele* und *Barlow*<sup>1)</sup> mit Alkali oder Säure (*W. Borsche*<sup>2)</sup> unter Stickstoffentwicklung die entsprechenden Naphthole. Der Bildung der letzteren geht nach Ansicht der Verfasser die Verseifung des Carbazons zum unsubstituierten Hydrazon und der entsprechenden Säure voraus:

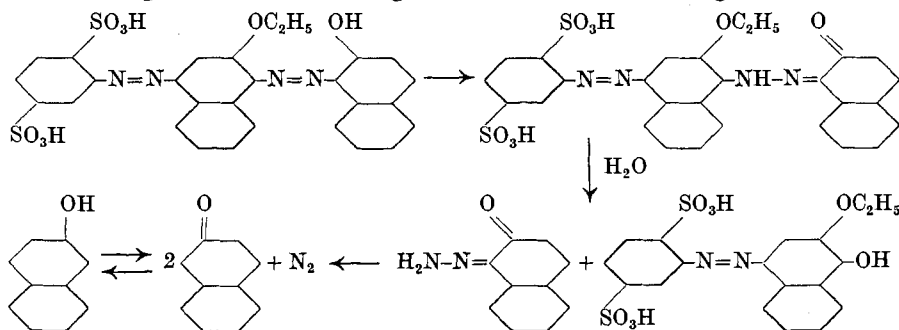


Die Zwischenstufe des freien Hydrazons scheint *conditio sine qua non* zu sein. So wurde von *L. Wolff* und *G. Grau*<sup>3)</sup> nachgewiesen, dass eine Spaltung eines Phenylhydrazons im Sinne der Gleichung:



nicht stattfindet. Prinzipiell liegt auch in DF<sub>0</sub> ein Phenylhydrazon vor. Andererseits ist es ebenso berechtigt, den Disazofarbstoff der Formel II (S. 694) als einen in der Aminogruppe durch den Rest R substituierten Monoazofarbstoff aufzufassen. Als spezifische Eigenschaft solcher Monoazofarbstoffe haben wir die labile Bindung der endständigen Aminogruppe bereits früher kennen gelernt (s. MF<sub>0</sub>, S. 672). Die Vermutung liegt daher nahe, dass der substituierte Monoazofarbstoff bzw. DF<sub>0</sub> in gleicher Art einer Hydrolyse unterliegt, bei welcher einerseits MF<sub>OH</sub> und andererseits an Stelle von Ammoniak das Naphthochinon-hydrazon gebildet wird. Der Zerfall des letzteren in Naphthol und Stickstoff ergibt sich aus dem oben Gesagten ohne weiteres.

Auf Grund dieser Überlegungen lässt sich für die von uns beobachtete Spaltung des Disazofarbstoffes DF<sub>0</sub> folgendes einfaches und den vorliegenden Tatsachen gerecht werdendes Bild geben:



<sup>1)</sup> *J. Thiele* und *W. Barlow*, A. **302**, 311 (1898); *J. Heilbron* und *J. Henderson*, Soc. **103**, 1404 (1913).

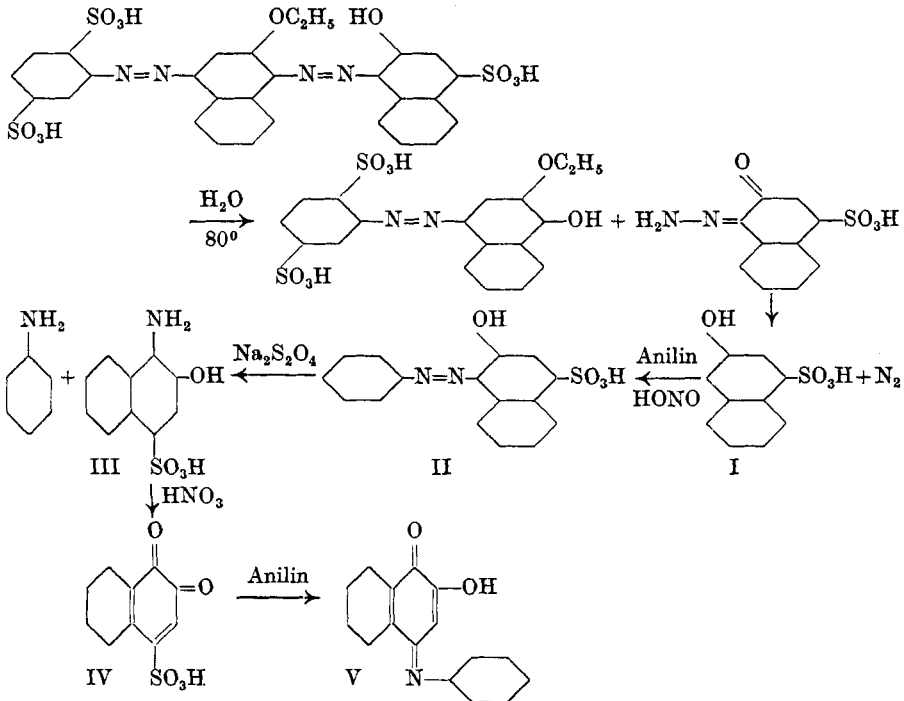
<sup>2)</sup> *W. Borsche* und *K. Ockinga*, A. **334**, 143 (1904); **340**, 98 (1905); **343**, 176 (1905); **357**, 171 (1907).

<sup>3)</sup> loc. cit.



