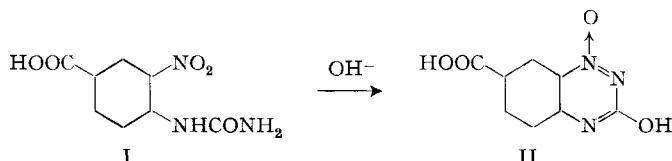


74. 3-Hydroxy-1,2,4-benzotriazin-1-oxid-7-carbonsäure und verwandte Verbindungen

von **K. Brenneisen, O. Thumm** und **J. Benz**

(26. X. 65)

Durch Behandlung der leicht zugänglichen 3-Nitro-4-ureido-benzoessäure (I) [1] mit Natronlauge erhält man die 3-Hydroxy-1,2,4-benzotriazin-1-oxid-7-carbonsäure (II):



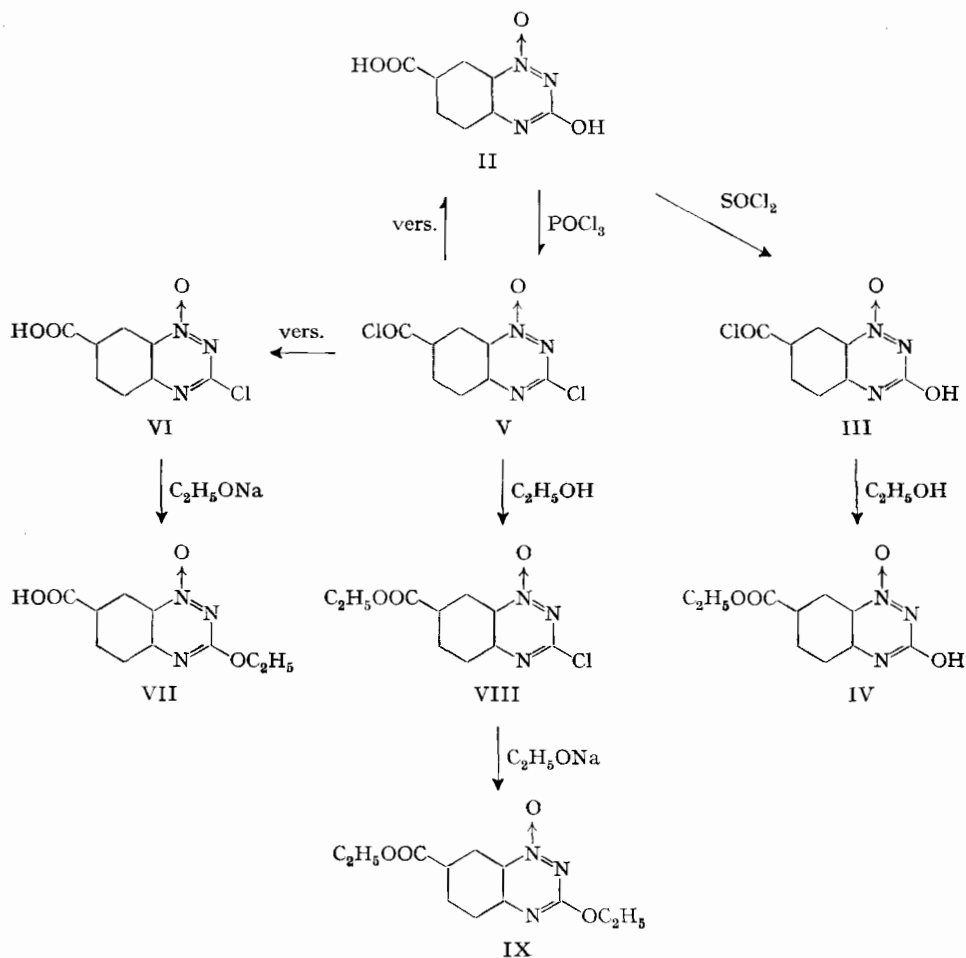
Andere in 3-Stellung substituierte 1,2,4-Benzotriazin-1-oxide sind schon früher nach dieser Methode dargestellt worden [2].

Die Hydroxycarbonsäure II ist in verdünnten wässrigen Alkalien leicht löslich. Sie wird aus diesen Lösungen durch vorsichtigen Säurezusatz in kristalliner Form ausgefällt. Beim Hydrieren in wasserhaltigem Dioxan mit RANEY-Nickel [3] verbraucht die Hydroxycarbonsäure II zwei Mol. Wasserstoff, wobei sie wahrscheinlich in die 3-Hydroxy-1,2-dihydrobenzotriazin-7-carbonsäure übergeht¹⁾. Die 3-Hydroxy-1,2,4-benzotriazin-1-oxid-7-carbonsäure (II) wurde von uns gemäss dem nachstehenden Schema zur Darstellung einer Anzahl von Derivaten verwendet:

Durch Umsatz der Hydroxycarbonsäure II mit Thionylchlorid wird in quantitativer Ausbeute das Carbonsäurechlorid III erhalten, das seinerseits durch Kochen mit Äthanol in den Ester IV übergeführt werden kann. Setzt man die Hydroxycarbonsäure II mit Phosphoroxychlorid in Gegenwart von Diäthylanilin [5] um, so erhält man das 3-Chlor-1,2,4-benzotriazin-1-oxid-7-carbonsäurechlorid (V). Die beiden Halogenatome der Verbindung V sind zum stufenweisen Umsatz befähigt. Durch die Wahl geeigneter Reaktionsbedingungen lassen sich entsprechende Substitutionen mit guten Ausbeuten durchführen. Die grosse Beweglichkeit beider Chloratome wird durch die Tatsache illustriert, dass die Dichlorverbindung V durch kurzes Behandeln mit 10-proz., wässriger Sodalösung in die Hydroxycarbonsäure II zurückverwandelt wird. In kochendem, wässrigem Aceton liefert die Dichlorverbindung V die 3-Chlor-1,2,4-benzotriazin-1-oxid-7-carbonsäure (VI), aus welcher mit Natriumäthylat der Äther VII hergestellt werden kann.

