

- [10] D. E. MANN, J. R. PLATT & H. B. KLEVEN, J. chem. Physics 17, 481 (1949).  
 [11] E. HEILBRONNER & R. GERDIL, Helv. 39, 1996 (1956).  
 [12] R. PARISER & R. G. PARR, J. chem. Physics 21, 466 (1953); R. PARISER, *ibid.* 21, 767 (1953);  
 J. A. POPLÉ, Trans. Faraday Soc. 49, 1375 (1953).  
 [13] R. PARISER, J. chem. Physics. 25, 1112 (1956).  
 [14] R. HAGEN, E. HEILBRONNER & P. A. STRAUB, in Vorbereitung.  
 [15] L. MEITES & THELMA MEITES, Analyt. Chemistry 20, 984 (1948).

## 5. Über primäre Disazofarbstoffe mit Aminonaphthol-sulfonsäuren<sup>1)</sup>

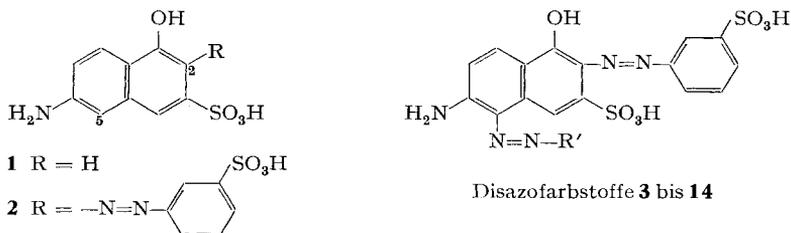
von L. Schneider

Forschungsabteilung für anionische Farbstoffe der SANDOZ AG, Basel

(11. XI. 67)

*Summary.* Disazo dyes from 6-amino-1-hydroxy-naphthalene-3-sulfonic acid (J acid) were synthesized by coupling *ortho*-hydroxy monoazo dyes with different diazonium compounds in acid medium (dyes No 3–14). A second coupling to the *ortho* position of the amino group was also possible with the copper complexes of *o,o'*-dihydroxy monoazo dyes from 8-amino-1-hydroxy-naphthalene-3,6-disulfonic acid (H acid) dyes No 19–22). This is a reversal of the well known rule that the formation of disazo dyes with aminonaphthol-sulfonic acids is only practicable when an acid coupling is followed by an alkaline one. 5-Amino-1-hydroxy-naphthalene-3-sulfonic acid (M acid), which is said to form no disazo dyes, could be coupled twice with several diazonium compounds to yield disazo dyes (dyes No 24, 26, 27, 29).

Für die Darstellung primärer Disazofarbstoffe mit Aminonaphthol-sulfonsäuren, welche die Amino- und die Hydroxyl-Gruppe nicht im gleichen Kern tragen, gilt die Regel, dass mit Hilfe eines Diazoniumsalzes zuerst in saurer Lösung in den Kern mit der Aminogruppe und hernach in alkalischem Medium in denjenigen mit der Hydroxylgruppe gekuppelt werden muss [1]. Für diese Regel gilt noch die Einschränkung, dass Aminonaphthol-sulfonsäuren, welche mit Diazoniumsalzen in saurem Medium in die *peri*-Stellung zur Hydroxylgruppe kuppeln, nicht mehr mit einer zweiten Molekel Diazoniumverbindung reagieren. Zu diesem Typ Sulfonsäuren gehören die 7-Amino-1-hydroxy-naphthalin-3-sulfonsäure ( $\gamma$ -Säure), die 7-Amino-1-hydroxy-naphthalin-3,6-disulfonsäure (2R-Säure) und die 5-Amino-1-hydroxy-naphthalin-3-sulfonsäure (M-Säure) [1]. Die Gültigkeit und die theoretischen Grundlagen dieser empirischen Regel und ihrer Ausnahme sind schon von verschiedenen Seiten untersucht worden [2] [3] [4].



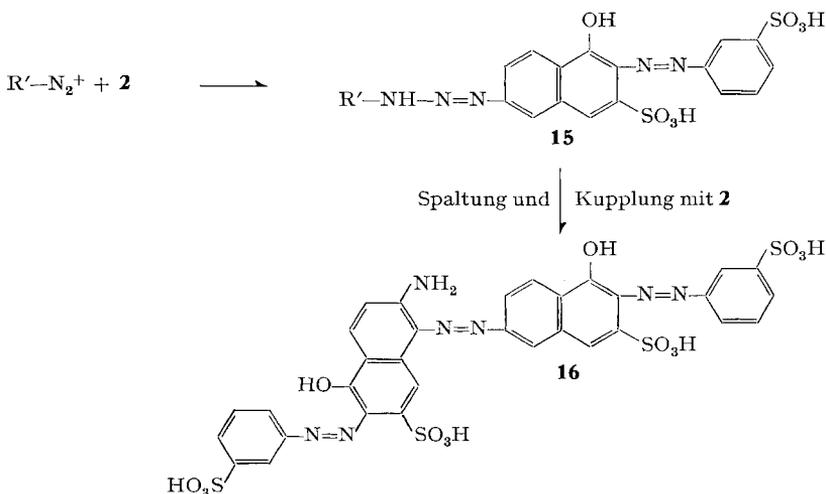
<sup>1)</sup> Vorgetragen am 3. Int. Symposium für Farbenchemie in Interlaken; 17. Mai 1967.

