

32. Über den Verteilungssatz der Auxochrome bei Azokörpern, II Dihydroxy-azobenzole

von **K. Kokkinos** und **R. Wizinger**

Institut für Farbenchemie der Universität Basel

(12. XI. 70)

Summary. The validity of the rule of repartition of the auxochromes is examined for dihydroxy-azo and dihydroxy-4'-nitro-azo compounds with hydroxy groups in 2,4-, 3,4- and 2,5-position. In conformity with the rule the absorption maximum of the 2,5-dihydroxy-azobenzene is situated at a considerably longer wave length than the maximum of 2,4-dihydroxy-azobenzene. The 3,4-isomer with its absorption maximum at a relatively short wave-length seems to contradict the rule. On the other hand all alkali salts of both series conform to the rule of repartition in an impressive way.

In Mitteilung I [1] hatten wir die Gültigkeit des Verteilungssatzes der Auxochrome an symmetrischen Tetramethoxyazokörpern und unsymmetrischen Dimethoxyazokörpern mit Methoxygruppen in 2,4-, 3,4- und 2,5-Stellung überprüft und festgestellt, dass bei den 2,4- und 2,5-Isomeren der Verteilungssatz bestätigt wird. Beim 3,4,3',4'-Tetramethoxy-azobenzol und beim 3,4-Dimethoxy-4'-nitro-azobenzol liegt dagegen das längstwellige Maximum bei etwas kürzeren Wellenlängen als der Regel nach zu erwarten ist. Wir haben nunmehr die Untersuchung auf die Dihydroxyazokörper ausgedehnt und zu diesem Zweck die Absorptionsspektren von 2,4-, 3,4-, 2,5-Dihydroxy-azobenzol und von 2,4-, 3,4-, 2,5-Dihydroxy-4'-nitro-azobenzol in Eisessig und in alkoholischer Natronlauge ausgemessen.

2,4-Dihydroxy-azobenzol, das als noch unreines Kuppelungsprodukt von diazotiertem Anilin mit Resorcin schon 1875 unter dem Namen Sudan G in den Handel gekommen ist, hat erst *v. Kostanecki* [2] 1888 rein dargestellt. Seine an sich einfache Vorschrift haben wir etwas genauer gefasst. 3,4-Dihydroxy-azobenzol haben 1893 *Witt & Mayer* beschrieben [3], aber ohne anzugeben, dass bei der Darstellung die Säure des Kuppelungsgemisches abgestumpft werden muss [4]. Wir haben daher ihre Vorschrift etwas abgeändert. Die Abtrennung von teerigen Begleitstoffen durch Auskochen des Rohproduktes mit Ammonacetat bleibt immer noch etwa schwierig. 2,5-Dihydroxy-azobenzol haben wir nach *Witt & Johnson* [5] durch Kuppeln von Phenylidiazoniumchlorid mit Monobenzoylhydrochinon und anschliessende Verseifung mit wässrig-alkoholischer Kalilauge dargestellt. Analog erhielten wir 2,5-Dihydroxy-4'-nitro-azobenzol nach denselben Autoren [5]. Auch der Vorschrift *Meldola's* [6] für 2,4-Dihydro-4'-nitro-azobenzol – Kuppeln von *p*-Nitrophenylidiazoniumchlorid mit Resorcin bei Gegenwart von Natriumacetat – ist nichts hinzuzufügen. 3,4-Dihydroxy-4'-nitro-azobenzol, das *Witt & Mayer* [7] nicht kristallisieren konnten, wurde von uns nach einer etwas abgeänderten Vorschrift dargestellt und aus Eisessig kristallisiert erhalten.