Dass die Spaltung nicht 100-prozentig nach dieser Reaktionsgleichung verläuft, kann nicht überraschen, denn auch in anderen Fällen wurden namentlich in Gegenwart von Wasser infolge von Nebenreaktionen schlechte Ausbeuten erzielt. So können nach *Wolff-Grau*<sup>1)</sup> u. a. auch Azine entstehen, wobei das Wasser eine Rolle spielt. Aus diesem Grunde wird z. B. für die präparative Verwendung der *Wolff'schen* Reduktionsmethode Anwesenheit von Wasser möglichst ausgeschlossen und an dessen Stelle Natriumäthylat verwendet. Derartige Nebenreaktionen könnten in unserem Falle für die Entstehung der anderen isolierten Spaltprodukte wie Ammoniak, chinoider Substanz und Harze verantwortlich gemacht werden. Ausserdem unterliegt es keinem Zweifel, dass auch der Monoazofarbstoff während der lange dauernden Reaktion weiter abgebaut wird, was aus den gegenüber 2-Naphthol und Stickstoff geringer ausgefallenen Ausbeuten zu entnehmen ist.

Trotzdem zahlreiche Argumente für den obigen Verlauf des Abbaues sprechen, haben wir durch das Experiment den Nachweis zu erbringen gesucht, dass eine Umlagerung in Chinonimin nicht eintritt. Die einwandfreiste Methode, die Isolierung der Zwischenstufen, fällt infolge der ausserordentlich geringen Beständigkeit des Naphtho-chinon-hydrazone ausser Betracht. Es bot sich aber auch in folgendem ein Weg, um zum Ziele zu gelangen:



<sup>1)</sup> loc. cit.

Die Besetzung der 4-Stellung in der Endkomponente schliesst eine Umlagerung in Chinonimin unter Abspaltung der Sulfongruppe nicht völlig aus. Gelingt es indessen, die 2,4-Oxy-naphthalinsulfonsäure (I) im Zersetzungsgemisch nachzuweisen, so dürfte es schwer fallen, für deren Entstehung eine andere Erklärung zu finden.

Die Herstellung des nötigen Disazofarbstoffes ist in den experimentellen Angaben beschrieben. Desgleichen die Darstellung der 2,4-Oxy-naphthalinsulfonsäure. Die hierüber bestehenden Literaturvorschriften<sup>1)</sup> liefern ein sehr unreines, nicht verwendbares Produkt.

Die Zersetzung dieses Disazokörpers erfolgte unter genau gleichen Bedingungen wie bei DF<sub>0</sub>. Der Abbau zur 2,4-Naphtholsulfonsäure und deren Nachweis auf oben bezeichnetem Weg gelang einwandfrei. Die Ausbeute ist verglichen mit derjenigen an 2-Naphthol bedeutend niedriger und beträgt ca. 25%. Der Grund hierfür dürfte in der grossen Empfindlichkeit dieser Säure gegenüber Oxydation zu suchen sein. Darauf deuten auch die nach der Abtrennung der 2,4-Säure im Reaktionsgemisch verbleibenden Chinonsulfonsäuren (vgl. auch red. Verkochung in Alkohol S. 698). Dies und die weit geringere Menge an gesamt ätherlöslichen Produkten, beweist, dass die Sulfongruppe der Endkomponente erhalten blieb und somit eine Umlagerung im oben erwähnten Sinne nicht stattfindet.

Zur Isolierung der 2,4-Säure (Formel I) ist zu bemerken, dass ihre Abscheidung aus dem Reaktionsgemisch infolge hoher Löslichkeit schwierig ist. Es hat sich deshalb als sehr vorteilhaft erwiesen, die Säure durch Kupplung mit Anilin über den Azofarbstoff II in die bekannte 1,2,4-Amino-naphtholsulfonsäure überzuführen (III). Diese lässt sich zur Identifizierung über die Naphthochinonsulfonsäure (IV) leicht in das 4-Anilido-2-naphthochinon umsetzen.

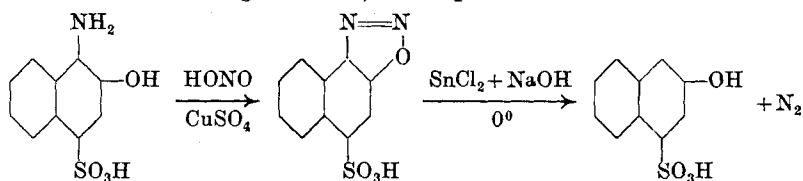
Damit wurden die Untersuchungen über den Verlauf des Abbaus von DF<sub>0</sub> abgeschlossen. Als strukturelle Ursache der auffälligen Empfindlichkeit dieses Farbstoffes hat sich eindeutig die labile Bindung der 1-ständigen Amino- bzw. Azogruppe in der Mittelkomponente ergeben. Die Zersetzung wird durch eine reine Hydrolyse eingeleitet, womit auch das in Säure und Alkali gleiche Verhalten des Produktes seine Erklärung findet. Der Disazofarbstoff verhält sich demnach überraschenderweise wie ein leicht verseifbares Carbazon. Das erhaltene Resultat dürfte deshalb von Interesse sein, weil ein Zerfall eines Phenylhydrazons im Sinne der *Wolff'schen* Keton-Reduktion bisher nicht beobachtet wurde.

---

<sup>1)</sup> G. T. Morgan und E. Jones, J. Soc. chem. Ind. 42, T 97 (1924).