So konnten ALLAN & PODSTATÁ [3] bei der 6-Amino-1-hydroxy-naphtalin-3-sulfonsäure (**1**) (J-Säure) die Kupplungsreihenfolge vertauschen. Die Säure **1** wurde zuerst mit einem Diazoniumsalz in Stellung 2 gekuppelt und anschliessend gelang unter Verwendung des stark elektrophilen *p*-Nitrophenyldiazoniumsalzes eine zweite Kupplung in Stellung 5 des Kerns mit der Aminogruppe; also eine Reaktion entgegen der oben formulierten Regel. Diese Versuche wurden nur auf qualitativer Basis (Papierchromatogramme) ausgeführt.

Uns interessierte die Frage, in welchem Ausmass und mit welchen Ausbeuten solche «umgekehrten» Kupplungen durchgeführt werden können. Der *o*-Hydroxymonoazofarbstoff **2** diente als Substrat für umgekehrte Kupplungen mit 12 Diazoniumsalzen. Die Kupplungen erfolgten in kongosaurem bis schwach essigsaurem Medium

Tabelle 1. Disazofarbstoffe aus **2**

Farbstoff Nr.	Diazoniumsalz R'-N <sub>2</sub> <sup>+</sup> R' =	Überschuss	Ausbeute	$\lambda_{max}$ (nm) in H <sub>2</sub> O bei pH 9
		an Diazo- niumsalz		
		in Mol-% bez. auf Monoazofarbstoff		
<b>3</b>	4, 6, 8-Trisulfonaphtyl-(2)-	5	85	510
<b>4</b>	6-Nitro-4, 8-disulfonaphtyl-(2)-	6	80	515
<b>5</b>	6-Sulfonaphtyl-(2)-	30	65	502
<b>6</b>	5, 7-Disulfonaphtyl-(2)-	20	64	502
<b>7</b>	4, 8-Disulfonaphtyl-(2)-	5	61	505
<b>8</b>	3, 6-Disulfonaphtyl-(1)-	50	56	502
<b>9</b>	2, 5, 7-Trisulfonaphtyl-(1)-	30	30	370 und 483
<b>10</b>	4-Nitrophenyl-	25	60	502
<b>11</b>	4-Nitro-2-sulfophenyl-	40	60	515
<b>12</b>	4-Nitro-5-sulfophenyl-	30	42	502
<b>13</b>	4-Chlorphenyl-	5	58	400 und 495
<b>14</b>	2, 4-Disulfophenyl-	20	8	502



und bei Temperaturen von 10–25°, wobei der Monoazofarbstoff **2** wenn nötig durch Zusatz von Harnstoff in Lösung gehalten wurde. Die Identifikation der entstandenen Disazofarbstoffe **3** bis **14** erfolgte durch elektronenspektrophotometrischen Vergleich mit den «normal» hergestellten Farbstoffen. Die Ausbeuten wurden titanometrisch bestimmt [5]. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 zusammengefasst.

Bei diesen Kupplungsexperimenten hat man häufig die Bildung des blauroten Farbstoffes **16** beobachten können. Dieses Nebenprodukt besitzt dasselbe Absorptionsspektrum wie der Trisazofarbstoff, welchen man erhält, wenn man den diazotierten Aminomonoazofarbstoff **2** in essigsaurer Lösung mit undiazotiertem **2** kuppelt. Die Bildung von **16** bei den voranstehenden Kupplungen kann nur auf sogenannte «Umdiazotierung», d. h. saure Spaltung der intermediär auftretenden Diazoaminoverbindung **15** zurückgeführt werden. Das Auftreten dieser in saurer Lösung instabilen Zwischenverbindungen wurde auch von den erwähnten tschechischen Autoren beobachtet [3].

Bei der 8-Amino-1-hydroxy-naphtalin-3,6-disulfonsäure (H-Säure) liess sich bei der Darstellung von primären Disazofarbstoffen die Kupplungsreihenfolge nur dann vertauschen, wenn Kupferkomplexe der Typen **17** und **18** zur Reaktion gebracht wurden. Mit stark elektrophilen Diazoniumverbindungen wurden in essigsaurer Lösung gute Ausbeuten an «umgekehrt» hergestellten Disazofarbstoffen erzielt (s. Tab. 2).