Die drei isomeren Dihydroxy-azobenzole wurden zunächst in Eisessiglösung ausgemessen. Wie bei den Methoxyazobenzolen berücksichtigen wir auch hier nur die längstwelligsten Maxima:

Stellung der Hydroxygruppen	I 2,4	II 3,4	III 2,5
λ_{max} (log ϵ)	379 (4,32)	359 (3,62)	425 (3,79)

Beim 2,4- und 2,5-Dihydroxyazobenzol ist der Verteilungssatz gültig. Analog wie in anderen Reihen sinkt log ϵ beim Übergang von I nach III ab, hier um stark 0,5 Zehnerpotenzen. Wie bereits erwähnt lagen beim 3,3,3',4'-Tetramethoxy-azobenzol und besonders beim 3,4-Dimethoxy-4'-nitro-azobenzol die Maxima bei kürzeren Wellen als nach dem Verteilungssatz gefordert werden musste. Dies wiederholt sich hier beim 3,4-Dihydroxyazobenzol.

Bekanntlich sind *o*-Hydroxyazokörper tiefer farbig als *o*-Aminoazokörper, obwohl normalerweise die Aminogruppe ein stärker bathochrom wirkendes Auxochrom ist als die Hydroxygruppe. Benzopurpurin 10 B aus Dianisidin und Naphthionsäure ist nur bläulich rot, Benzoazurin G aus Dianisidin und 1-Naphtol-4-sulfonsäure dagegen blauviolett. Benzol-azo- β -naphthylamin zeigt in Methanol λ_{max} 468 (4,16), Benzol-azo- β -naphthol aber 490 (4,36) [8]. Dies ist darauf zurückzuführen, dass sich bei den *o*-Hydroxyazokörpern eine Wasserstoffbrücke zur Azogruppe ausbildet unter Entstehung eines sechsgliedrigen Ringes. Dadurch wird die Azogruppe polarisiert ähnlich, wenn auch schwächer, wie durch Protonierung. Es tritt eine mässig starke innere Halochromieerscheinung auf. So ist anzunehmen, dass auch beim 2,4- und 2,5-Dihydroxyazobenzol derartige bathochrome Effekte vorhanden sind. Die beiden Substanzen würden demnach eigentlich zu langwellig absorbieren. Dadurch könnte sich das abweichende Verhalten des 3,4-Dihydroxyazobenzols – wenigstens zum Teil – erklären.

Wenn diese Überlegungen richtig sind, müssten bei den Alkalisalzen diese Störeffekte verschwinden. Dies ist bei den Lösungen unserer Dihydroxyazokörper in alkoholischer Natronlauge in der Tat der Fall:

Allgemeiner Typus	$C_6H_5-N=N-\left\langle \begin{array}{c} \text{O}^- \\ \text{O}^- \end{array} \right\rangle 2Na^+$		
Stellung der Oxeniatgruppen	2,4	3,4	2,5
Lösungsfarbe	rotorange	rot	violett
λ_{max} (log ϵ)	473 (4,37)	501	572

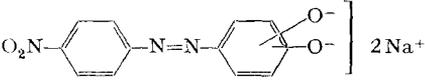
Hier wird bei allen drei Isomeren der Verteilungssatz erfüllt. Da die alkalischen Lösungen des Brenzcatechin- und des Hydrochinon-derivates sich rasch verändern, konnte hier log ϵ nicht zuverlässig ermittelt werden.

Da 2,5-Dihydroxy-4'-nitro-azobenzol (VI) in Äthanol und Eisessig sehr schwer löslich ist, konnte das Maximum in diesen Lösungsmitteln nicht erfasst werden. Bei den Eisessiglösungen des 2,4- (IV) und des 3,4-Dihydroxy-4'-nitro-azobenzols (V) finden wir:

Stellung der Hydroxygruppen	IV 2,4	V 3,4
λ_{max} (log ϵ)	408 (4,39)	393 (4,05), 450 (3,99)

Während beim 2,4-Derivat die längstwellige Bande steil und symmetrisch ist, verläuft die Kurve beim 3,4-Derivat viel komplexer. Von einem Minimum bei 303 steigt sie langsam auf zum Maximum bei 393 und sinkt dann wiederum langsam ab zu einer flachen Schulter mit Maximum bei rund 450. Das erste etwas kräftigere Maximum widerspricht dem Verteilungssatz, das zweite scheint damit im Einklang zu stehen.