### Experimentelle Angaben.

#### Darstellung der 2,4-Naphtholsulfonsäure.



#### 1. Diazotierung der 1,2,4-Amino-naphtholsulfonsäure.

Diese wurde genau nach den Angaben im D.R.P. 171024<sup>1)</sup> (Verfahren nach *Sandmeyer*) durchgeführt.

Ausbeute: Aus 48 g Aminosäure erhält man 48 g = 96% Diazoxyd.

#### 2. Reduzierende Verkochung zur 2,4-Naphtholsulfonsäure.

Die Verkochung des Diazoxydes in absolutem Alkohol<sup>2)</sup> liefert stets ein dunkel gefärbtes Reaktionsprodukt. Wahrscheinlich tritt bei der hohen Temperatur und der langen Reaktionsdauer zu einem guten Teil Oxydation zu 2-Naphthochinon-sulfonsäure ein. Eine ähnliche Empfindlichkeit lässt sich z. B. auch bei der *m*-Oxy-benzolsulfonsäure beobachten. (Beim Erwärmen in wässriger Lösung bilden sich chinonartige Sulfonsäuren). Eine Trennung der hervorragend leicht löslichen Naphtholsulfonsäure von den dunkel gefärbten Verunreinigungen ist nicht möglich. Wir haben daher die „Verkochung“ in alkalischer Stannitlösung bei tiefer Temperatur durchgeführt, wobei wir in guter Ausbeute eine nur schwach grau gefärbte Säure erhielten.

In einem 3-Liter-Becherglas werden 40 g des Diazoxydes in 500 cm<sup>3</sup> Wasser aufgeschlämmt. Nebenbei bereitet man sich eine konz. Stannitlösung, indem man einerseits die trübe Lösung von 60 g SnCl<sub>2</sub> in 300 cm<sup>3</sup> Wasser mit der gekühlten Lösung von 75 g NaOH in 90 cm<sup>3</sup> Wasser zusammengibt. Aus einem Tropftrichter lässt man die kalte Stannitlösung in die auf 0° gekühlte Diazoxydsäure unter gutem Rühren einfließen. Man achte darauf, dass die Stickstoff-Entwicklung nicht unterbrochen wird. Es soll immer überschüssiges Stannit vorhanden sein, ansonst leicht unter Violettfärbung durch Kupplung mit entstandener Oxysäure Farbstoffbildung eintritt. Man gibt deshalb die Stannitlösung möglichst rasch zu und erhält nach Beendigung der Reaktion (ca. eine Stunde) eine schwach gelbe Reduktionslösung. Die Trennung vom Zinnion kann auf verschiedene Weise durchgeführt werden. Am einfachsten wird mit Salzsäure partiell neutralisiert (Thiazolpapier), worauf sich ein dicker gallertartiger, aber gut filtrierbarer Niederschlag von Zinnhydroxyd abscheidet. Man filtriert und säuert das Filtrat schwach an. Eine Probe der schwach sauren, intensiv grün fluoreszierenden Lösung mit Natriumsulfid versetzt, ergibt nicht die geringste Trübung.

Die 2,4-Naphtholsulfonsäure ist viel leichter löslich als die *Schäffer*-Säure und lässt sich weder neutral noch stark sauer aussalzen. Die Isolierung erfolgte durch fraktionierte Krystallisation. Das Eindampfen wird zur Verhütung von Oxydation vorteilhaft im Vakuum ausgeführt. Man erhält 3 Fraktionen:

1. Fraktion: 70 g, zur Hauptsache Kochsalz. Mit diazotiertem Anilin sodaalkalisch gekuppelt, tritt nur schwache Rotfärbung auf.
2. Fraktion: 15 g, ca. 40% starke Oxysulfonsäure (Titration mit Phenyldiazoniumsalz). Reine Säure: 6 g.
3. Fraktion: 25 g, 83% starke 2,4-Säure = 21 g reine Säure. Die Mutterlauge ist dunkel gefärbt und wurde nicht mehr weiter aufgearbeitet.

<sup>1)</sup> Frdl. 8, 640.

<sup>2)</sup> G. T. Morgan und E. Jones, J. Soc. chem. Ind. 42, T 97 (1924).

Ausbeute: Aus 40 g Diazoxyd wurden 27 g reine 2,4-Naphtholsulfonsäure = 75% der Theorie erhalten.

Eigenschaften: Grauweisses grob krystallinisches Pulver. Natriumsalz in Wasser sehr leichtlöslich mit tief blauvioletter Fluoreszenz. Kuppel mit Diazoverbindungen.

Darstellung der Kombination: Anilin-2,5-disulfonsäure-1,2-Aminonaphthol-äther-2,4-Naphtholsulfonsäure.

Die Kupplungsenergie der 2,4-Naphtholsulfonsäure ist bedeutend geringer als die der Schäffer-Säure. Während letztere mit dem Diazoniumsalz von MF<sub>0</sub> eine tief blaue Nuance ergibt, kuppelt die 2,4-Säure zu einem Blaugrün. Der Grünstich ist auf Verunreinigung durch nicht umgesetztes Produkt zurückzuführen. Die Kupplung zum Disazofarbstoff erfolgte unter nachstehenden Bedingungen:

12,3 g 2,4-Naphtholsulfonsäure (100%) werden in 50 cm<sup>3</sup> Wasser und 150 cm<sup>3</sup> 2-n. Sodalösung gelöst. In die fluoreszierende Lösung lässt man die Aufschlammung von  $\frac{1}{20}$  Mol des nach S. 686 dargestellten Diazosalzes von MF<sub>0</sub> unter Rühren langsam zufließen. Die anfangs grünblaue Farbe vertieft sich im Verlaufe der Kupplung stark nach Blau. Nach Zugabe der Gesamtmenge des Diazosalzes lässt man noch 1 Stunde weiter rühren und das Reaktionsgemisch über Nacht stehen. Der entstandene Farbstoff weist infolge seiner 3 Sulfonsäurereste eine hervorragende Löslichkeit auf, was sich zu seiner Isolierung sehr nachteilig auswirkt. Dies umsomehr, als das Kupplungsprodukt nicht einheitlich erscheint. Die Abscheidung wurde durch Übersättigen mit 46% Ammoniumsulfat herbeigeführt. Unvermeidlich wird auch der grösste Teil der Verunreinigungen mitgefällt. Der Farbstoff scheidet sich in blaugrünen, sehr schwer filtrierbaren Flocken ab. Das Filtrat ist intensiv rotbraun gefärbt, woraus sich das scheinbar grünstichige Blau der ursprünglichen Lösung erklärt. Der Rückstand ist eine kompakte, zähe Masse. Sie wird gut abgepresst, bei 50—60° getrocknet und fein pulverisiert.

Nach der auf S. 687 beschriebenen Reinigungsmethode von DF<sub>0</sub> gelang es uns auch, diesen Farbstoff praktisch rein zu erhalten. Die Mutterlauge ist anfangs rot gefärbt, nach 6—7maligem Umfällen erhält sie aber die gleiche reinblaue Nuance wie die Farbstofflösung selbst. Diese hat durch die Reinigung den ausgeprägten Grünstich völlig verloren. Der so gewonnene Farbstoff bildet ein dunkles, gut filtrierbares bronzierendes Pulver.

Die Ausbeute an reinem Produkt ist sehr gering und beträgt ca. 15%.

Zersetzung des Disazofarbstoffes und Nachweis der Abbauprodukte.

Ansatz: 5 g Farbstoff,  
10 cm<sup>3</sup> Wasser,  
40 cm<sup>3</sup> Alkohol,  
3 cm<sup>3</sup> HCl 35%.

Die Ausführung des Versuches erfolgte wie bei DF<sub>0</sub> (S. 687). Nach 2-stündigem Erwärmen schlug die Farbe der Lösung von Blau nach Orangerot um.

Die Abtrennung der ätherlöslichen Anteile und die Abscheidung des Farbstoffes als Bariumsalz wurde wie auf S. 688 ausgeführt. Es ergaben sich folgende Resultate:

Ätherlösliche Anteile: 0,3 g dunkles, harziges Produkt. Kein 2-Naphthol.

Monoazofarbstoff MF<sub>0</sub>: 2,0 g = 49% Ba-Salz.

Unlöslicher Rückstand: 0,85 g.

Isolierung und Nachweis der 2,4-Naphtholsulfonsäure: Das Bariumsalz der Naphtholsulfonsäure ist gut löslich, so dass auf diesem Wege ihre Trennung vom Farbstoff keine Schwierigkeiten bereitet. Das Filtrat ist jedoch immer noch stark braun gefärbt und eine Isolierung der 2,4-Säure durch fraktionierte Krystallisation konnte infolge der Verunreinigung mit oxydierten Sulfonsäuren nicht in Frage kommen. Mit Phenyl Diazoniumchlorid gibt die 2,4-Säure einen fast unlöslichen, leuchtend roten Azofarbstoff. Dadurch bot sich die Möglichkeit, die vermutete Naphtholsulfonsäure

von den nicht kuppelnden Verunreinigungen in einfacher Weise zu trennen. Die Lösung wird zu diesem Zwecke mit Soda alkalisch gestellt und die 2,4-Säure mit einer verdünnten Phenyl Diazoniumsalzlösung austitriert. Der Farbstoff fällt sofort in braunroten Flocken aus und wird durch Ansäuern mit Salzsäure quantitativ gefällt. Nach dem Abfiltrieren wurde das erhaltene Produkt aus verdünnter Sodalösung noch einmal umgelöst.

Azofarbstoff: Anilin-2,4-Naphtholsulfonsäure = 0,5 g  
 Entspricht: 2,4-Naphtholsulfonsäure = 0,34 g = 22%

Zur Gewinnung der 1,2,4-Amino-naphtholsulfonsäure wird der Farbstoff in bekannter Weise mit Hyposulfit reduziert. Ein Überschuss an Reduktionsmittel ist in diesem Falle nach Möglichkeit zu vermeiden, um beim nachträglichen Ansäuern die Schwefelausscheidung auf ein Minimum zu reduzieren. Sobald Entfärbung eingetreten ist, wird das gebildete Anilin dreimal mit Äther extrahiert und hierauf die Lösung mit konz. Salzsäure angesäuert, worauf sich eventuell unter nachfolgendem Zusatz von Kochsalz die schwer lösliche Diazoxydsäure in gelblichen Krystallen abscheidet. Der Niederschlag wird nach dem Filtrieren mit Salzsäure 1:1 mehrmals gewaschen und hierauf zur Identifizierung in das Anilido-naphthochinon übergeführt. Durch kurzes Erwärmen mit 30-proz. Salpetersäure wird die Amino-oxydsäure zur Naphthochinonsäure oxydiert und hierauf unter Kühlung mit 50-proz. Kalilauge bis zur schwach sauren Reaktion neutralisiert. Das Kaliumsalz der 1,2-Naphthochinon-4-sulfonsäure scheidet sich aus und wird nach dem Filtrieren in wässriger Lösung mit Anilin geschüttelt. Das 2-Oxy-1,4-naphthochinon-phenylimid fällt in roten Flocken aus und wird durch Umkrystallisieren aus Eisessig gereinigt. Das erhaltene Produkt und die Mischprobe ergeben den Smp. 260° Zers. Damit ist die Konstitution der 1,2,4-Amino-naphtholsulfonsäure und zugleich der gesuchten 2,4-Naphtholsulfonsäure einwandfrei sichergestellt.