Die Strukturen der beiden durch Umsatz der Hydroxycarbonsäure II mit Thionylchlorid bzw. durch Verseifung des Dichlorids V hergestellten Monochlor-

¹⁾ F. ARNDT [4] formuliert die aus 3-Amino-1,2,4-benzotriazin-1-oxid durch Reduktion mit Zinn und Salzsäure erhaltene Dihydroverbindung als 3-Amino-1,2-dihydro-1,2,4-benzotriazin.



verbindungen III und VI wurden anhand der in Fig. 1 dargestellten NMR.-Spektren überprüft²⁾.

Die Protonenresonanz-Spektren der Dichlorverbindung V und der Hydroxycarbonsäure II unterscheiden sich namentlich dadurch voneinander, dass die Resonanzposition des Protons am C-5 durch die Hydroxygruppe in 3-Stellung bei der Verbindung II im Vergleich zu V nach höheren Feldstärken verschoben wird. Von den zwei Monochlorderivaten hat die mit Thionylchlorid hergestellte Verbindung III ein Spektrum, das im Gebiet der aromatischen Protonen praktisch identisch ist mit jenem der Hydroxycarbonsäure II. Analog zu den Protonenresonanz-Spektren der Benzoesäure und des Benzoylchlorids, welche sich im Bereich der aromatischen Protonen kaum

²⁾ Die Aufnahme und Interpretation der NMR.-Spektren verdanken wir Herrn Dr. P. NIKLAUS, physikalisch-chemische Abteilung des Pharmazeutischen Departements der SANDOZ AG. Die Spektren wurden unter Verwendung von Hexadeutero-dimethylsulfoxid als Lösungsmittel mit einem VARIAN-A-60-Spektrometer (mit Tetramethylsilan als internem Standard) aufgenommen.

voneinander unterscheiden, sind die Resonanzpositionen der aromatischen Protonen des Dichlorderivates V und der aus ihr durch Verseifung hergestellten Monochlorverbindung VI praktisch identisch.

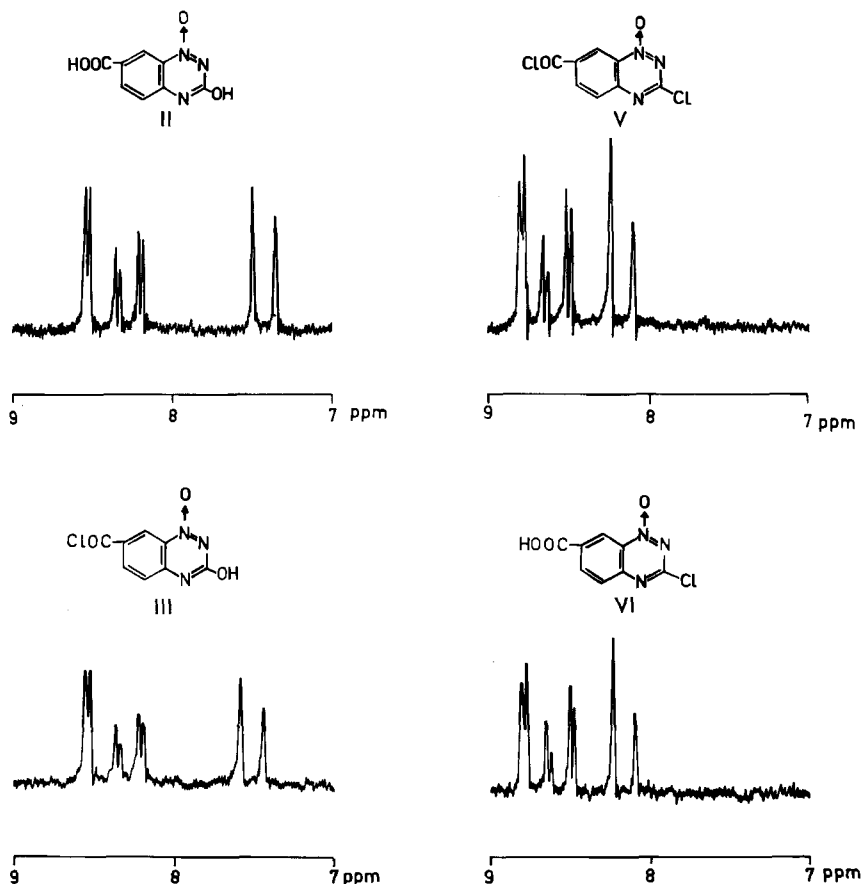
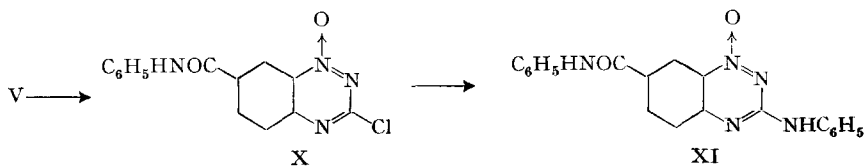