Ganz wesentlich klarere Verhältnisse herrschen bei den Lösungen in alkoholischem Alkali:

Allgemeiner Typus			
Stellung der Oxeniatgruppen	2, 4	3, 4	2, 5
Lösungsfarbe	blauviolett	grünblau	blaugrün
λ_{max} (log ϵ)	574 (4,17)	613 (4,24)	655

Da sich die Lösung des 2,5-Derivates rasch verändert, konnte auch in diesem Falle $\log \epsilon$ nicht genau ermittelt werden.

Hinsichtlich der Lage der Maxima und der subjektiven Lösungsfarben tritt der Verteilungssatz in sehr ausdrucksvoller Weise in Erscheinung.

Experimentelles. – 2,4-Dihydroxy-azobenzol (I). Nach *v. Kostanecki* [2], etwas präzisiert. Diazoniumlösung aus 9,3 g (0,1 Mol) Anilin, 27 ml konz. Salzsäure und 7,0 g Natriumnitrit in 15 ml Wasser mit 11 g (0,1 Mol) Resorcin versetzt. Unter starkem Rühren in überschüssige 2N Natronlauge giessen. Ausfällen mit 2N Salzsäure. Aus verd. Alkohol (1:1) dunkelrote Nadeln, Smp. 165°. In Eisessig: λ_{max} 379 (4,32), λ_{min} 290 (4,14). In Äthanol + NaOH: λ_{max} 473 (4,37), λ_{min} 312 (3,09).

3,4-Dihydroxy-azobenzol (II). Nach *Witt & Mayer* [3] (leicht abgeändert). Lösung von 11 g (0,1 Mol) Brenzcatechin in 250 ml Äthanol versetzen mit 14 g NaOH in 75 ml Wasser. Das Gemisch sofort unter starkem Rühren zu Diazoniumlösung aus 9,3 g (0,1 Mol) Anilin, 27 ml konz. Salzsäure und 7 g Natriumnitrit in 15 ml Wasser geben. Nach 1 Std. auf 2 kg Eis giessen. Teeriges Rohprodukt abtrennen und mit wässriger Ammonacetatlösung auskochen. Aus Filtrat scheidet sich Farbstoff beim Erkalten aus. Prozess dreimal wiederholen, dann aus Alkohol umkristallisieren: Tiefgranatrote Nadeln, Smp. 165° (Zers.). In Eisessig: λ_{max} 359 (4,25), λ_{min} 290 (3,62). In Äthanol + NaOH: λ_{max} 302, 380, 501; λ_{min} 334, 402 (schwach) (s. theoret. Teil).

2,5-Dihydroxy-azobenzol (III). Nach *Witt & Johnson* [5]. Aus Eisessig granatrote Nadeln, Smp. 145°. In Eisessig: λ_{max} 324 (4,29), 425 (3,74); λ_{min} 285 (3,86), 370 (3,55). In Äthanol + NaOH: λ_{max} 341, 360 (schwach), 572; λ_{min} 487 (s. theoret. Teil).

2,4-Dihydroxy-4'-nitro-azobenzol (IV). Nach *Meldola* [6]. Aus Methanol/Wasser (1:1) rote Nadelchen, Smp. 198°. In Eisessig: λ_{max} 408 (4,39), λ_{min} 296 (3,37). In Äthanol + NaOH: λ_{max} 574 (4,17).

