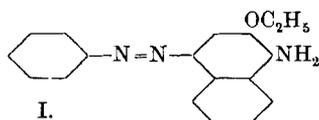


154. Über den Einfluss der Konstitution auf die Stabilität von Monoazofarbstoffen aus 1-Amino-2-naphtholäther und dessen Sulfoderivaten

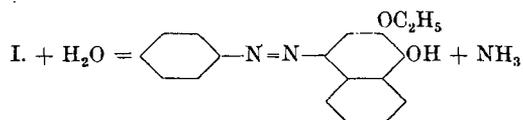
von Hans Eduard Fierz-David und R. Dupont<sup>1)</sup>.

(2. IX. 38.)

Fierz und Ischer zeigten<sup>2)</sup>, dass Monoazofarbstoffe, erhalten durch Kuppeln diazotierter Amine mit 1-Amino-2-naphthol-äther vom Typus:



sich durch eine überraschende Instabilität auszeichnen. Schon beim blossen Erwärmen ihrer Lösungen unterhalb 100° zerfallen sie nach der Gleichung:



unter Ammoniakabspaltung in den entsprechenden 1-Naphthol-farbstoff. Diese Zersetzung verläuft sozusagen quantitativ. Die damals erhaltenen Ergebnisse werden in der vorliegenden Untersuchung etwas genauer präzisiert, indem Fierz und Ischer (loc. cit.) nicht alle Versuche unter den genau gleichen Bedingungen durchgeführt hatten. Es schien wünschenswert, an Hand einiger einfacher Modellversuche den Einfluss der Sulfogruppen sowohl in der Diazotierungskomponente, als auch der Kuppelungskomponente des Monoazofarbstoffes genauer festzustellen.

Wir haben zu diesem Zwecke Monoazofarbstoffe, erhalten aus Anilin, den drei isomeren Anilinsulfosäuren, sowie jene erhalten aus der 2,5-Anilindisulfosäure, der Hydrolyse unterworfen, wobei als Kuppelungskomponente einerseits der 1-Amino-2-naphthol-äthyläther und andererseits die sogenannte Äthoxy-Cleve-Säure (1-Amino-2-äthoxy-6-naphthalinsulfosäure resp. 7-Sulfo und 8-Sulfo) verwendet wurde. Die Herstellung derartiger Monoazofarbstoffe erfolgt sehr leicht, entweder in sodaalkalisch-wässriger, oder in sodaalkalisch-wässrig-alkoholischer Lösung. Die experimentellen Daten bringen gegenüber der Arbeit von Fierz und Ischer nichts Neues,

<sup>1)</sup> Aspirant du Fonds National Belge de la Recherche scientifique.

<sup>2)</sup> Helv. 21, 664 (1938).

so dass wir darauf verweisen können. Dagegen wurden bei den vorliegenden Untersuchungen die Zersetzungsbedingungen immer genau gleich innegehalten, so dass einwandfrei vergleichbare Ergebnisse erzielt wurden (siehe die Angaben bei den Figuren).

Die beigegebenen Figuren zeigen den Einfluss der Sulfo-Gruppe in Bezug auf die Beständigkeit derartiger Monoazofarbstoffe deutlich. Während eine Sulfo-Gruppe in Metastellung zur Azogruppe einen unbedeutenden Einfluss auf die Hydrolyse ausübt und die Parastellung einen etwas grösseren, zeigt es sich, dass eine Sulfo-Gruppe in Orthostellung die Unbeständigkeit des Farbstoffes bedeutend erhöht. Am beständigsten sind jene Farbstoffe, welche keine Sulfo-Gruppe in der Diazotierungskomponente haben (Anilin gekuppelt mit Äthoxy-Cleve-Säure, Fig. 1 D). Bemerkenswert scheint der Einfluss einer Sulfo-Gruppe im Naphthalinkern. Wie aus Fig. 3 hervorgeht, ist der Farbstoff, erhalten aus Anilin-2,5-disulfosäure, gekuppelt mit 1-Amino-2-äthoxy-naphthalin unbeständiger als jener, erhalten aus der gleichen Diazokomponente und den beiden isomeren Äthoxy-Cleve-Säuren (1,6, resp. 1,7). Dabei zeigte es sich, dass beide Äthoxy-Cleve-Säuren sozusagen gleich beständige Monoazofarbstoffe ergeben. Dagegen fanden wir, dass der Azofarbstoff, erhalten aus Anilin-2,5-disulfosäure und 1-Amino-2-äthoxy-8-naphthalinsulfosäure ebenso unbeständig ist, wie jener, der aus *o*-Anilinsulfosäure und Äthoxy-Cleve-Säure, oder aus dem 1-Amino-2-äthoxy-naphthalin hergestellt wird. Die beigegebenen Figuren 1—8 zeigen das Verhalten bei der Hydrolyse mit Natriumcarbonat in wässriger und auch alkoholisch-wässriger Lösung bei 50° C.

