

Über Halogensubstitutionsprodukte der Azofarbstoffe

von

S. Weber.

Aus dem Laboratorium der Lehrkanzel für chemische Technologie organischer
Stoffe an der k. k. technischen Hochschule in Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 17. Oktober 1912.)

Der Einfluß, den ein Substituent auf die Nuance und die färberischen Eigenschaften eines Farbstoffes ausübt, ist besonders in der Gruppe der Azofarbstoffe¹ schon eingehend studiert worden. Bei diesen Untersuchungen waren jedoch zunächst immer praktische Momente maßgebend, so daß systematische wissenschaftliche Studien nur spärlich in der Literatur zu finden sind.

So erscheinen nur drei halogensubstituierte Azofarbstoffe angeführt, welche einer eingehenderen Bearbeitung unterworfen wurden, nämlich: 1.) 3-Chlor-4-Nitranilin + Chromotropsäure.² 2.) 2,5-Dichloranilin + Diäthyltoluidin.³ 3.) Ortho-Chlorparanitranilin + α_1 . α_4 . Dioxynaphtalin β_2 . β_3 . -disulfosäure.⁴ Über Brom- und Jod-Azofarbstoffe ist nichts publiziert worden.

Ich habe es nun unternommen, systematisch vorgehend, die Halogensubstitutionsprodukte bestimmter Azo-Kombinationen herzustellen und den Einfluß der Art, Stellung und Zahl

¹ Bülow, Technologie der Azofarbstoffe.

² D. R. P. 146654.

³ D. R. P. 114810 (112281).

⁴ D. R. P. 193211.

der eingetretenen Halogenatome auf die Nuance und die sonstigen Eigenschaften der Farbstoffe festzustellen.

Als Ausgangsprodukte für die Farbstoffe habe ich halogensubstituierte Aniline verwendet, und zwar: 1. Ortho-, Meta-, Para-Chloranilin. 2. Ortho-, Meta-, Para-Bromanilin und 3. Ortho-, Meta-, Para-Jodanilin. Die Chlorverbindungen habe ich aus den entsprechenden Chlornitrobenzolen durch Reduktion mit Zinn und Salzsäure und der darauf folgenden Destillation mit Alkali dargestellt.^{1 2} Die Brom- und Jodaniline wurden auch auf ähnliche Weise erhalten.^{3 4} Diese halogensubstituierten Aniline wurden diazotiert und mit verschiedenen Komponenten gekuppelt, um alle Erscheinungen studieren zu können. Es sollen nun alle diese Farbstoffe der besseren Übersicht halber in einzelne Gruppen eingeteilt werden:

Als erste Gruppe habe ich diazotiertes Halogenanilin mit der β -Naphthol-8-Sulfosäure gekuppelt (Gruppe A).

Dann habe ich halogensubstituiertes Anilin mit der α -Naphthol-2-8-disulfosäure zu Farbstoffen gepaart (Gruppe B).

Weiters wurden diese Halogenaniline mit der α_1 -Amido- β_1 -Naphthol- β_3 -sulfosäure gekuppelt (Gruppe C).

Um den Einfluß der Anzahl der Halogenatome einem Studium zu unterwerfen, habe ich disubstituierte Aniline mit den früher erwähnten Komponenten gekuppelt (Gruppe D).

Ich habe auch Versuche angestellt trisubstituierte Azofarbstoffe zu gewinnen, diese Arbeit ist aber an der schlechten Ausbeute der Diazokörper und an dem trägen Verlauf der Kupplungsreaktion gescheitert. Alle Kupplungen zu Farbstoffen wurden in alkalischer Lösung vorgenommen. Um aber auch den Einfluß der Reaktion des Lösungsmittels studieren zu können, habe ich auch versuchsweise in essigsaurer Lösung gekuppelt, wobei ich auch schöne Farbstoffe erhalten konnte, die jedoch von den im alkalischen Bade erhaltenen verschieden waren (Gruppe E).

¹ Beilstein II.