Fig. 1. NMR.-Spektren

Wird die Dichlorverbindung V kurz mit Äthanol erwärmt, so erhält man den kristallinen Ester VIII, dessen 3-stündiges Chloratom zu weiteren Umsetzungen befähigt ist. Beispielsweise entsteht bei der Einwirkung von Natriumäthylat der Ester-Äther IX. Auch mit Aminen lässt sich die Dichlorverbindung V stufenweise zur Reaktion bringen. Durch Umsatz mit Anilin bei Raumtemperatur erhält man die Verbindung X, während die anschließende Substitution des 3-ständigen Chlors unter Bildung von XI schärfere Bedingungen benötigt. In gleicher Weise kann das Dichlorid



V zur Verknüpfung von gegebenenfalls verschiedenen aminogruppenhaltigen Farbstoffmolekeln herangezogen werden. Ein Beispiel für eine solche Verknüpfung zweier verschiedenfarbiger, wasserlöslicher Amino-monoazofarbstoffe bildet der Farbstoff XIV. Während die Kondensation der Carbonsäurechloridgruppe mit der Gelbkomponente in schwachsaurem Medium vorgenommen wurde, erfolgte der anschliessende Austausch des 3-ständigen Chloratoms gegen die Rotkomponente mit Vorteil in starksaurem Milieu ohne Neutralisation der freiwerdenden Salzsäure. Der Austausch des 3-ständigen Chloratoms verläuft offenbar im Sinne einer säurekatalysierten,

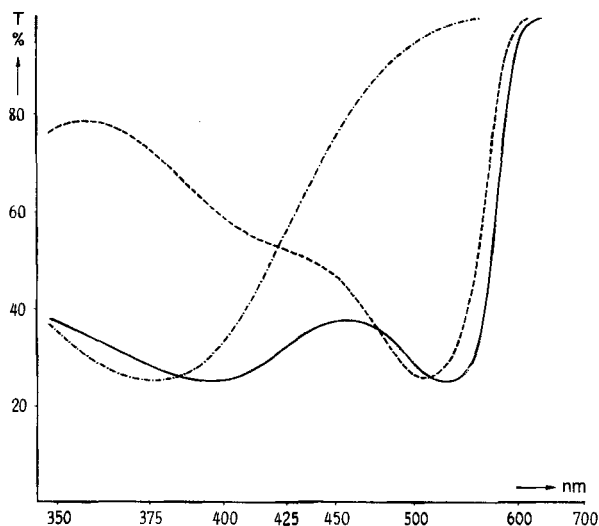
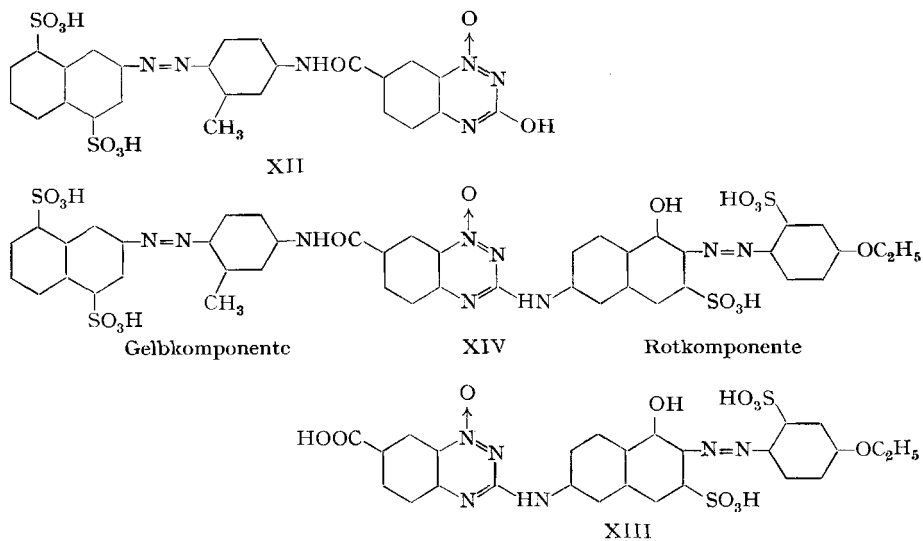


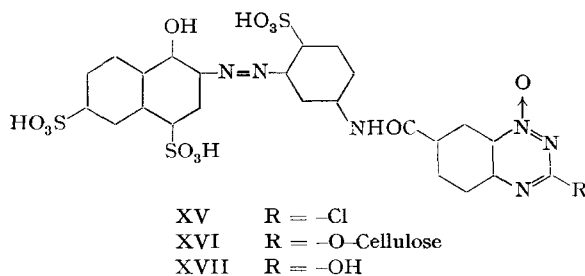
Fig. 2. Absorptionsspektren der Farbstoffe XII-XIV

--- Farbstoff XII ——— Farbstoff XIV - · - · - Farbstoff XIII

nucleophilen Substitution an einem aromatischen Heterocyclus [6]. Zum Vergleich haben wir das Säurechlorid III mit der Gelbkomponente zum Farbstoff XII und die Chlorcarbonsäure VI mit der Rotkomponente zum Farbstoff XIII umgesetzt. Die letztgenannte Kondensation wurde wiederum in starksaurem Milieu durchgeführt.

Der Vergleich der in Fig. 2 dargestellten Absorptionsspektren der drei genannten Farbstoffe lässt die intramolekulare Farbmischung im scharlachfarbenen Dikondensationsprodukt XIV erkennen.

Es war naheliegend, die Dichlorverbindung V zur Darstellung von Reaktivfarbstoffen zu verwenden. Ein Beispiel für diesen Farbstofftypus bildet die Verbindung XV, deren 3-ständiges Chloratom zum Umsatz mit Cellulose unter Bildung der Färbung XVI benutzt werden kann. Die hohe Reaktionsfähigkeit solcher Farbstoffe gestattet, Cellulose unter relativ milden Bedingungen, d. h. bei tiefen Temperaturen und unter Benutzung schwacher Alkalien, mit ihnen zu veräthern.