### *Hydrolyse anderer Disazofarbstoffe.*

Ähnlich wie bei den Monoazofarbstoffen haben wir an Hand einer Anzahl weiterer Disazokombinationen den Einfluss der einzelnen Substituenten auf die Hydrolyse untersucht. Die an DF<sub>0</sub> getroffenen Änderungen beziehen sich auf Zahl und Stellung der Sulfongruppen, die 2-Substitution der Mittelkomponente und die Wahl der Endkomponente. Die Mehrzahl der zur Untersuchung beigezogenen Farbstoffe wurde nach dem prinzipiell gleichen Verfahren hergestellt wie DF<sub>0</sub> (s. S. 686). In der untenstehenden Übersicht sind deshalb nur Abweichungen von der genannten Vorschrift speziell vermerkt. In dieser Hinsicht stellten sich vor allem bezüglich des Diazotierungsverlaufes der Monoazofarbstoffe interessante Unterschiede gegenüber MF<sub>0</sub> ein. Alle diese Produkte wurden einer gleichen Reinigung unterzogen wie DF<sub>0</sub>.

DF<sub>1</sub> Anilin-2,5-disulfonsäure-1-Naphthylamin-2-Naphthol.

Die Diazotierung des Monoazofarbstoffes erfolgt glatt. Ein Überschuss an Natriumnitrit stört keineswegs. Oxydation wird nicht beobachtet. Ausbeute = 85%. In Wasser blauviolett, in Alkohol violett, löslich; in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> dunkelviolett. Absorption in Wasser  $\lambda = 546,9 \mu$ .

DF<sub>2</sub> Anilin-2,5-disulfonsäure-1-Amino-2-methyl-naphthalin-2-Naphthol.

Diazotierung schwierig, ähnliches Verhalten wie MF<sub>0</sub> (S. 682). Teilweise Oxydation. Bei zu grossem Nitrit-Überschuss wird kein Diazosalz erhalten, sondern ein sehr gut lösliches, nicht kuppelungsfähiges braunrotes Produkt. Ausbeute nach Vorschrift von DF<sub>0</sub> = 50—70%. In Wasser violett, in Alkohol gleiche Nuance, in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> braunrot.

DF<sub>3</sub> Sulfanilsäure-Äthoxy-Cleve-Säure-(6)-2-Naphthol.

Trotz fast gleicher Konstitution wie MF<sub>0</sub> zeigt der entsprechende Monoazofarbstoff bedeutend geringere Empfindlichkeit gegenüber salpetriger Säure. Die Diazotierung verläuft viel besser. Die Einführung einer Sulfongruppe in den Naphthalinkern des Monoazofarbstoffes scheint wie bei der Verseifbarkeit der Aminogruppe auch hier eine Art Stabilisierung hervorzurufen. Die Verlegung einer Sulfongruppe von DF<sub>0</sub> in die Mitte der Molekel ist ausserdem mit einer Farbaufhellung verbunden. Ausbeute: 80%. In Wasser blaviolett, in Alkohol blau, in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> violett. Absorption in Wasser  $\lambda = 570,7 \text{ m}\mu$ .

DF<sub>4</sub> Sulfanilsäure-1-Amino-2-naphthalinsulfonsäure-2-Naphthol.

Die Diazotierung verläuft quantitativ. Salzzusatz ist nicht notwendig. Das Diazosalz ist bedeutend schwerer löslich als die übrigen. Infolge des Fehlens der Äthoxygruppe und der Verteilung der Sulfongruppen ist die Nuance dieser Kombination auffallend rotstichig. Ausbeute = 90—95%. In Wasser rotviolett, in Alkohol ebenso, in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> grün; auf Verdünnung violetter Niederschlag. Absorption in Wasser  $\lambda = 509,4 \text{ m}\mu$ .

DF<sub>5</sub> Anilin-2,5-disulfonsäure-1,2-Amino-naphtholäther-Schäffer-Säure.

Darstellungsverlauf genau wie DF<sub>0</sub>. Abscheidung des Farbstoffes mit Ammoniumsulfat. Eigenschaften wie DF<sub>0</sub>.

DF<sub>6</sub> Anilin-1,2-Amino-naphtholäther-2,4-Naphtholsulfonsäure.

Infolge völliger Unlöslichkeit des Monoazofarbstoffes in Wasser erfolgt die Diazotierung in Eisessig. Die Ausbeute ist in diesem Falle viel besser als bei MF<sub>0</sub>, was vielleicht darauf zurückzuführen ist, dass bei der vollständigen Lösung des Monoazofarbstoffes sehr rasche Umsetzung eintritt, die Diazotierung also der Oxydation vorausläuft.