² Annalen 176 (Beilstein und Kurbatov).

³ Ber. der chem. Ges. VII, VIII (Fittig und Mayer).

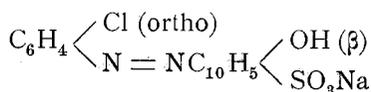
⁴ Z. 1866 Griess.

Gruppe A.

Orthochloranilin.

Ich habe molekulare Mengen von Ortho-Chloranilin in Salzsäure gelöst und unter Eiskühlung diazotiert. Die Reaktion geht sehr rasch vor sich. Das diazotierte Orthochloranilin wurde mit einer Lösung von β -Naphthol-8 Sulfosäure in Na_2CO_3 gekuppelt. Die Kuppelung erfolgt momentan nach dem Vereinigen der beiden Komponenten und der Farbstoff scheidet sich als gelber Niederschlag in sehr guter, nahezu theoretischer Ausbeute ab.

Der Farbstoff



ist ein orangegelbes feines Pulver, welches in Wasser leicht, in Alkohol und Äther nur teilweise löslich ist.

Die Verbrennung ergab folgende Resultate:

0·1310 g Farbstoff gaben 0·2382 g CO_2 und 0·0321 g H_2O .

0·1460 g Farbstoff gaben 9·2 cm^3 N bei 15° C. und 750 mm B.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $\text{C}_{16}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{ClSO}_4\text{Na}$
C	49·59	49·94
H	2·72	2·60
N	7·24	7·28

0·3169 g Farbstoff gaben 0·1205 g AgCl.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet
Cl	9·32	9·21

Metachloranilin.

Das Metachloranilin habe ich auf dieselbe Weise diazotiert und mit der β -Naphthol-8-Sulfosäure gekuppelt. Der Verlauf und die Dauer der Kupplungsreaktion, ferner die Ausbeute ist wie

beim vorigen Farbstoff. Die Farbe des Meta-Farbstoffes ist heller als die des Ortho-Farbstoffes; die Löslichkeit ist dieselbe.

0·3006 g Meta-Farbstoff gaben 0·1106 g AgCl.

0·1390 g Meta-Farbstoff gaben 8·6 cm³ N bei 15° C. und 740 mm B.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet
Cl.....	9·09	9·21
N.....	7·11	7·28

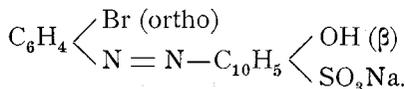
Parachloranilin.

Das Parachloranilin wurde genau so wie die vorigen Aniline behandelt. Der gewonnene Farbstoff ist dunkler als der Ortho- und Meta-Farbstoff, sonst besitzt er dieselben Eigenschaften.

0·4389 g Para-Farbstoff gaben 0·1621 g AgCl entsprechend 9·14% Cl.

Orthobromanilin.

Das Orthobromanilin läßt sich genau so rasch und gut diazotieren, wie die Chloraniline und der Diazokörper kuppelt rasch aber doch etwas träger wie die Diazochlorbenzole und liefert einen Farbstoff von der Zusammensetzung:



Die Ausbeute ist sehr gut. Die Nuance des Farbstoffes ist orangegelb, jedoch dunkler wie die der Chlorfarbstoffe. Die Löslichkeit ist nahezu dieselbe.

0·1551 g Orthobrom Farbstoff gaben 0·2541 g CO₂ und 0·0362 g H₂O.

0·1321 g Orthobrom Farbstoff gaben 7·6 cm³ N bei 15° C. und 750 mm B.

0·4261 g Orthobrom Farbstoff gaben 0·1845 g AgBr.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für C ₁₆ H ₁₀ N ₂ BrSO ₄ Na
C.....	44·68	44·76
H.....	2·66	2·33
N.....	6·61	6·52
Br.....	18·42	18·58

Meta- und Parabromanilin.