Die entsprechenden Farbstoff-Cellulose-Verbindungen sind jedoch durch die Einwirkung von Alkalien an der Ätherbrücke unter Bildung des entsprechenden 3-Hydroxy-Farbstoffes leicht spaltbar. Die Färbung XVI wird beispielsweise durch

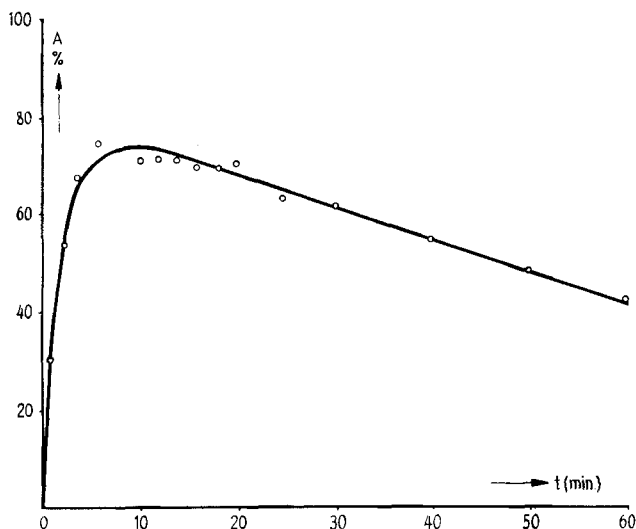
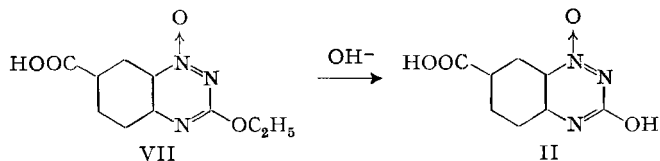


Fig. 3. Fixierausbeute des Farbstoffes XV an Cellulose bei 40° in 0,5-proz. Sodalösung als Funktion der Zeit

einstündiges Kochen mit 0,5-proz. Sodalösung praktisch vollständig zum Farbstoff XVII verseift. Die leichte Spaltbarkeit solcher Celluloseäther ergibt sich auch aus Fig. 3, welche die Fixierausbeute des Farbstoffes XV an Cellulose bei 40° in 0,5-proz. Sodalösung als Funktion der Zeit darstellt.

Die Intensität der Färbung durchläuft ein Maximum; sie nimmt beim Weiterbehandeln der gebildeten Färbung im alkalischen Medium durch Spaltung der Ätherbrücke zur Cellulose deutlich ab. Dieselbe hohe Alkaliempfindlichkeit ist auch dem Äthyläther VII eigen, der durch kurzes Erwärmen in 0,5-proz. Sodalösung in die Hydroxycarbonsäure II übergeführt wird.



Diese Tendenz der 3-ständigen Alkyläther zur alkalischen Entalkylierung, die auch bei 3-Alkoxy-1,2,4-triazinen bekannt ist [7], lässt auf einen ausgeprägt sauren Charakter der entsprechenden 3-Hydroxyverbindungen schliessen.

Farbstoffe vom Typus der Verbindung XV lassen sich auch mit Wolle umsetzen. Für den Umsatz mit Reaktivfarbstoffen kommen die Amino-, Thiol- und Hydroxygruppen der Proteinfasern in Frage [8] [9]. Wird der Farbstoff XV in üblicher Weise aus schwachsaurem Bad auf Wolle aufgezogen, so erhält man eine Färbung, von welcher sich durch die Behandlung mit einer kochenden Pyridin-Wasser-Mischung lediglich etwa 25% an nichtfixiertem Farbstoff abziehen lassen [9]. Eine entsprechend hergestellte Färbung mit dem Hydroxyfarbstoff XVII wird dagegen durch eine solche Behandlung mit wässrigem Pyridin fast vollständig vom Farbstoff befreit. Bei geeigneter Wahl des farbgebenden Körpers lassen sich mit Reaktivfarbstoffen des obgenannten Typs Färbungen mit bemerkenswert guten Nassechtheiten erzielen.

Experimenteller Teil³⁾

3-Hydroxy-1,2,4-benzotriazin-1-oxid-7-carbonsäure (II). 50 g trockene 3-Nitro-4-ureido-benzoesäure (I) werden in 500 ml 30-proz. Natronlauge suspendiert und die rotbraune Suspension unter kräftigem Rühren rasch auf 60° erwärmt. Man hält die Mischung 20 Min. bei 60–65°. Anschließend wird die abgekühlte Reaktionsmasse unter Rühren auf eine Mischung von 1000 g Eis und 600 ml konz. Salzsäure ausgeladen. Der abfiltrierte und mit Wasser gewaschene Rückstand wird in 500 ml Wasser mit Natronlauge bei pH 7,5–8,0 gelöst, die Lösung mit Aktivkohle versetzt und klärfiltrierte. Nach dem langsamen Ansäuern, zuerst mit Essigsäure bis pH 5, dann mit konz. Salzsäure bis zu schwach kongosaurer Reaktion, fällt die Säure kristallin aus. Der Niederschlag wird abgenutscht, mit Wasser gewaschen und getrocknet: 32 g Rohprodukt vom Zers.-P. 240–241°⁴⁾. Das Rohprodukt kann durch Umkristallisieren aus wässrigem Methanol oder wässrigem Äthanol gereinigt werden. Man erhält dabei die Säure II in Form von Blättchen, Zers.-P. ungefähr 250–251°.