Darstellung: 16,4 g Monoazofarbstoff MF<sub>3</sub> werden warm in 100 cm<sup>3</sup> Eisessig gelöst, auf 0—5° gekühlt und mit der 20-proz. Lösung von 3,8 g NaNO<sub>2</sub> versetzt. Die Diazotierung ist nach ca. 15 Minuten beendet. Die Farbe der Lösung hat von intensiv violett nach braun umgeschlagen. Die Kupplung verlief am besten in ammoniakalischem 50-proz. Alkohol.  $\frac{1}{20}$  Mol 2,4-Säure werden in 100 cm<sup>3</sup> Alkohol und 100 cm<sup>3</sup> Ammoniak 25% gelöst. Unter Kühlung mit Eis wird die Diazolösung langsam zugegeben. Der Disazofarbstoff fällt sofort in rein blauen Flocken aus und kann direkt abfiltriert werden. Die Reinigung wird wie üblich ausgeführt. Ausbeute: 75%. In Wasser schwer löslich, rein blau. In Alkohol leicht löslich, rotstichig blau. In H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> dunkelviolett.

DF<sub>7</sub> Anilin-2,5-disulfonsäure-1,2-Amino-naphtholäther-Resorcin.

Diazotierung wie MF<sub>0</sub>. Die Kupplung wurde zur Vermeidung von Tetrazofarbstoffbildung essigsauer durchgeführt, indem während der Reaktion durch Abstumpfen mit Natriumacetat dafür gesorgt wurde, dass die Lösung stets schwach kongosauer reagierte. Die Kupplung verläuft erwartungsgemäss sehr glatt. In Wasser blaviolett, ebenso in Alkohol. In H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> braunstichiges Violett.

DF<sub>8</sub> Anilin-2,5-disulfonsäure-Kresidin-2-Naphthol.

Diazotierung und Kupplung fast quantitativ. Das Diazosalz ist schwer löslich und fällt in gelben Krystallen aus. In Wasser dunkelrot, in Alkohol rot. In H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> grün.

Um auch in der Monoazofarbstoffreihe eine ähnliche Konfiguration auf die Spaltung hin zu prüfen, wurde folgende Kombination hergestellt.

MF<sub>10</sub> Äthoxy-Cleve-Säure-(6)-2-Naphthol.

26,7 g Äthoxy-Cleve-Säure werden in 200 cm<sup>3</sup> Wasser und 50 cm<sup>3</sup> 2-n. Sodalösung gelöst und unter energischem Rühren mit 40 cm<sup>3</sup> konz. HCl ver-

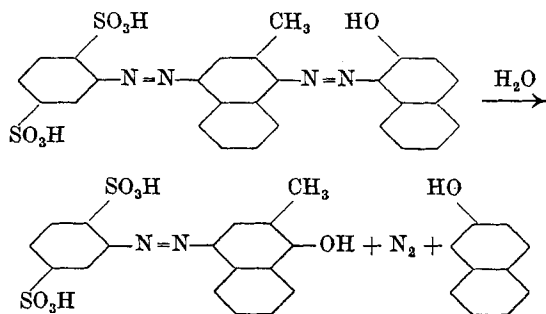
setzt. Die Säure scheidet sich grösstenteils als fein krystallinisches Pulver aus. Man kühlt auf 0° und gibt auf einmal 0,1 Mol 20-proz. NaNO<sub>2</sub>-Lösung zu. Bei zu langsamer Zugabe kuppelt ein Teil des entstandenen Diazokörpers mit noch unverbrauchter Säure.

0,1 Mol 2-Naphthol werden wie üblich in Natronlauge und Soda gelöst und die Diazolösung in dünnem Strahle zugegeben. Es entsteht sofort Farbumschlag nach violettblau. Der Farbstoff fällt während der Kupplung in blauen Flocken aus. Ausbeute 80%. In Wasser rot, in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> tiefblau.

### Resultate der Spaltungsversuche der Kombinationen DF<sub>1-8</sub>.

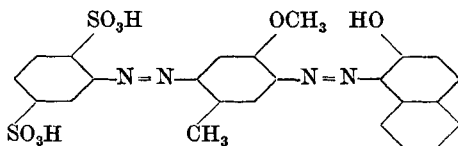
Bezüglich der Durchführung der Versuche gelten die gleichen Bedingungen wie für DF<sub>0</sub> (S. 686). Die Versuchsergebnisse seien im folgenden kurz zusammengefasst.

Das Hauptmerkmal dieser Untersuchungen liegt darin, dass die verschiedenen Disazokombinationen sich in bezug auf die Spaltung genau gleich verhielten wie die entsprechenden Monoazofarbstoffe bezüglich der Verseifung der endständigen Aminogruppe. Aus DF<sub>1</sub> sollte, sofern die erwartete Spaltung eintritt, ein Monoazofarbstoff mit den Eigenschaften des Orange I entstehen. Während 24-stündigem Erwärmen bei 80—100° in saurer oder alkalischer Lösung ist, abgesehen von der Ausscheidung schwarzer, unlöslicher, verharzter Zersetzungsprodukte, keine merkliche Änderung der anfänglichen Nuance zu beobachten. Die Besetzung der 2-Stellung in der Mittelkomponente ist demnach wie bei MF<sub>5</sub> Bedingung für das Eintreten der Hydrolyse. Tritt in o-Stellung der sekundären Azogruppe eine Methylgruppe, so ist der Disazofarbstoff (DF<sub>2</sub>) wie DF<sub>0</sub> in einen hydroxylhaltigen Monoazofarbstoff und das Hydrazon des Naphthochinons verseifbar. Aus DF<sub>2</sub> erhält man dementsprechend folgende Spaltprodukte:



Der Monoazofarbstoff ist identisch mit dem aus MF<sub>5</sub> durch Verseifung der NH<sub>2</sub>-Gruppe erhaltenen. Der Unterschied in der Wirkung des Methylrestes zu derjenigen der Äthoxygruppe zeigt sich wiederum (vgl. S. 678) in der längeren Dauer der Reaktion und den schlechteren

Ausbeuten an Spaltungskörpern (ca. 40%). Ausserdem tritt die Hydrolyse nur in ausgesprochen kongosaurem oder alkalischem Medium ein. Anders dagegen ist das Resultat, wenn an die Stelle der Methylgruppe eine Sulfongruppe tritt. Der Disazofarbstoff  $DF_4$  ist sowohl gegen Säure und Alkali sehr beständig und eine Zersetzung im Sinne derjenigen von  $DF_0$  konnte unter keiner Bedingung festgestellt werden. Die stabilisierende Wirkung einer in der Mittelkomponente vorhandenen Sulfongruppe ist uns schon früher bei der Hydrolyse der Aminogruppe und der Diazotierung (s. S. 701) des Monoazofarbstoffes aufgefallen. Sie tritt auch bei der Zersetzung von  $DF_3$  deutlich hervor.  $DF_3$  spaltet sich viel langsamer in die Komponenten als  $DF_0$ . Diese Erscheinung ist aus den vorliegenden Tatsachen nicht zu erklären. Ob dabei die sehr geringen Löslichkeitsunterschiede bzw. eine verschieden starke Ionisation die entscheidende Rolle spielen, kann nur vermutet werden. Unter Umständen vermag die verschiedene Verteilung der Sulfongruppen durch Änderung des Gleichgewichtes zwischen Hydrazo- und Azo-Form die Spaltung zu beeinflussen. Dabei steht in keiner Weise fest, ob die Hydrolyse an eine der beiden Konfigurationen gebunden ist. Auch eine Verschiebung der induzierten Polaritäten durch die Einführung einer Sulfongruppe in den gleichen Kern würde von etwelchem Einfluss auf die Stabilität der 1-Stellung sein. Dass die Dissoziation der Diazokomponente bzw. das Fehlen einer Sulfongruppe in der ersten und zweiten Komponente von hoher Bedeutung ist, geht aus dem Verhalten von  $DF_6$  hervor. Trotzdem der Sulfonylrest in der Endkomponente dem Farbstoff eine gewisse Löslichkeit verleiht, erfolgt die Zersetzung in stark saurer Lösung erst nach 24-stündigem Erwärmen, wobei der Hauptteil des Monoazofarbstoffes tiefer gehend zerstört wird. In der Schlusskomponente spielt dagegen das Auftreten oder Fehlen einer Sulfonsäuregruppe keine merkliche Rolle ( $DF_5$ ). Ebenso kann die Endkomponente durch ein Phenol der Benzolreihe ersetzt werden (z. B. Resorcin).  $DF_7$  spaltet sich ebenso leicht in die entsprechenden Komponenten wie  $DF_0$ . Die Mittelkomponente dagegen kann nicht durch einen Aminophenoläther der Benzolreihe ersetzt werden.  $DF_8$  erweist sich als vollkommen beständig. Eine Zersetzung in obigem Sinne tritt nicht ein.



Eine tabellarische Gegenüberstellung möge die Parallele der hydrolytischen Eigenschaften der Mono- und Disazofarbstoffe besonders drastisch zeigen:



Tabelle VII.

Beziehungen zwischen der Hydrolysierfähigkeit der Mono- und Disazofarbstoffe.

± besagt, ob Verseifung der Aminogruppe bzw. Spaltung des Disazofarbstoffes eintritt oder nicht.

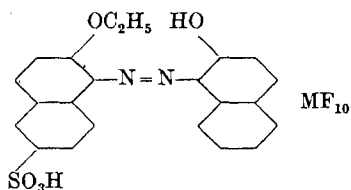
	Monoazofarbstoff:	R·NH <sub>2</sub> R·OH →	Disazofarbstoff	Spaltung
MF <sub>0</sub>		+	MF +	+
MF <sub>5</sub>		-	↓	-
MF <sub>7</sub>		+		+
MF <sub>4</sub>		+		+
MF <sub>8</sub>		-		-
MF <sub>9</sub>		-		-

Ohne Ausnahme entsprechen sich die Mono- und Disazofarbstoffe analoger Konstitution. Für die untersuchten Fälle lässt sich hieraus allgemein formulieren:

Ist im Monoazofarbstoff die endständige Aminogruppe leicht zu Hydroxyl verseifbar, so ist beim entsprechenden Disazofarbstoff mit einem Phenol als Endkomponente der ganze sekundäre Azorest labil gebunden. Durch Hydrolyse wird er in den hydroxylhaltigen Monoazofarbstoff der beiden Anfangskomponenten, Stickstoff und die Endkomponente gespalten.

Eine Verallgemeinerung dieses Satzes auf weitere Farbtypen möchten wir dahingestellt sein lassen.

Einen ergänzenden Versuch bezüglich der Bedeutung der primären Azogruppe für das Eintreten der Hydrolyse haben wir mit der Kombination MF<sub>10</sub> durchgeführt. Dieser Farbstoff zeigt keine Tendenz zur Hydrolyse und bleibt auch nach längerem Erhitzen intakt. Ausser der o-Substitution muss also auch der p-ständige Azorest für die hydrolytischen Eigenschaften obiger Farbstoffe verantwortlich gemacht werden.