Die Meta- und Parabromfarbstoffe sind genau wie die vorigen dargestellt worden. Die Kuppelungsreaktion verläuft träger. Die Nuance des Metafarbstoffes ist ein wenig lichter, die des Parafarbstoffes dunkler wie die des Orthofarbstoffes. Beide sind in Wasser löslich, in Alkohol und Äther dagegen schwieriger löslich wie die Chlorfarbstoffe.

0·1226 g Metafarbstoff gaben 7·1 ccm N bei 14° C. und 746 mm B entsprechend 6·66% N.

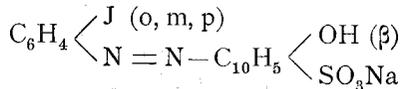
0·4001 g Metafarbstoff gaben 0·1720 g AgBr entsprechend 18·29% Br.

0·3216 g Parafarbstoff gaben 0·1414 g AgBr entsprechend 18·71 % Br.

Jodfarbstoffe.

Die Jodfarbstoffe sind wieder wie die vorigen dargestellt worden; die Jodaniline diazotieren und kuppeln jedoch langsamer, liefern dunklere Farbstoffe, die sich auch in sehr guter Ausbeute abscheiden. Gegenüber den Chlor- und Bromfarbstoffen zeigen die Jodfarbstoffe eine Vertiefung der Farbe; untereinander besteht hier auch dieselbe Gesetzmäßigkeit, daß der Parafarbstoff dunkler, der Metafarbstoff heller ist wie der Orthofarbstoff.

Die Jodfarbstoffe



bilden rote Pulver, welche in Wasser leicht, in Alkohol und Äther weniger löslich sind wie die Chlor- und Bromfarbstoffe.

0·1658 g Orthojodfarbstoff gaben 0·2451 CO₂ und 0·0352 g H₂O.

0·1231 g Orthojodfarbstoff gaben 6·2 cm³ N bei 14° C. und 746 mm B.

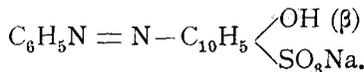
0·3521 g Orthojodfarbstoff gaben 0·1721 g AgJ.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für C ₁₆ H ₁₀ N ₂ JSO ₄ Na
C	40·31	40·34
H	2·36	2·10
N	5·79	5·88
J	26·408	26·65.

0·3280 g Metajodfarbstoff ergaben 0·1611 g AgJ entsprechend 26·41% J;
 0·1366 g Parajodfarbstoff gaben 6·8 cm³ N bei 14° C. und 746 B, ent-
 sprechend 5·85% N.

Ich habe weiters nicht substituiertes Anilin mit der β -Naph-
 to1-8 Sulfosäure gekuppelt, um nicht nur den Einfluß der
 Stellung der Halogene, sondern auch ihre Einwirkung überhaupt
 studieren zu können. Der erhaltene Farbstoff besitzt die
 Formel:



0·1366 g Farbstoff gaben 0·2735 g CO₂ und 0·0401 g H₂O.

0·1085 g Farbstoff gaben 7·5 cm³ N bei 15° C. und 750 mm B.

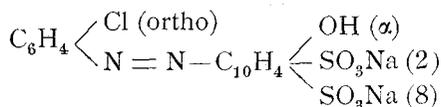
In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für C ₁₆ H ₁₁ N ₂ SO ₄ Na
C.....	54·60	54·85
H.....	3·26	3·14
N.....	7·94	8·00

Gruppe B.

Das Ortho-, Meta- und Para-Chloranilin habe ich analog
 in salzsaurer Lösung diazotiert und mit einer Natriumcarbonat-
 lösung von α -Naphthol-2-8-disulfosäure gekuppelt. Die Kup-
 pelungsdauer ist dieselbe wie in der Gruppe A. Die Gesetz-
 mäßigkeit des Einflusses der Stellung der Halogene ist dieselbe
 wie bei den vorigen Farbstoffen. Gegenüber der Gruppe A
 erfolgt hier eine Verschiebung der Farbe gegen Rot. Die Aus-
 beute ist wieder sehr gut. Die Löslichkeit ist ein wenig geringer,
 jedoch noch immer eine gute.