$C_8H_5O_4N_3$	Ber.	C 46,4	H 2,4	O 30,9	N 20,3%
	Gef.	,, 46,3	,, 2,6	,, 31,1	,, 20,4%

³⁾ Die Verbindungen III und IV, sowie die Farbstoffe XII bis XIV wurden von Herrn R. WURSTER hergestellt.

⁴⁾ Die Smp. und Zers.-P. sind unkorrigiert. Bei mehreren der hier beschriebenen Verbindungen variieren die Zers.-P. stark mit den Aufheizbedingungen.

Hydrierung von II: 8,65 g Hydroxycarbonsäure II werden in 350 ml Dioxan und 50 ml Wasser bei 23° und 748 Torr unter Zusatz von 1 g RANEY-Nickel ungefähr 5 Std. hydriert. Der Wasserstoffverbrauch beträgt 2,04 l, entsprechend 2 Mol-Äq. Wasserstoff.

3-Hydroxy-1,2,4-benzotriazin-1-oxid-7-carbonsäurechlorid (III). 2,0 g Carbonsäure II werden 17 Std. unter Rückfluss in 30 ml Thionylchlorid gekocht. Das Produkt geht dabei nicht in Lösung. Nach vollständiger Entfernung des überschüssigen Thionylchlorids im Vakuum erhält man quantitativ das Säurechlorid III, Zers.-P. ungefähr 210°.

$C_8H_4O_3N_3Cl$	Ber. C 42,6	H 1,8	N 18,6	Cl 15,7%
	Gef. „ 42,4	„ 1,9	„ 18,5	„ 15,6%

3-Hydroxy-1,2,4-benzotriazin-1-oxid-7-carbonsäure-äthylester (IV). 5,0 g Säurechlorid III werden in 50 ml absolutem Äthanol 3 Std. unter Rückfluss gekocht. Nach dem Abkühlen wird der hellgelbe Rückstand abfiltriert, mit wenig abs. Äthanol nachgewaschen und getrocknet. Man erhält 5,1 g Ester IV, Zers.-P. ca. 228°.

$C_{10}H_9O_4N_3$	Ber. C 51,1	H 3,9	N 17,9%	Gef. C 51,1	H 3,6	N 18,1%
-------------------	-------------	-------	---------	-------------	-------	---------

3-Chlor-1,2,4-benzotriazin-1-oxid-7-carbonsäurechlorid (V). 20,7 g umkristallisierte Hydroxycarbonsäure II werden mit 31 ml frisch destilliertem Diäthylanilin und 125 ml destilliertem Phosphorychlorid im Bad von 130° unter Rückfluss gekocht. Die Säure geht während des Aufheizens in Lösung. Lässt die Chlorwasserstoffentwicklung stark nach, was nach ungefähr 1 Std. nach Beginn des Aufheizens der Fall ist, so wird die auf 60–80° gekühlte Reaktionsmasse unter kräftigem Rühren auf Eis/Wasser ausgeladen. Nach 20minütigem Rühren filtriert man ab, wäscht den Rückstand mit Eiswasser und trocknet ihn bei Raumtemperatur im Vakuum über Phosphoroxid: 23,8 g Rohprodukt, Smp. (Zers.) 187–190°. Diese Qualität genügt für weitere Umsetzungen. Durch Sublimation im Hochvakuum erhält man blassgelbe Prismen vom Smp. 189–190°.

$C_8H_3O_2N_3Cl_2$	Ber. C 39,4	H 1,2	N 17,2	Cl 29,1%
	Gef. „ 39,3	„ 1,4	„ 16,9	„ 28,9%

Verseifung des Dichlorids V zur Hydroxycarbonsäure II. 2,44 g V werden in 50 ml 10-proz. Sodalösung innert 5 Min. unter Rückfluss gelöst und die Lösung 10 Min. weitergekocht. Dann wird mit verdünnter Salzsäure schwach kongosauer gestellt und auf 2–3° abgekühlt. Der kristalline Niederschlag wird abgenutscht, mit Eiswasser gewaschen und getrocknet: 2,0 g Hydroxycarbonsäure II, Zers.-P. 248–250°.

$C_8H_5O_4N_3$	Ber. C 46,4	H 2,4	N 20,3%	Gef. C 46,4	H 2,5	N 20,2%
----------------	-------------	-------	---------	-------------	-------	---------

3-Chlor-1,2,4-benzotriazin-1-oxid-7-carbonsäure (VI). 2,55 g Dichlorid V werden in einer Mischung von 130 ml Aceton und 190 ml Wasser 30 Min. unter Rückfluss erhitzt. Die Substanz geht dabei in Lösung. Nach der Entfernung des Acetons im Vakuum und einstündigem Kühlen der wässrigen Suspension auf 0–3° wird abgenutscht, der Rückstand mit Eiswasser gewaschen und getrocknet. Man erhält 2,14 g Monochlorverbindung VI in Form von gelblichen sechseckigen Blättchen, Zers.-P. 206°. Sie kann aus Methanol oder Äthanol umkristallisiert werden.

$C_8H_4O_3N_3Cl$	Ber. C 42,6	H 1,8	N 18,6	Cl 15,7%
	Gef. „ 43,0	„ 1,9	„ 18,5	„ 15,8%

3-Äthoxy-1,2,4-benzotriazin-1-oxid-7-carbonsäure (VII). Zur hellgelben Lösung von 1,5 g Chlorcarbonsäure VI in 75 ml abs. Äthanol wird unter Rühren bei 40° ein deutlicher Überschuss an 1-proz. alkoholischer Natriumäthylatlösung getropft. Die Farbe der Lösung schlägt dabei über Goldgelb nach Orange um, und es entsteht ein Niederschlag. Nach dem Ausladen auf Eis/Wasser wird die Äthoxycarbonsäure VII durch Zutropfen von verdünnter Salzsäure in Form von sechseckigen Blättchen ausgefällt. Das Volumen der Suspension wird durch Eindampfen im Vakuum eingengt. Nach dem Abfiltrieren und Trocknen erhält man 0,98 g VII, Smp. (Zers.) 240–241°.