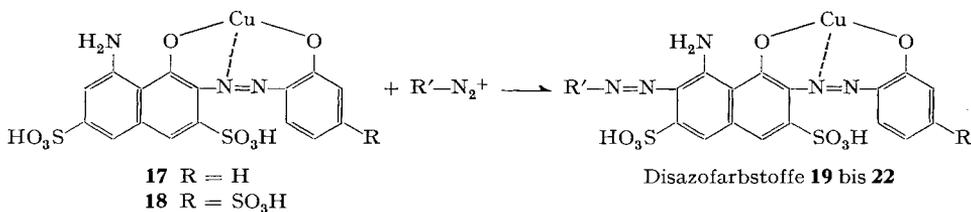


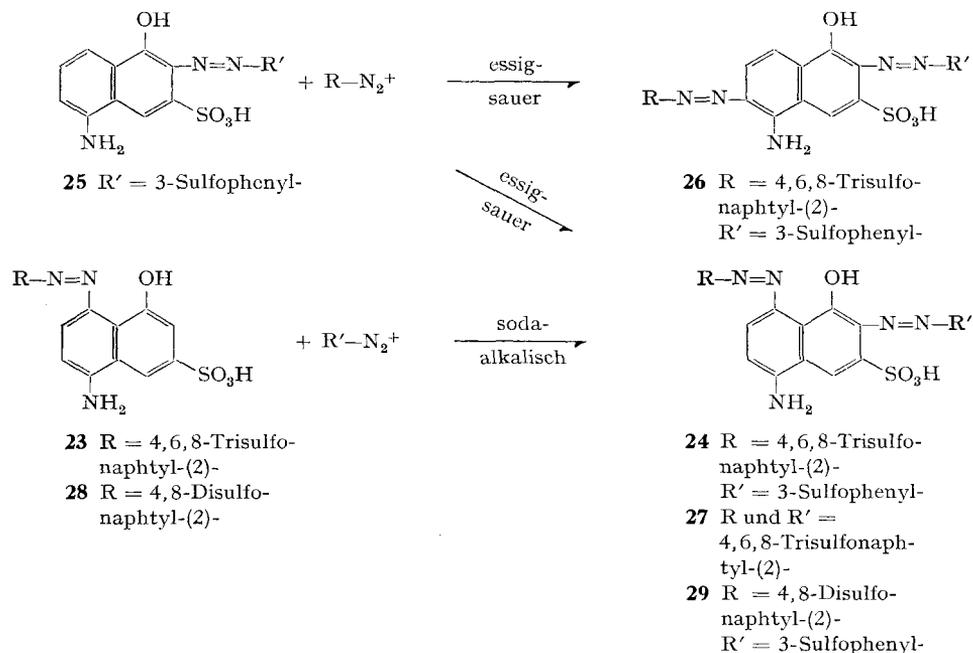
Tabelle 2. Disazofarbstoffe aus **17** und **18**

Farbstoff Nr.	Diazoniumsalz R'–N <sub>2</sub> <sup>+</sup> R' =	Kupplung mit	Überschuss an Diazo- niumsalz	Ausbeute	λ <sub>max</sub> (nm) in H <sub>2</sub> O bei pH 8
<b>19</b>	4, 6, 8-Trisulfonaphthyl-(2)-	<b>17</b>	10	80	628
<b>20</b>	4-Nitrophenyl-	<b>18</b>	0	91	469 und 633
<b>21</b>	3-Sulfophenyl-	<b>18</b>	30	67	455 und 615
<b>22</b>	4-Chlorphenyl-	<b>18</b>	25	60	455 und 615

Dass die Bildung von Disazofarbstoffen nur mit den gekupferten Monoazofarbstoffen **17** bzw. **18** möglich war, dürfte wohl darauf zurückzuführen sein, dass in den nicht metallisierten Farbstoffen dieses Typs das freie Elektronenpaar der Aminogruppe in Stellung 8 durch Wasserstoffbrückenbindung mit der *peri*-ständigen Hydroxylgruppe in einem gewissen Ausmass blockiert ist. Dadurch wird bei der Reaktion mit Diazoniumsalzen die Ausbildung des  $\sigma$ -Zwischenproduktes erschwert, und es findet keine oder nur eine sehr langsame, zu zahlreichen Nebenprodukten führende Kupplung statt. In den Kupferkomplexen **17** und **18** besteht dagegen keine

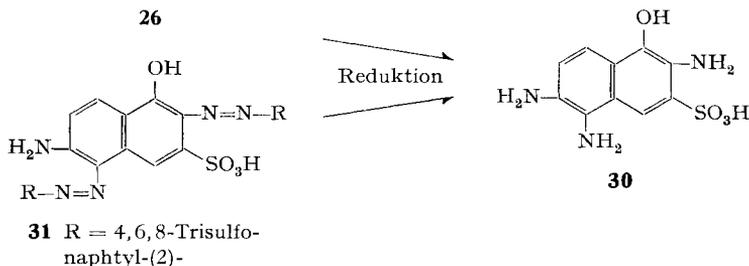
Wasserstoffbrücke, bei der das Elektronenpaar des Stickstoffs beteiligt ist, und demzufolge ist eine zweite Kupplung möglich.