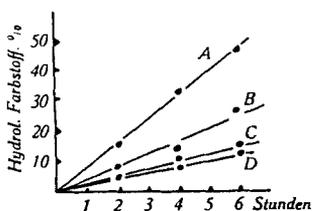


Fig. 1.

Einfluss der Stellung der Sulfo-Gruppe im Benzolkerne.

- A: Anilin-*o*-sulfosäure + Äthoxy- $\alpha$ -naphthylamin,
- B: Sulfanilsäure + idem
- C: Metanilsäure + idem
- D: Anilin + Äthoxy-Cleve-Säure-6.

Farbstoff: 1,70 g; Soda, 2-n.: 60 cm<sup>3</sup>;  
Alkohol: 20 cm<sup>3</sup>; Temperatur: 50°.

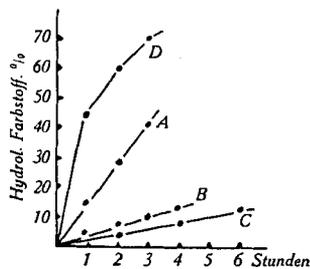


Fig. 2.

Einfluss der Stellung der Sulfo-Gruppe im Benzolkerne.

- A: Anilin-*o*-sulfosäure + Äthoxy-Cleve-Säure-6,
- B: Sulfanilsäure + idem
- C: Metanilsäure + idem
- D: Anilindisulfosäure + Äthoxy- $\alpha$ -naphthylamin.

Farbstoff: 2,0 g; Soda, 2-n.: 40 cm<sup>3</sup>;  
Temperatur: 50°.

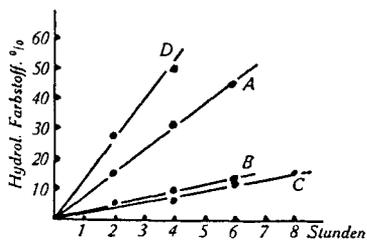


Fig. 3.

Einfluss der Stellung der Sulfo-  
gruppe im Naphthalinkerne.

- A: Anilin-o-sulfosäure + Äthoxy- $\alpha$ -naphthylamin,  
 B: idem + Äthoxy-Cleve-Säure-6,  
 C: idem + Äthoxy-Cleve-Säure-7,  
 D: idem + 2-Äthoxy-1-amino-naphthalin-sulfosäure-8.

Farbstoff: 1,7 g (A), 2,0 g (B, C, D); Soda, 2-n.: 60 cm<sup>3</sup>; Alkohol: 20 cm<sup>3</sup>; Temp.: 50°.

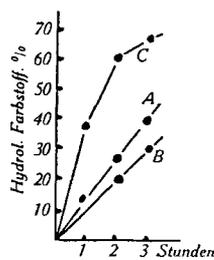


Fig. 4.

Einfluss der Stellung der Sulfo-  
gruppe im Naphthalinkerne.

- A: Anilin-o-sulfosäure + Äthoxy-Cleve-Säure-6,  
 B: idem + Äthoxy-Cleve-Säure-7,  
 C: idem + 2-Äthoxy-1-amino-naphthalin-sulfosäure-8.

Farbstoff: 2 g; Soda, 2-n.: 40 cm<sup>3</sup>; Temperatur: 50°.

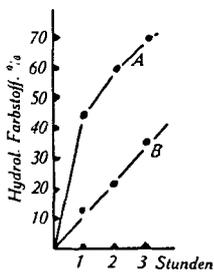


Fig. 5.

Einfluss des Vorhandenseins einer Sulfo-  
gruppe in 6-Stellung des Naphthalinkernes.

- A: Anilindisulfosäure + Äthoxy- $\alpha$ -naphthylamin;  
 B: idem + Äthoxy-Cleve-Säure-6.