Die Ortho-, Meta-, Para-, Brom- und Jodfarbstoffe verhalten
 sich genau wie die obigen, nur diazotieren und kuppeln sie
 träger. Die Bromfarbstoffe sind dunkler wie die Chlorfarbstoffe
 und die Jodfarbstoffe wieder dunkler wie die Bromfarbstoffe.
 Der Orthochlorfarbstoff besitzt folgende Formel:



0·1062 g Orthochlorfarbstoff gaben 0·1546 g CO₂ und 0·0202 g H₂O.

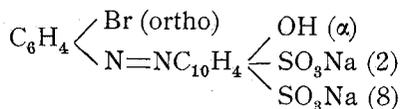
0·1153 g Orthochlorfarbstoff gaben 5·8 cm³ N bei 16° C. und 758 mm B.

0·5672 g Orthochlorfarbstoff gaben 0·1621 g AgCl.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für C ₁₆ H ₉ N ₂ ClS ₂ O ₇ Na ₂
C	39·70	39·47
H	2·08	1·85
Cl.....	7·19	7·28
N	5·74	5·75

Der Orthobromfarbstoff:



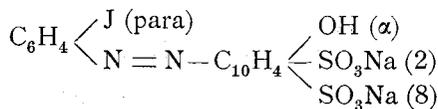
0·1156 g dieses Farbstoffes gaben 5·2 cm³ N bei 15° C. und 754 mm B.

0·4761 g desselben gaben 0·1701 g AgBr.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für C ₁₆ H ₉ N ₂ BrS ₂ O ₇ Na ₂
N	5·19	5·26
Br.....	15·20	15·02

Der Parajodfarbstoff:



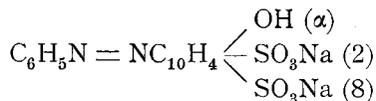
0·1521 g dieses Farbstoffes lieferten 5·6 cm³ N bei 15° C und 754 mm B.

0·4016 g desselben gaben 0·1621 g AgJ.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für C ₁₆ H ₉ N ₂ JS ₂ O ₇ Na ₂
N.....	4·25	4·31
J.....	21·78	21·90

Nicht substituiertes Anilin mit der α -Naphthol-2, 8-disulfosäure gekuppelt, lieferte einen Vergleichsfarbstoff, dessen Analyse folgende Resultate ergab:



0·1356 g Farbstoff gaben 0·2106 g CO₂ und 0·0306 g H₂O.

0·1054 g Farbstoff gaben 5·8 cm³ N bei 16° C und 758 mm B.

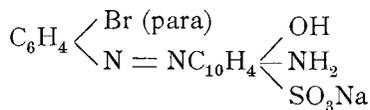
In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für C ₁₆ H ₁₀ N ₂ S ₂ O ₇ Na ₂
C.....	42·16	42·47
H.....	2·50	2·21
N.....	6·35	6·19

Gruppe C.

Ich habe weiter Anilin, das Meta- und Para-Bromanilin mit der α_1 Amido- β_1 Naphthol- β_3 sulfosäure gekuppelt. Die Kuppelung erfolgt träger und der Farbstoff, der sich abscheidet, ist dunkelrot-blaustichig. Die Löslichkeit ist geringer wie bei vorigen Farbstoffen.

Die Analyse des Para-Bromfarbstoffes ergab folgende Resultate:



0·1240 g dieses Farbstoffes lieferten 10·2 cm³ N bei 12° C. und 744 mm B.

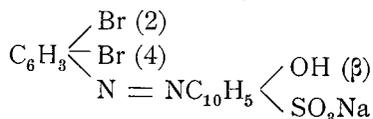
0·4561 g desselben ergaben 0·1892 g AgBr.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für C ₁₆ H ₁₁ N ₃ BrSO ₄ Na
N.....	9·50	9·44
Br.....	17·66	17·96

Gruppe D.