Aus dem Gesamtergebnis der Untersuchungen lässt sich der Schluss ziehen, dass Disazofarbstoffe mit Amino-naphtholäther als Mittelkomponente sich für eine „Metallisierung“ im Sinne des durch D.R.P. 474 997 geschützten Verfahrens nicht oder nur sehr schlecht eignen. Der Grund hierfür ist darin zu suchen, dass Farbstoffe der genannten Konstitution unter den üblichen Metallisierungsbedingungen einer Hydrolyse unterliegen, die viel rascher vor sich geht als der Ersatz der Äthoxygruppe durch OH. Diese Empfindlichkeit ist bei DF<sub>0</sub> in hervorragendem Masse vorhanden, was in keiner Weise vorauszusehen war. Eventl. dürfte die analoge Kombination mit Äthoxy-Cleve-Säure bessere Resultate zeigen, da deren Spaltung mehr Zeit erfordert.

#### Zusammenfassung.

1. Die Überprüfung des durch die deutsche Patentschrift 474 997 geschützten Metallisierungsverfahrens von o, o'-Oxy-alkoxy-azofarbstoffen ergab die volle Bestätigung des Anspruches. Zugleich wurde der Nachweis erbracht, dass hierbei unter Abspaltung der Alkoxygruppe der entsprechende o, o'-Dioxy-azofarbstoff entsteht.

2. Versuche zur Übertragung des unter 1 genannten Verfahrens auf sekundäre Disazofarbstoffe mit 1-Amino-2-naphthol-äthyläther als Zwischenkomponente zeigten, dass sich derartige Kombinationen für eine analoge Komplexbildung nicht eignen. Der Grund hierfür ist in einer auffallend hohen Empfindlichkeit dieser Farbstoffe gegenüber Säuren und Alkalien zu suchen.

3. An dem Beispiel der Kombination Anilin-2,5-disulfonsäure-1-Amino-2-naphtholäther-2-naphthol wurde die Stabilität dieses Farbtyps sowie der Zwischenstufe des Monoazofarbstoffes der beiden ersten Komponenten eingehend studiert. Die Abbauprodukte wurden

isoliert und identifiziert. Das Ergebnis der Untersuchungen lässt sich in folgende 3 Punkte zusammenfassen:

- a) Die endständige Aminogruppe des Monoazofarbstoffes ist äusserst labil gebunden und wird in wässriger Lösung schon bei 20° glatt gegen Hydroxyl ausgetauscht. Die Azo- und Äthoxylgruppen bleiben bei Behandlung mit Säure und Alkali intakt.
- b) Der Disazokörper wird in saurer und alkalischer Lösung bei 75° zersetzt. In beiden Fällen tritt die Spaltung der Molekel an der sekundären Azogruppe ein. Primärer Azorest und Äthoxylgruppe bleiben zum grossen Teil erhalten. Der Abbau erfolgt unter Abspaltung von Stickstoff und Rückbildung der Endkomponente über die Stufe des Monoazofarbstoffes der beiden ersten Komponenten, wobei an Stelle der 1-ständigen Aminogruppe wie unter a) ebenfalls Hydroxyl tritt.
- c) Unterhalb 60° ist keine wesentliche Zersetzung zu beobachten. Bei Temperaturen über 75° erfolgt diese auch in Gegenwart von Essigsäure, Ammoniak und organischen Basen wie Pyridin.

4. Es wurde für die Abbaureaktion eine Gleichung aufgestellt und diese durch das Experiment bestätigt. Die Zersetzung wird durch eine Hydrolyse eingeleitet und ist in ihrem Verlauf ein Analogiefall zum bekannten Abbau der Carbazone von Ketonen zum Kohlenwasserstoff (Methode *Wolff-Kishner*). Der Disazofarbstoff dieser Konfiguration verhält sich demnach wie ein leicht verseifbares Carbazon.

5. Diese Untersuchungen wurden unter Änderung der Substituenten auf eine Anzahl weiterer Mono- und Disazofarbstoffe ausgedehnt und damit die strukturellen Bedingungen für die hydrolytischen Eigenschaften solcher Farbstoffe weitgehend geklärt.

6. Es wurden Verfahren zur Herstellung von 1-Amino-2-methoxy-naphthalin und 2,4-Naphtholsulfonsäure ausgearbeitet.

Zürich, Organ.-Techn. Laboratorium  
der Eidg. Techn. Hochschule.

## 82. Austauschversuche mit Acetyl-d<sub>3</sub>-Verbindungen

von H. Erlenmeyer und H. Schenkel.

(4. V. 38.)

In einer vorangegangenen Arbeit<sup>1)</sup> haben wir mit Acetyl-d<sub>3</sub>-Verbindungen Austauschversuche unternommen in der Absicht, den Austausch von ganzen Acetyl-Gruppen in einer entsprechenden Weise zu untersuchen, wie dies mit Hilfe von Deuterium bereits bei zahlreichen Wasserstoffverbindungen geschehen ist.

Wir konnten nachweisen, dass zwischen den Acetyl-Gruppen des Acet-d<sub>3</sub>-anilids und dem Acetessigester kein Austausch stattfindet. In der weiteren Verfolgung dieses Problems fanden wir nunmehr einen solchen Acetyl-Austausch zwischen Acetylchlorid und Acet-d<sub>3</sub>-anilid.

<sup>1)</sup> H. Erlenmeyer, H. Süllmann und H. Schenkel, *Helv.* 21, 401 (1938).