$C_{10}H_9O_4N_3$	Ber. C 51,1	H 3,9	N 17,9%	Gef. C 51,2	H 3,9	N 17,6%
-------------------	-------------	-------	---------	-------------	-------	---------

Verseifung von VII zur Hydroxycarbonsäure II. 2,35 g Äthoxycarbonsäure VII werden in 450 ml 0,5-proz. Sodalösung 30 Min. unter Rückfluss gekocht. Nach dem Abkühlen wird zuerst mit 30-proz. Essigsäure schwach angesäuert, dann mit 3-proz. Salzsäure schwach kongosauer gestellt und auf 2–3° abgekühlt. Der ausgefallene Niederschlag wird filtriert, mit Eiswasser gewaschen und getrocknet: 1,84 g Hydroxycarbonsäure II in rechteckigen Blättchen, Zers.-P. 250–253°.

$C_8H_5O_4N_3$	Ber. C 46,4	H 2,4	N 20,3%	Gef. C 46,0	H 2,6	N 20,5%
----------------	-------------	-------	---------	-------------	-------	---------

3-Chlor-1,2,4-benzotriazin-1-oxid-7-carbonsäure-äthylester (VIII). 7,32 g Dichlorid V werden in 110 ml abs. Äthanol 3 Min. unter Rückfluss erhitzt. Aus der Lösung scheiden sich beim Abkühlen lange, gelbliche Nadeln aus, die abgenutst, mit kaltem, abs. Äthanol gewaschen und bei 40° getrocknet werden: 6,2 g Monochlorcarbonsäure-äthylester VIII vom Smp. 97–98°.

$C_{10}H_8O_3N_3Cl$	Ber. C 47,4	H 3,2	N 16,6	Cl 14,0%
	Gef. „ 47,7	„ 3,3	„ 16,3	„ 14,2%

3-Äthoxy-1,2,4-benzotriazin-1-oxid-7-carbonsäure-äthylester (IX). Zu einer Lösung von 2,54 g Chlorcarbonsäureester VIII in abs. Äthanol wird bei 40° unter Rühren ein kleiner Überschuss einer 1-proz. alkoholischen Natriumäthylatlösung getropft. Man läßt auf Eis/Wasser aus, stellt durch Zugabe einiger Tropfen verdünnter Salzsäure neutral und engt die Suspension im Vakuum ein. Nach dem Kühlen auf 0° werden die nadelförmigen Kristalle abgenutst und mit kaltem abs. Äthanol gewaschen: 2,32 g IX vom Smp. 115–116°.

$C_{12}H_{13}O_4N_3$	Ber. C 54,8	H 5,0	N 16,0%	Gef. C 55,1	H 5,2	N 15,7%
----------------------	-------------	-------	---------	-------------	-------	---------

3-Chlor-1,2,4-benzotriazin-1-oxid-7-carbonsäureanilid (X). Eine Lösung von 2,44 g Dichlorid V in 125 ml Dioxan wird unter Rühren bei Raumtemperatur mit einer Lösung von 1,86 g Anilin in 25 ml Dioxan versetzt. Die entstehende Suspension wird mit 40 ml Petroläther versetzt und der Niederschlag abfiltriert. Der Rückstand wird mit 50 ml 3-proz. Salzsäure verrührt, abfiltriert, mit kaltem Wasser gewaschen und getrocknet: 2,73 g Monoanilid X in hellgelben Nadeln, Smp. (Zers.) 274–275°. Die Substanz läßt sich aus viel Äthanol umkristallisieren.

$C_{14}H_9O_2N_4Cl$	Ber. C 55,9	H 3,0	O 10,6	N 18,6	Cl 11,8%
	Gef. „ 55,9	„ 3,1	„ 10,9	„ 18,7	„ 12,0%

3-Anilino-1,2,4-benzotriazin-1-oxid-7-carbonsäureanilid (XI). 3,01 g Carbonsäureanilid X werden mit 36 ml frisch destilliertem Anilin unter Rühren eine Std. auf 120° erwärmt, wobei eine gelbbraune Lösung entsteht. Nach dem Abkühlen wird mit verdünnter Salzsäure verrührt, der orange Rückstand filtriert und mit kaltem Wasser gewaschen: 3,4 g XI in Prismen vom Smp. (Zers.) 273–275,5°; nach Umkristallisieren aus viel *m*-Xylol Smp. (Zers.) 276–277°.

$C_{20}H_{15}O_2N_5$	Ber. C 67,2	H 4,2	O 9,0	N 19,6%
	Gef. „ 67,5	„ 4,3	„ 9,3	„ 20,0%

Farbstoff XII. 10,5 g 80-proz. Amino-monoazofarbstoff aus diazotierter 2-Naphtylamin-4,8-disulfonsäure → *m*-Toluidin werden in 100 ml Wasser bei einem pH-Wert von 6 gelöst. Man versetzt mit 5,0 g feinpulverisiertem Säurechlorid III und kondensiert bei pH 4,5–5 und 5–15°. Die Acylierung wird durch Chromatographieren von Proben der Reaktionslösung an Talk verfolgt. Nach ungefähr 7 Std. wird das Kondensationsprodukt durch Zugabe von Kochsalz abgeschieden und abfiltriert. Der Presskuchen wird in 300 ml heissem Wasser gelöst, die Lösung mit 1 g Aktivkohle versetzt und nach einigem Rühren klärfiltriert. Nach dem erneuten Aussalzen, Filtrieren und Trocknen fallen 15 g des salzhaltigen Farbstoffes XII an. In derselben Weise können auch andere Aminofarbstoffe, wie beispielsweise 1-Amino-4-(4'-amino-anilino)-anthrachinon-2,6-disulfonsäure mit dem Säurechlorid III kondensiert werden.