Auch die eingangs erwähnte Einschränkung, wonach Aminonaphtol-sulfonsäuren, welche in saurem Medium in die *peri*-Stellung zur Hydroxylgruppe gekuppelt worden sind, nicht mehr mit einer zweiten Diazoniumverbindung zum Disazofarbstoff reagieren, ist nicht streng gültig. ALLAN & PODSTATA [4] haben Versuche veröffentlicht, welche eine doppelte Kupplung der 7-Amino-1-hydroxy-naphtalin-3-sulfonsäure ( $\gamma$ -Säure) zum Inhalt haben. Dies scheint aber die einzige Beobachtung dieser Art zu sein.



Wir haben gefunden, dass der aus 5-Amino-1-hydroxy-naphtalin-3-sulfonsäure (*M*-Säure) bereitete Aminomonoazofarbstoff **23** in soda-alkalischem Medium mit einem Überschuss von 50% an *m*-Sulfodiazoniumbenzol mit 50% Ausbeute zum Disazofarbstoff **24** kuppelte. Derselbe Farbstoff entstand auch, allerdings nur in kleiner Ausbeute, wenn die Kupplungsreihenfolge vertauscht und der *o*-Hydroxy-monoazofarbstoff **25** in essigsaurer Lösung mit diazotierter 2-Aminonaphtalin-4,6,8-trisulfonsäure gekuppelt wurde. Daneben bildete sich auch der blaue Disazofarbstoff **26**. Die auf verschiedenem Weg hergestellten Farbstoffe **24** haben identische Absorptionsspektren. Ihre Konstitution ergibt sich aus der Tatsache, dass durch Vertauschen der Kupplungsreihenfolge derselbe Farbstoff entsteht. Bei der reduktiven Spaltung der Farbstoffe aus beiden Herstellungsweisen mittels Zinn(II)-chlorid lassen sich jedesmal im Dünnschichtchromatogramm sowohl Metanilsäure als auch 2-Aminonaphtalin-4,6,8-trisulfonsäure nachweisen. Der auf beiden Wegen gewonnene Farbstoff **24** lässt sich im Gegensatz zu Farbstoff **26** diazotieren und zu Trisazofarbstoffen kuppeln.

Die Konstitution des blauen Disazofarbstoffes **26** liess sich ebenfalls durch reduktive Spaltung ermitteln, wobei 1,2,6-Triamino-5-hydroxy-naphtalin-7-sulfonsäure (**30**) entstand.



Derselbe Stoff resultiert auch bei der Reduktion eines *o*-Amino-*o*-hydroxydisazofarbstoffes **31**, der durch zweimalige Kupplung auf J-Säure gewonnen wird. Die beiden Spaltprodukte **30** sind identisch, denn erhitzt man sie in verdünnter Natronlauge, so entstehen zwei blaue stabile Farbstofflösungen mit identischen Elektrenspektren [6].

Eine besonders hohe Ausbeute an Disazofarbstoff lieferte die Kupplung von Monoazofarbstoff **23** mit diazotierter 2-Aminonaphtalin-4,6,8-trisulfonsäure, wobei der Disazofarbstoff **27** in 70% Ausbeute entstand. Als weiteres Beispiel sei die Darstellung des Farbstoffes **29** angeführt, der aus dem Monoazofarbstoff **28** durch Kupplung in soda-alkalischer Lösung mit einem 40-proz. Überschuss an diazotierter Metanilsäure mit einer Ausbeute von 56% entstand.

Zusammenfassend ergibt sich, dass die eingangs erwähnte Regel für die Darstellung primärer Disazofarbstoffe mit Aminonaphtol-sulfonsäuren und ihre Modifikation nicht mehr als eine «Regel» mit zahlreichen Ausnahmen darstellt.

## Experimenteller Teil

**1. Allgemeine Bemerkungen.** – Die verwendeten Amine wurden wässrig, in gelöster oder suspendierter Form, möglichst konzentriert bei 3–10° in Gegenwart überschüssiger Salzsäure mittelst 4*N* Natriumnitrit diazotiert.

Die Ausbeutebestimmung der Farbstoffe erfolgte durch Reduktion mit salzsäurehaltiger 0,3*N* Titan(III)-chloridlösung [5], wobei  $\frac{1}{1000}$  Mol Farbstoff, gelöst in 10–25 ml heissem Wasser unter CO<sub>2</sub>-Atmosphäre, in einem Gemisch von 25 ml Eisessig und 20 ml 4*N* Natriumacetat (beide chem. rein) bei 50–70° mittelst einer Pt-Kalomelektrode titriert wurde. Komplex gebundenes Kupfer wird unter diesen Bedingungen quantitativ zum Metall reduziert.