Farbstoff: 1,70 g (A)—2,0 g (B); Soda, 2-n.: 40 cm<sup>3</sup>. Temperatur: 50°.

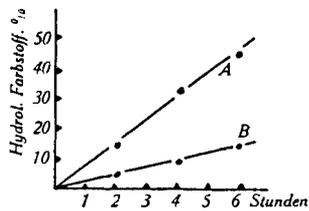


Fig. 6.

Einfluss des Vorhandenseins einer Sulfo-  
gruppe in 6-Stellung des Naphthalinkernes.

- A: Anilin-o-sulfosäure + Äthoxy- $\alpha$ -naphthylamin,  
 B: idem + Äthoxy-Cleve-Säure-6.

Farbstoff: 1,70 g (A)—2,0 g (B); Soda, 2-n.: 60 cm<sup>3</sup>; Alkohol: 40 cm<sup>3</sup>. Temperatur: 50°.

Bemerkenswert ist, dass eine Sulfo-  
gruppe, welche in meta-  
Stellung, (resp. 6 oder 7) zur Azogruppe steht, einen sehr geringen  
Einfluss ausübt, sogar stabilisierend wirkt. Dagegen zeigte es sich,  
dass eine Sulfo-  
gruppe in 8-Stellung zur Aminogruppe den Azofarbstoff sehr instabil macht (Fig. 3 D). Über die Gründe derartiger  
Einflüsse kann man wenig aussagen. Ob es sich um sogenannte

„sterische“ Einflüsse handelt, oder ob andere, physikalische, Ursachen verantwortlich sind, kann nicht entschieden werden. Bei der Betrachtung des Atommodells fällt auf, dass das Volumen der Äthoxygruppe verhältnismässig sehr gross ist, so dass eine Drehung der Aminogruppe um ihre Achse fast unmöglich wird. Ob dies der Grund der Unbeständigkeit derartiger Kombinationen ist, bleibe dahingestellt.

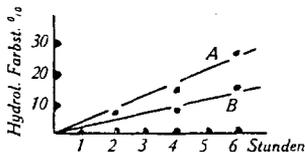


Fig. 7.

Einfluss des Vorhandenseins einer Sulfo-  
gruppe in 6-Stellung des Naphthalinkernes.

A: Sulfanilsäure + Äthoxy- $\alpha$ -naphthyl-  
amin,

B: idem + Äthoxy-Cleve-Säure-6.

Farbstoff: 1,70 g (A)–2,0 g (B); Soda, 2-n.:  
60 cm<sup>3</sup>; Alkohol: 20 cm<sup>3</sup>; Temperatur: 50°.

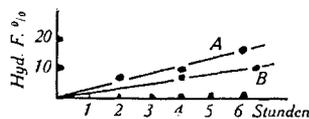


Fig. 8.

Einfluss des Vorhandenseins einer Sulfo-  
gruppe in 6-Stellung des Naphthalinkernes.

A: Metanilsäure + Äthoxy- $\alpha$ -naphthyl-  
amin,

B: idem + Äthoxy-Cleve-Säure-6.

Farbstoff: 1,70 g (A)–2,0 g (B); Soda, 2-n.:  
60 cm<sup>3</sup>; Alkohol: 20 cm<sup>3</sup>; Temperatur: 50°.

### Experimentelles.

Die Bestimmung des abgespaltenen Ammoniaks wurde genau gleich ausgeführt, wie es bereits in der Arbeit von *Fierz* und *Ischer* loc. cit. beschrieben wurde<sup>1)</sup>. Die Herstellung der noch nicht beschriebenen 1-Amino-2-äthoxy-naphthalin-8-sulfosäure erfolgte durch Nitrierung der 2,8-Naphtholsulfosäure und nachfolgender Reduktion. Diese Sulfosäure ist bedeutend leichter löslich als die beiden Äthoxy-Cleve-Säuren und wurde nicht rein isoliert, sondern direkt nach der Reduktion des Nitrokörpers mit den verschiedenen Aminen gekuppelt.

Zürich, Techn.-Chem. Laboratorium der Eidgen.  
Techn. Hochschule.

<sup>1)</sup> Aussalzen des unveränderten Farbstoffes und Abdestillation des Ammoniaks aus dem Filtrate nach dem Alkalisigmachen und Titration desselben mit 0,1-n. NaOH.