Farbstoff XIII. 5,9 g 79-proz. Amino-monoazofarbstoff, erhalten aus diazotierter 4-Äthoxyanilin-2-sulfonsäure → *N*-Acetyl-*J*-Säure und anschließender Verseifung der Acetylgruppe, und 2,82 g Chlorcarbonsäure VI werden in 55 ml Wasser suspendiert. Man stellt den pH-Wert durch Zutropfen von Eisessig auf 3 und erwärmt einige Std. unter Rühren auf 90°. Nach dem Abkühlen auf 80° wird der pH-Wert durch Zugabe von Sodalösung auf 6 gestellt und die erhaltene Lösung nach der Behandlung mit etwas Aktivkohle und Hyflo klärfiltriert. Bei pH 4 wird das Kondensationsprodukt durch Kochsalzzugabe abgeschieden und anschließend abfiltriert. Der Presskuchen wird unter Verwendung von wenig Aktivkohle umgelöst, und man erhält nach dem Trocknen 4,0 g salzhaltigen Farbstoff XIII. Das Fortschreiten der Kondensationsreaktion, sowie die Qualität des Endproduktes, wird durch Chromatographieren aus 1/4-proz. Sodalösung an Talk überprüft.

Farbstoff XIV. Eine neutralgestellte Lösung von 10,5 g der zur Herstellung des Farbstoffes XII verwendeten Amino-monoazokomponente in 100 ml Wasser wird mit 4,9 g feinpulverisiertem Chlorcarbonsäurechlorid V versetzt. Man kondensiert unter Rühren während etwa 8 Std. bei 35–40° und pH 5–6, wobei die freiwerdende Säure durch Zutropfen von verdünnter Sodalösung

neutralisiert wird. Nach Klärfiltration wird das Kondensationsprodukt durch Zugabe von Salz abgeschieden. Den Presskuchen trägt man ein in eine Suspension von 11,8 g der für die Herstellung des Farbstoffes XIII eingesetzten Amino-monoazokomponente in 120 ml Wasser, deren pH mit Essigsäure auf 3,0 gestellt wurde. Man kondensiert 4 Std. bei 90° ohne Zugabe von Alkali. Die erste und die zweite Kondensation lassen sich durch Chromatographieren von Proben an Talk verfolgen. Man stellt die Kondensationsmasse auf pH 5,5, behandelt mit etwas Aktivkohle, filtriert und scheidet das Dikondensationsprodukt durch Zugabe von Kochsalz ab. Nach dem Umlösen und Trocknen des Presskuchens erhält man 20 g salzhaltigen Farbstoff XIV.

Reaktivfarbstoff XV. 10,4 g des Amino-monoazofarbstoffes, erhalten aus diazotierter 1-Acetyl-amino-3-aminobenzol-4-sulfonsäure \rightarrow 1-Naphthol-4,6-disulfonsäure und anschliessender Verseifung der Acetylgruppe, werden in 100 ml destilliertem Wasser bei pH 6 und einer Badtemperatur von 45° gelöst und die Lösung mit 5,4 g feinstpulverisiertem 3-Chlor-7-carbonsäurechlorid V versetzt. Man hält 7 Std. bei dieser Temperatur und einem pH von 5–6, wobei die freiwerdende Säure durch Zutropfen von Sodalösung neutralisiert wird. Das nichtumgesetzte Dichlorid wird abfiltriert und das Kondensationsprodukt durch Zugabe von Kochsalz abgeschieden. Nach Umlösen des Presskuchens aus 150 ml destilliertem Wasser erweist sich das Kondensationsprodukt bei der chromatographischen Prüfung an Talk als frei von Amino-monoazofarbstoff. Nach dem Trocknen erhält man 9,8 g salzhaltigen Farbstoff XV.

Bestimmung der Fixierausbeute auf Baumwolle als Funktion der Zeit (Fig. 3). 65 g mercerisierter Baumwollsatins werden mit einer 1,5-proz. wässrigen Lösung des Farbstoffes XV imprägniert, abgequetscht und getrocknet. Die Fixierung erfolgt durch mechanisches Bewegen von je 1 g imprägniertem Satin in je 50 ml einer 40°-warmen, wässrigen Lösung, die 5 g/l Soda und 300 g/l calc. Glaubersalz enthält. Nach den angegebenen Fixierzeiten wird der nichtfixierte Anteil durch 5-minütiges Kochen der Färbungen in destilliertem Wasser ausgespült. Nach dem Trocknen der Färbungen wird je 1 g der fixierten und einer nichtfixierten Färbung durch mechanisches Bewegen während zweimal 30 Min. in je 50 ml 0,5-proz., kochender Sodalösung hydrolysiert. Die Konzentrationen der Hydrolysenlösungen werden mit einem BECKMAN-Spektrophotometer, Modell DK, miteinander verglichen. Zur Kontrolle werden die Relationen der fixierten Färbungen untereinander anhand von Reflexionsmessungen auf einem HARDY-Spektrophotometer überprüft. Der im Hydrolysat enthaltene Farbstoff ist in seinem chromatographischen Verhalten identisch mit dem Hydroxy-Farbstoff XVII, der unter Verwendung des Säurechlorids III nach den Angaben für den Farbstoff XII dargestellt wurde.