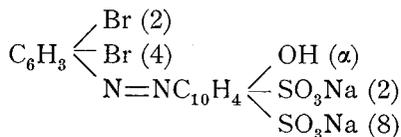
Um nun den Einfluß mehrerer Halogenatome auf den Farbstoffcharakter studieren zu können, habe ich das 1-2-4 Dibromanilin analog in salzsaurer Lösung diazotiert und mit den drei früher angeführten Komponenten gekuppelt. Dieses disubstituierte Anilin diazotiert viel langsamer und beim Kupplern entsteht der Farbstoff erst nach einigen Minuten. Der Farbstoff (D_1), der die Zusammensetzung:



hat, scheidet sich selbst ab. Die Ausbeut ist eine gute, steht jedoch den anderen nach. Die Löslichkeit ist eine geringere.

0·1254 *g* des obigen Farbstoffes lieferten 6·1 *cm*³ N bei 15° C. und 754 *mm B* entsprechend 5·620% N (berechnet : 5·710%).

Der Farbstoff D_2 besitzt die Formel:



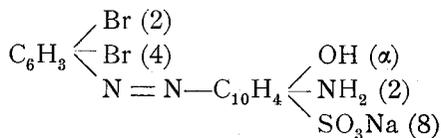
0·3065 *g* dieses Farbstoffes gaben 0·1896 *g* AgBr.

0·1256 *g* dieses Farbstoffes ergaben 5·1 *cm*³ N bei 15° C. und 754 *mm B*.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $\text{C}_{16}\text{H}_3\text{N}_2\text{Br}_2\text{S}_2\text{O}_7\text{Na}_2$
Br.....	26·32	26·21
N.....	4·69	4·59

Der Farbstoff D_3 besitzt die Formel:



0·2679 g des Farbstoffes D₃ lieferten 0·1901 g AgBr.

0·1206 g des Farbstoffes D₃ lieferten 5·8 cm³ N bei 16° C. und 758 mm B.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für <u>C₁₆H₁₀N₃Br₂SO₄Na</u>
Br.....	30·19	30·57
N.....	5·55	5·35

Gruppe E.

Gruppe E₁.

Alle in den Gruppen A bis D angeführten Farbstoffe wurden in alkalischer Lösung gekuppelt. Um nun auch den Einfluß der Reaktion des Lösungsmittels auf den Farbstoffcharakter studieren zu können, habe ich das Ortho-Chloranilin diazotiert und mit einer Lösung von β -Naphtol-8 sulfosäure in Natriumacetat gekuppelt; es kuppelt gut, aber langsamer wie in salzsaurer Lösung. Der Farbstoff ist gelb, er scheidet sich auch selbst ab. Er besitzt dieselbe Löslichkeit wie die vorigen Farbstoffe.

Gruppe E₂.

Weiters habe ich auch ein diazotiertes Metachloranilin mit der α -Naphtol-2-8-disulfosäure in essigsaurer Lösung gekuppelt. Es wurde ein orangeroter Farbstoff in weniger guter Ausbeute erhalten.

Alle Erscheinungen, die durch den Eintritt der Halogene hervorgerufen werden, sind im folgenden zusammengestellt.

Die Halogene, insbesondere das Brom und Jod, üben einen großen, ja sogar einen sehr weitgehenden Einfluß aus.

Mit dem steigenden Atomgewicht der Halogene vertiefen sich die Nuancen. Die Farbstoffe egalisieren besser wie die nicht substituierten, sie besitzen größere Licht- und Waschechtheit und ein unvergleichlich größeres Färbevermögen. Die Stellung der Halogene hat auch einen großen Einfluß auf die Farbe (Nuance) der Farbstoffe. Mit den allgemeinen Gesetzen stimmend sind die Orthofarbstoffe rot-, die Metafarbstoffe gelb-

stichig, die Parafarbstoffe die blaustichigsten. Die Ortho- und Parafarbstoffe sind wertvoller gegenüber den Metafarbstoffen, indem sie licht- und waschechter sind, besser egalisieren und eine viel größere Färbekraft besitzen. Die Brom- und Jodfarbstoffe sind wieder im Vergleich mit den Chlorfarbstoffen wertvoller, da sie ein unvergleichlich größeres Egalisierungsvermögen und größere Färbekraft besitzen.