**2. Disazofarbstoffe aus J-Säure.** – 2.1. *Farbstoff 3, Tabelle 1.* 20,1 g 2-Aminonaphtalin-4,6,8-trisulfonsäure (0,0525 Mol) gelöst in 150 ml Eiswasser wurden bei 3–5° diazotiert und innert 2 Std. zu einer auf 10° gekühlten, neutralen Lösung von 28 g (0,05 Mol) 6-Amino-1-hydroxy-2-(phenyl-1'-azo)-naphtalin-3',3'-disulfonsäure (**2**) in 500 ml Wasser gegeben. Mit ca. 10 g Natriumacetat + 10 H<sub>2</sub>O hielt man bei einem pH-Wert von 4,0–5,0. Nach weiteren 2 Std. Rühren wurde mit wasserfreiem Natriumcarbonat schwach alkalisch gestellt und bei 50° mit Kochsalz ausgesalzen. Nach Abkühlen auf 30° unter Rühren wurde der ausgefallene Farbstoff abfiltriert und mit 100 ml Kochsalzlösung (20 Vol.-proz.) gewaschen. Man erhielt 55 g getrockneten Farbstoff. Die Säulenchromatographie an Talkum (1-proz. Sodalösung als Entwickler) gab eine einheitliche rot gefärbte Zone. Ausbeute: 85% der Theorie, bezogen auf eingesetzten Monoazofarbstoff. Der Farbstoff hat das gleiche Absorptionsspektrum wie der durch «normale» Kupplungsreihenfolge aus den beiden Diazoniumverbindungen und J-Säure hergestellte Disazofarbstoff ( $\lambda_{max}$  510 nm in Wasser gepuffert auf pH 9).

2.2. *Farbstoff 4, Tabelle 1.* 28 g (0,05 Mol) Dinatriumsalz des im obigen Beispiel verwendeten Monoazofarbstoffes wurden in 160 ml Wasser und 180 g Harnstoff gelöst, auf 10° gekühlt und mit 10N HCl auf einen pH-Wert von 2,7 gestellt. Während 1½ Std. wurde eine wässrige Suspension der Diazoniumverbindung aus 18,4 g 2-Amino-6-nitronaphtalin-4,8-disulfonsäure (0,053 Mol) in 350 ml Wasser zulaufen gelassen. Mit Natriumacetat + 10 H<sub>2</sub>O hielt man bei einem pH-Wert von 2,0–2,5. Der gebildete Disazofarbstoff wurde nach 15 Std. Rühren bei Raumtemperatur bei 80° mit Kaliumchlorid ausgesalzen und filtriert. Die Reinigung erfolgte durch Lösen in Wasser und erneutem Ausfällen mit Kaliumchlorid in der Wärme: 47 g trockener, salzhaltiger Farbstoff. Einheitliche rot gefärbte Zone beim Chromatographieren an Talkum (1-proz. Sodalösung als Entwickler). Ausbeute: 80% der Theorie, bez. auf Monoazofarbstoff. Der auf umgekehrtem Weg hergestellte Disazofarbstoff hatte ein identisches Spektrum ( $\lambda_{max}$  515 nm in Wasser gepuffert auf pH 9).

2.3. *Farbstoffe 5–14, Tabelle 1.* Dargestellt analog Farbstoff 4. Mehrmaliges Umlösen oder Entfernen höhermolekularer Nebenprodukte durch Absorption an Talkum war bei jenen Produkten nötig, die Ausbeuten von weniger als 65% gaben.

2.4. *Isolierung und Konstitution des Trisazofarbstoffes 16.* Die analog 2.2 durchgeführte Kupplung von diazotierter 2-Aminonaphtalin-4,8-disulfonsäure mit Monoazofarbstoff 2 zeigte nach beendeter Reaktion beim Chromatographieren an Talkum eine nicht wandernde blaurote Nebenzone. Zur Abtrennung dieser Zone wurde die Kupplungslösung auf eine grosse Talksäule gegossen, und anschliessend wurde mit 0,1-proz. Natronlauge gewaschen. Der im Talk zurückgebliebene Trisazofarbstoff wurde seinerseits mit einem Gemisch Aceton/Wasser 1:1 aus dem Talk eluiert und die Lösung im Vakuum zur Trockene eingedampft: 4 g trockener Farbstoff 16. Er hatte dasselbe Spektrum ( $\lambda_{max}$  528 nm in Wasser gepuffert auf pH 9) wie der durch Diazotierung von Farbstoff 2 und nachfolgende essigsäure Kupplung mit undiazotiertem Farbstoff 2 gewonnene Trisazofarbstoff.