3,4-Dihydroxy-4'-nitro-azobenzol (V). Mit einigen Abänderungen nach *Witt & Mayer* [7]. 13,8 g (0,1 Mol) *p*-Nitranilin in 47 ml konz. Salzsäure lösen und mit 7 g Natriumnitrit in 15 ml Wasser diazotieren. Unter Rühren in gekühlte Lösung von 11 g (0,1 Mol) Brenzcatechin und 21 g Natriumacetat in 50 ml Wasser eintragen. Nach Stehen über Nacht Farbstoff abnutschen. Aus Eisessig rote Kriställchen, Smp. 188/190°. In Eisessig: λ_{max} 393 (4,05), 450 (3,99) (breite Schulter), λ_{min} 303 (3,88). In Äthanol + NaOH: λ_{max} 422 (4,08), 613 (4,24); λ_{min} 344 (3,81), 472 (3,99).

2,5-Dihydroxy-4'-nitro-azobenzol (VI). Nach *Witt & Johnson* [5]. Aus Alkohol schwarze grün-schimmernde Kristalle, Smp. 185° (Zers.). Kaum löslich in kaltem Alkohol, Benzol, Eisessig. In Alkohol + NaOH: λ_{max} 374, 655; λ_{min} 506 (s. theoret. Teil).

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] I. Mitt. Helv. 54, 330 (1971).
 [2] *St. v. Kostanecki*, Ber. deutsch. chem. Ges. 21, 3119 (1888).
 [3] *O. N. Witt & Fr. Mayer*, Ber. deutsch. chem. Ges. 26, 1073 (1893).
 [4] *O. N. Witt*, Ber. deutsch. chem. Ges. 26, 1908 (Fussnote), (1893).
 [5] *O. N. Witt & Ed. S. Johnson*, Ber. deutsch. chem. Ges. 26, 1908 (1893).
 [6] *R. Meldola*, J. chem. Soc. 47, 660 (1885).
 [7] *O. N. Witt & Fr. Mayer*, Ber. deutsch. chem. Ges. 26, 1074 (1893).
 [8] 'Organic Electronic Spectral Data', II, 484, und I, 657, Interscience Publishers, New York, London.

33. Über den Verteilungssatz der Auxochrome bei Azokörpern, III Azokörper mit zueinander *p*-ständigen Auxochromen

von **K. Kokkinos** und **R. Wizinger**

Institut für Farbenchemie der Universität Basel

(12. XI. 70)

Summary. It is shown with some derivatives of 2-hydroxy-azobenzene and 2-hydroxy-4'-nitro-azobenzene that – in conformity with the rule of repartition – auxochromes in *p*-position have a strong bathochromic effect.

In den Mitteilungen I [1] und II [2] wurde gezeigt, dass Azokörper mit Auxochromen in 2,5-Stellung zur Azogruppe bei längeren Wellen absorbieren als die Isomeren mit Auxochromen in 2,4- oder 3,4-Stellung. Bei den dort angeführten Beispielen waren die zueinander *p*-ständigen Auxochrome stets gleich. Wir haben nun auch einige Azokörper mit zwei verschiedenen Auxochromen untersucht. Dabei interessierte uns die Frage, ob nicht schon schwache Auxochrome in 5-Stellung (*m*-Stellung zur Azogruppe) relativ stark bathochrom wirken können.

Zu diesem Zweck haben wir zunächst folgende Azokörper miteinander verglichen: 2-Hydroxy-azobenzol (I), 2-Hydroxy-5-methyl-azobenzol (II), 2-Hydroxy-5-methoxy-azobenzol (III) und 2,5-Dihydroxy-azobenzol (IV).

2-Hydroxy-azobenzol wurde nach *Bamberger* [3] aus dem bei der Kuppelung von Phenyldiazoniumchlorid mit Phenol entstehenden Rohprodukt durch Wasserdampfdestillation in einer Ausbeute von 0,8% isoliert. 2-Hydroxy-5-methyl-azobenzol (II) stellten wir dar nach *Noelting & Kohn* [4] aus Phenyldiazoniumchlorid und *p*-Kresolnatrium. III und IV sind in den Mitteilungen I [1] und II [2] beschrieben worden. Bei unserem Überblick betrachten wir, wie in Mitteilung I und II, nur die längstwelligen Maxima.