Ausfärbungen.

Ich habe von sämtlichen Farbstoffen Ausfärbungen ausgeführt. Es wurde Wolle mit 2% Farbstoff ausgefärbt unter Zusatz von Glaubersalz und Schwefelsäure (kalt eingegangen und bis 90 bis 100° erhitzt). Das Bad bleibt nach dem Ausfärben etwas gefärbt. Die Ortho und Parafarbstoffe färben rascher wie die Metafarbstoffe an und liefern satte, sehr gut egalisierte Färbungen, während die Metafarbstoffe meistens matte, gelbstichige Nuancen liefern, die auch selten gut egalisiert sind. Die Paraausfärbungen sind dunkler wie die Orthoausfärbungen. Im Vergleich mit den Ausfärbungen mit nicht substituierten Farbstoffen besitzen sie sattere, kräftigere Nuancen und sind dunkler, licht und waschechter und unvergleichlich besser egalisiert. Die Brom- und Jodfarbstoffausfärbungen sind wertvoller gegenüber den Chlorfarbstoffausfärbungen. Sie besitzen eine tiefere, gegen Rot sich verschiebende Farbe, färben langsamer als jene an, liefern jedoch sehr gut egalisierte Ausfärbungen.

Die dihalogensubstituierten Farbstoffe liefern analog dunklere, sattere Ausfärbungen von großer Egalität.

Untersuchung der Ausfärbungen.¹

Mit dem Kallab'schen Apparate habe ich sämtliche Ausfärbungen untersucht.

Die Untersuchung ergab vor allem, daß die Gruppen *A* und *B* sekundäre, die Gruppe *C* tertiäre Farben sind. Nachstehend sind die einzelnen Untersuchungen:

¹ Farbenmischungslehre Karl Mayer, Zeitschr. für Farbenindustrie 1908, Heft 10, p. 165; Zeitschr. für angew. Chemie 1908, Heft 31, p. 1617 bis 1619; Färberzeitung Dr. Lehne, XXII, Heft 11, XXIII, Heft 2.

Gruppe A (Sekundäre Farben).

Anilin I	2R 9G		
Orthochloranilin . . .	3R 9G		Orthobromanilin . . . 4R 9G
Metachloranilin . . .	2R 10G		Metabromanilin . . . 2R 9G
Parachloranilin . . .	3R 8G		Parabromanilin . . . 4R 7G
		Orthojodanilin . . .	4R 8G
		Metajodanilin . . .	3R 10G
		Parajodanilin . . .	5R 9G

Gruppe B (Sekundäre Farben).

Anilin II	5R 5G		
Orthochloranilin . . .	5R 7G		Orthobromanilin . . . 6R 10G
Metachloranilin . . .	4R 6G		Metabromanilin . . . 5R 10G
Parachloranilin . . .	6R 5G		Parabromanilin . . . 8R 8G
		Orthojodanilin . . .	7R 9G
		Metajodanilin . . .	6R 10G
		Parajodanilin . . .	9R 7G

Gruppe C (Tertiäre Farben).

Anilin III. 8R, 8G, 3B; Metabromanilin 6R, 6G, 2B;
Parabromanilin 10R, 7G, 4B.

Gruppe D.

D₁—5R, 7G; D₂—9R, 4G; D₃—10R, 4G, 5B.

Es sei mir noch an dieser Stelle gestattet, dem Herrn Prof. Dr. Wilhelm Suida für die Anregung zu dieser Arbeit und die mir bei meinen Untersuchungen in liebenswürdigster Weise zu Teil gewordene Unterstützung meinen besten Dank auszusprechen.