3. *Disazofarbstoffe aus H-Säure.* – 3.1. *Farbstoff 19, Tabelle 2.* Eine Suspension von 35 g Kupferkomplexverbindung 17 (0,05 Mol) in 300 ml Wasser und 150 g Harnstoff wurde bei 10° und bei einem anfänglichen pH-Wert von 6,0 innert 1 Std. mit der Hälfte (ca. 100 ml) der Diazoniumsalzlösung aus 21,1 g 2-Aminonaphtalin-4,6,8-trisulfonsäure (0,055 Mol) versetzt. Durch gleichzeitige Zugabe von wenig Natriumacetat + 10 H<sub>2</sub>O wurde ein minimaler pH-Wert von 3,0 eingehalten. Anschliessend stellte man erneut mit ca. 10 ml 30-proz. Natronlauge auf pH 6,0, worauf Lösung eintrat. Innert einer weiteren Stunde kuppelte man bei 10–15° mit dem Rest der Diazoniumsalzlösung. Der Disazofarbstoff wurde nach 2 Std. Nachrühren bei Raumtemperatur und pH 4,5 mit Kochsalz ausgesalzen und abfiltriert. Den rohen Farbstoff reinigte man durch Lösen in Wasser und erneutem Aussalzen: 72 g trockener Farbstoff 19. Die Säulenchromatographie an Talkum gab eine einheitliche blau gefärbte Zone (Entwicklung mit wässriger Lösung enthaltend 1% Soda und 10% Kochsalz). Ausbeute: 80% der Theorie, bez. auf Monoazofarbstoff. Der Farbstoff hat das gleiche Spektrum wie der auf folgendem Weg hergestellte Vergleichsfarbstoff ( $\lambda_{max}$  628 nm in H<sub>2</sub>O gepuffert auf pH 8): Diazotierte 2-Aminonaphtalin-4,6,8-trisulfonsäure wurde essigsauer mit O-Tosyl-H-Säure zum *o*-Aminoazofarbstoff gekuppelt. Nach alkalischer Abspaltung des Tosylrestes wurde soda-alkalisch mit der Diazoniumverbindung von *p*-Toluolsulfonsäure-(2-aminophenylester) zum Disazofarbstoff gekuppelt. Erneute Abspaltung des Tosylrestes und nachfolgende Kupferung gab den Farbstoff in guter Ausbeute.

3.2. *Farbstoffe 20–22, Tabelle 2.* Ausgeführt analog Beispiel 3.1. mit Monoazofarbstoff 18 als Kupplungskomponente und den in Tabelle 2 angegebenen Diazoniumsalzen. Ausbeuten und Spektren siehe ebenfalls Tabelle 2.

4. *Disazofarbstoffe aus M-Säure.* – 4.1. *Ausgangsfarbstoffe.* – *Farbstoff 23.* Durch Kupplung einer schwach kongosauren Suspension von 0,11 Mol 5-Amino-1-hydroxy-naphtalin-3-sulfonsäure in 400 ml Wasser und 200 g Harnstoff mit der Diazoniumverbindung von 0,1 Mol 2-Aminonaphtalin-4,6,8-trisulfonsäure bei 5–10°. Nach Abscheidung des Kupplungsproduktes aus neutraler Lösung mit Kaliumchlorid (20 Vol.-%) und anschliessendem Filtrieren und Trocknen: 120 g salzhaltiger Farbstoff. 138 g entsprechen 0,1 Mol Monoazofarbstoff. Talkchromatogramm: Einheitliche rubinrot gefärbte Zone, entwickelt mit einer Lösung, enthaltend 1% Soda und 5% Kochsalz.

*Farbstoff 28.* Dargestellt analog 23 mit 0,1 Mol der Diazoniumverbindung von 2-Aminonaphtalin-4,8-disulfonsäure.

**Farbstoff 25.** Durch Kupplung einer wässrigen Suspension der Diazoniumverbindung aus 0,1 Mol Metanilsäure mit einer neutralen, eiskalten Lösung von 0,1 Mol 5-Acetylamino-1-hydroxynaphthalin-3-sulfonsäure bei einem pH-Wert von 6,0–7,5. Nach laugenalkalischer Abspaltung der Acetylgruppe bei 90–95°, anschliessendem Aussalzen des Aminomonoazofarbstoffes aus neutraler Lösung, Filtrieren und Trocknen: 60 g oranger, chromatographisch reiner Farbstoff. 67 g entsprechen 0,1 Mol Monoazofarbstoff.