Fixierung des Farbstoffes XV auf Wolle. Der Farbstoff XV wird in üblicher Weise aus essigsaurer, wässriger Lösung auf Wolle gefärbt. Die Egalität der scharlachfarbenen Färbung wird durch Zusatz eines Egalisierungsmittels, wie z. B. des Gemisches von Ekalin F und Lyogen BPN, deutlich verbessert. Durch zweimaliges Extrahieren solcher Färbungen mit kochendem wässrigem Pyridin 1:1 und anschliessenden kolorimetrischen Vergleich der Extrakte gegen entsprechende Lösungen des Farbstoffes XVII bekannter Konzentration ergibt sich ein Fixierwert von ungefähr 75%. Eine in analoger Weise hergestellte Färbung mit dem Farbstoff XVII, der nach den obgenannten Angaben für den Farbstoff XII dargestellt wird, wird bei der Behandlung mit kochendem wässrigem Pyridin fast vollständig entfärbt.

SUMMARY

The chloride of 3-chloro-1,2,4-benzotriazine-1-oxide-7-carboxylic acid has been prepared, and from this a number of derivatives of 3-hydroxy-1,2,4-benzotriazine-1-oxide-7-carboxylic acid were synthesized by stepwise substitution of the two halogen atoms. This acid chloride has further been used for linking dye components containing amino groups, and for the synthesis of reactive dyes whose suitability for dyeing cellulose and wool has been examined.

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] T. ZINCKE & B. HELMERT, *Liebigs Ann. Chem.* **291**, 313 (1896).
 [2] J. P. HORWITZ in «Heterocyclic Compounds», herausgegeben von R. C. ELDERFIELD, John Wiley & Sons, New York, Vol. 7, p. 722 (1961); J. G. ERICKSON in «The Chemistry of Heterocyclic Compounds», Interscience Publishers Inc., New York, Vol. 10, p. 93 (1956).
 [3] F. J. WOLF & K. PFISTER 3rd, US.-Pat. 2489351 (1949).
 [4] F. ARNDT, *Ber. deutsch. chem. Ges.* **46**, 3522 (1913).
 [5] F. J. WOLF, R. M. WILSON JR., K. PFISTER 3rd & M. TISHLER, *J. Amer. chem. Soc.* **76**, 4611 (1954); J. BENZ, US. Pat. 3075980 (1963); V. H. SMITH & B. E. CHRISTENSEN, *J. org. Chemistry* **20**, 829 (1955).
 [6] C. K. BANKS, *J. Amer. chem. Soc.* **66**, 1127 (1944); H. ZOLLINGER, *Angew. Chem.* **73**, 125 (1961).
 [7] P. V. LAAKSO, R. ROBINSON & H. P. VANDREWALA, *Tetrahedron* **7**, 103 (1957).
 [8] G. VON HORNUFF & H.-J. FLATH, *Faserforschung und Textiltechnik* **12**, 559 (1961); E. HILLE, *Textilpraxis* **17**, 171 (1962).
 [9] U. BAUMGARTE, *Melliand Textilber.* **43**, 1297 (1962).

**75. Optische Aktivität von 6,7-Diphenyl-dinaphtho-
 (2',1':1,2;1'',2'':3,4)-5,8-diaza-cyclooctatetraen (I) und
 3',6''-Dimethyl-1,2;3,4-dibenz-1,3-cycloheptadien-6-on (II) im Infrarot**

von H. R. Wyss und Hs. H. Günthard

(22. X. 65)

1. Einleitung. – Die optische Aktivität, wie sie seit ihrer Entdeckung durch BIOT [1] zwischen UV. und nahem IR. gemessen wird, hängt mit den Elektronenübergängen zusammen. Nach ROSENFELD [2] kommt dabei jedem Übergang des aktiven Systems (Kristall, Molekel) eine bestimmte Rotationsstärke zu, die mit den Matrixelementen des elektrischen und magnetischen Moments verknüpft ist.

Man kann die Rotationsstärke eines Systems von Elektronen und Kernen, zwischen denen nur elektrostatische Kräfte wirksam sein sollen, unter Verwendung der BORN-OPPENHEIMER-Störungsrechnung [3] formulieren. Dann erscheint die Rotationsstärke eines Elektronenübergangs als Grösse nullter Ordnung, die Rotationsstärke eines Vibrationsüberganges aber als Grösse vierter Ordnung. Da der Entwicklungsparameter gleich der vierten Wurzel des Quotienten aus Elektronen- und Kernmasse ist, verhalten sich die genannten Rotationsstärken umgekehrt wie die Elektronenmasse zur mittleren Kernmasse. Die COTTON-Effekte der Vibrationsübergänge werden infolgedessen im Mittel um vier Zehnerpotenzen geringer ausfallen als jene der Elektronenübergänge.

Dieser Tatbestand verlangt für Messungen im Infrarot eine erheblich gesteigerte Empfindlichkeit der Polarimeter. Die niedrige spektrale Energiedichte der konventionellen Infrarot-Lichtquellen behindert die Erzielung der erforderlichen Messgenauigkeit stark.

Als einziger hat bis jetzt HEDIGER [4] Vibrations-COTTON-Effekte im Obertongebiet von α -Methoxypropionsäure-methylester und Methyl-äthyl-carbinol festgestellt. Der gemessene Effekt liegt allerdings kaum ausserhalb der Streuung. Ausserdem ist unterdessen in einem unechten COTTON-Effekt [5] eine mögliche apparative Erklärung für die Resultate gefunden worden.