4.2. **Farbstoff 24.** Eine Suspension von 69 g Monoazofarbstoff **23** (0,05 Mol) in 500 ml Wasser und 40 g wasserfreiem Natriumcarbonat wurde bei 10° innert 2 Std. mit einer kongosauren, eiskalten Suspension der Diazoniumverbindung aus 13 g Metanilsäure (0,075 Mol) versetzt. Nach 10 Std. Rühren bei Raumtemperatur wurde bei 40° mit 200 g Kochsalz (20 Vol.-%) ausgesalzen, abfiltriert und mit 20-proz. Kochsalzlösung gewaschen: 28 g trockener Farbstoff. Säulenchromatographie an Talkum gibt einheitliche, grau gefärbte Zone (1-proz. Sodalösung enthaltend 5% Kochsalz als Entwickler). Ausbeute: 48% der Theorie, bezogen auf Monoazofarbstoff. Spektrum:  $\lambda_{max}$  562 nm in H<sub>2</sub>O gepuffert auf pH 9.

*Nachweis von Metanilsäure und 2-Aminonaphthalin-4,6,8-trisulfonsäure als Spaltprodukte der Reduktion:* 0,1 g Farbstoff **24** wurde in wenigen ml Wasser heiss gelöst und bei 80–90° mit salzsäurehaltiger 2N Zinn(II)-chlorid-Lösung tropfenweise bis zur Entfärbung reduziert. Anschliessend wurde mit 25-proz. Ammoniaklösung alkalisch gemacht, der entstandene Niederschlag abfiltriert und das Filtrat auf einer Kieselgel-Dünnschichtplatte aufsteigend chromatographiert. Entwickelt wurde in einem Gemisch Äthanol/Pyridin/25-proz. Ammoniaklösung (2:2:1 Vol.-Teile). Die Sichtbarmachung der Flecke erfolgte durch Diazotieren in nitrosen Gasen und Besprühen mit ammoniakalischer R-Salzlösung. Metanilsäure: oranger Fleck, Rf-Wert = 0,55; 2-Aminonaphthalin-4,6,8-trisulfonsäure: roter Fleck, Rf-Wert = 0,15.

4.3. **Farbstoff 26.** 67 g Farbstoff **25** (0,1 Mol), gelöst bei 10° und einem pH-Wert von 5,0 in 600 ml Wasser und 200 g Harnstoff, wurden innert 4 Std. mit der Diazoniumsalzlösung aus 38,3 g 2-Aminonaphthalin-4,6,8-trisulfonsäure (0,1 Mol) versetzt. Mit 20 g Natriumacetat + 10 H<sub>2</sub>O hielt man einen pH-Wert von 4,0–4,5 ein. Nach 10 Std. Rühren bei Raumtemperatur wurde der entstandene blaue Disazofarbstoff mit 3 l Äthanol ausgefällt und anschliessend abfiltriert. Die Reinigung erfolgte durch Absorption von schwerer löslichen Nebenprodukten an Talkum und dreimaligem Umlösen in Wasser mit anschliessendem Aussalzen mit Kochsalz: 12 g trockener, salzhaltiger Farbstoff mit einheitlicher blau gefärbter Zone an der Talksäule (1-proz. Sodalösung als Entwickler). Spektrum:  $\lambda_{max}$  382 und 592 nm in H<sub>2</sub>O gepuffert auf pH 9. Wie sub 4.2 beschrieben, liessen sich nach der Reduktion des Farbstoffes Metanilsäure und 2-Aminonaphthalin-4,6,8-trisulfonsäure nachweisen.

*Identifikation der bei der reduktiven Spaltung entstehenden 1,2,6-Triamino-5-hydroxy-naphthalin- $\gamma$ -sulfonsäure (30):* 3,0 g Farbstoff **26** wurden bei 70° in 30 ml Wasser gelöst und unter Luftabschluss und Rühren mit 20 ml salzsäurehaltiger 15-proz. Titan(III)-chlorid-Lösung versetzt. Nach Verschwinden der blauen Färbung wurde mit etwas Carboraffin kochend geklärt und im Eisbad erkalten gelassen. Das braun gefärbte Kristallisat wurde abfiltriert, in 50 ml Wasser und 3 ml 10-proz. HCl aufgenommen und in der Wärme gelöst. Nach Klärfiltration und Zusatz von 12 g Kochsalz und 3 ml 35-proz. HCl wurde im Eisbad gekühlt, anschliessend vom ausgefallenen grauen Niederschlag abfiltriert und im Vakuum getrocknet: 0,6 g graues Pulver. 0,01 g dieser Substanz wurde in 25 ml Wasser und 3 ml 30-proz. Natronlauge gelöst und während 10 Min. bei Kochtemperatur gehalten [6]. Die entstandene tief blau gefärbte Lösung wurde mit Wasser auf 50 ml eingestellt und elektronenspektrophotometrisch vermessen ( $\lambda_{max}$  588 nm). Sie hat das gleiche Spektrum wie eine analog hergestellte Lösung aus dem Reduktionsprodukt des J-Säure-Disazofarbstoffes **31**.

4.4 **Farbstoff 24 aus Monoazofarbstoff 25.** Aus dem alkoholischen Filtrat, das bei der Darstellung des vorstehend beschriebenen Farbstoffes **26** anfiel, wurde durch Zusatz von 50 g Kaliumchlorid ein uneinheitliches Gemisch von Kupplungsprodukten ausgefällt und hierauf abfiltriert. Durch wiederholtes Lösen in Wasser und fraktioniertes Ausfällen mit Äthanol wurde der an der Talksäule eine grau gefärbte Zone bildende Farbstoff rein erhalten: 6,0 g trockener Farbstoff, chromatographisch und elektronenspektrophotometrisch identisch mit dem nach 4.2 hergestellten Farbstoff. Nach Reduktion mit Zinn(II)-chlorid liessen sich die beiden zur Diazotierung gelangten Amine dünnschichtchromatographisch nachweisen.

4.5. *Farbstoff 27*. Dargestellt analog Farbstoff **24** (siehe sub 4.2) mit 0,06 Mol diazotierter 2-Aminonaphthalin-4,6,8-trisulfonsäure. Isoliert mit Kaliumchlorid anstelle von Kochsalz: 60 g trockener, salzhaltiger Farbstoff. Säulenchromatographie an Talkum gab eine einheitliche grau gefärbte Zone (1-proz. Soda, enthaltend 10% Kochsalz als Entwickler). Ausbeute: 70% der Theorie, bez. auf Monoazofarbstoff. Spektrum:  $\lambda_{max}$  575 nm in H<sub>2</sub>O gepuffert auf pH 9.

4.6. *Farbstoff 29*. Dargestellt aus 0,05 Mol Monoazofarbstoff **28** analog Farbstoff **24** (siehe sub 4.2.) mit 0,07 Mol diazotierter Metanilsäure. 25 g trockener, salzhaltiger Farbstoff. Einheitliche grau gefärbte Zone an Talkum (1-proz. Soda als Entwickler). Ausbeute: 56% der Theorie, bez. auf Monoazofarbstoff. Spektrum:  $\lambda_{max}$  562 nm in H<sub>2</sub>O gepuffert auf pH 9.

Herrn Dr. O. THUMM danke ich für seine Mitarbeit bei der Durchführung eines grossen Teils der Versuche.

#### LITERATURVERZEICHNIS

- [1] H. ZOLLINGER, «Chemie der Azofarbstoffe», Birkhäuser Verlag, Basel 1958, S. 174; HOUBEN-WEYL, Methoden der organischen Chemie, Thieme Verlag, Stuttgart 1965, Band X/3, S. 311.
- [2] H. ZOLLINGER, «Kinetik und Mechanismus der Kupplungsreaktion», Habilitationsschrift Universität Basel 1951, S. 27.
- [3] Z. J. ALLAN & J. PODSTATÁ, Coll. Czechoslov. chem. Commun. 26, 1862 (1961).
- [4] Z. J. ALLAN & J. PODSTATÁ, Coll. Czechoslov. chem. Commun. 25, 1337 (1960).
- [5] HOUBEN-WEYL, Methoden der organischen Chemie, Thieme Verlag, Stuttgart 1953, Band II, S. 704 und 627.
- [6] A. BRUNNER, «Analyse der Azofarbstoffe», Springer Verlag, Berlin 1929, S. 80.

---

## 6. Elektromotorische Eigenschaften eines Gallium-Silicium-Kalium-Glases zur Messung von Kaliumionen-Aktivitäten

von Z. Štefanac<sup>1)</sup> und W. Simon

Organisch-Chemisches Laboratorium der Eidg. Technischen Hochschule, Zürich

(4. XI. 67)

*Summary.* A gallium glass for the measurement of potassium ion activity is described. The corresponding glass electrodes show a selectivity for potassium over sodium of about 10.

Zur Messung der Natrium- und Kalium-Ionenaktivitäten mittels Glaselektroden finden heute vorwiegend Natrium-Aluminium-Silicate Verwendung [1]. Über die elektromotorischen Eigenschaften solcher Gläser ist verschiedentlich ausführlich berichtet worden [1], [2]. Alkaliionenselektive Gläser ergeben sich auch nach Ersatz des Natriums durch andere Alkalimetalle [3] und des Aluminiums durch Elemente wie Gallium und Bor [4], [5]. Das systematische Studium von Vielkomponenten-Gallium-Gläsern führte zu einem Glas mit einer Selektivität von Natrium- über Kalium-Ionen von etwa 10000 und einer Selektivität von Natrium- über Wasserstoff-Ionen von etwa 10 [5]. In der vorliegenden Arbeit wird über elektromotorische Eigenschaften eines Gallium-Kalium-Silicates berichtet, das sich zur Messung von Kaliumionen-Aktivitäten besonders eignet [6]. Über einige wenige Eigenschaften

<sup>1)</sup> Institut für organische Chemie und Biochemie, Naturwissenschaftliche Fakultät der Universität Zagreb, Jugoslawien.