

# Die Farbe von Merkapto- und Methylmerkaptoazofarbstoffen des $\alpha$ - und $\beta$ -Naphthols

## Spektralanalytische Untersuchungen

Von

A. LUSZCZAK und L. GRÜN

Aus dem Laboratorium für chemische Technologie und dem Hygienischen Institut (Vorstand: Prof. Dr. R. GRASSBERGER) der Universität in Wien

(Mit 10 Textfiguren)

(Vorgelegt in der Sitzung am 17. Mai 1934)

Im Anschluß an zwei Arbeiten<sup>1</sup> über den Einfluß der Stellung der Merkapto- bzw. Methylmerkapto-Gruppe auf die Farbe von Azofarbstoffen des  $\alpha$ - und  $\beta$ -Naphthols wurden die in den angeführten Arbeiten chemisch-technologisch bearbeiteten Farbstoffe einer spektralanalytischen Untersuchung unterzogen. Zu diesem Zwecke wurden von der alkoholischen Lösung der einzelnen Farbstoffe Absorptionsspektrogramme aufgenommen. Da die spektrale Lage und die Tiefe der Absorptionsbanden in engster Beziehung zur Konstitution stehen, können die durch das Absorptionsspektrogramm erhaltenen Extinktionskurven als der „wissenschaftliche Ausdruck der Farbe“ angesehen werden. Der leichteren Übersicht halber seien die zwölf Farbstoffe in der vorliegenden Arbeit mit gekürzten Bezeichnungen wie folgt charakterisiert:

Name des Farbstoffes	Gekürzte Bezeichnung des Farbstoffes
4'-Nitrobenzol-1', 2-azo-1-oxy-3-merkaptonaphthalin	1-3.SH
4'-Nitrobenzol-1', 2-azo-1-oxy-3-methylmerkaptonaphthalin	1-3.S.CH <sub>3</sub>
4'-Nitrobenzol-1', 2-azo-1-oxy-4-merkaptonaphthalin	1-4.SH
4'-Nitrobenzol-1', 2-azo-1-oxy-4-methylmerkaptonaphthalin	1-4.S.CH <sub>3</sub>
4'-Nitrobenzol-1', 2-azo-1-oxy-5-merkaptonaphthalin	1-5.SH
4'-Nitrobenzol-1', 2-azo-1-oxy-5-methylmerkaptonaphthalin	1-5.S.CH <sub>3</sub>
4'-Nitrobenzol-1', 1-azo-2-oxy-6-merkaptonaphthalin	2-6.SH
4'-Nitrobenzol-1', 1-azo-2-oxy-6-methylmerkaptonaphthalin	2-6.S.CH <sub>3</sub>
4'-Nitrobenzol-1', 1-azo-2-oxy-7-merkaptonaphthalin	2-7.SH
4'-Nitrobenzol-1', 1-azo-2-oxy-7-methylmerkaptonaphthalin	2-7.S.CH <sub>3</sub>
4'-Nitrobenzol-1', 1-azo-2-oxy-8-merkaptonaphthalin	2-8.SH
4'-Nitrobenzol-1', 1-azo-2-oxy-8-methylmerkaptonaphthalin	2-8.S.CH <sub>3</sub>

<sup>1</sup> E. JUSA und G. BREUER, Einfluß der Stellung der Merkapto- bzw. Methylmerkapto-Gruppe auf die Farbe von monosubstituierten  $\beta$ -Naphthol-

Zur quantitativen Festlegung des Farbcharakters der Farbstoffe und der unter diesen auftretenden Verschiedenheiten des Farbtones wurden die logarithmischen Kurven der millimolaren dekadischen Extinktionskoeffizienten ermittelt und graphisch dargestellt.

Als Lösungsmittel wurde 96%iger Äthylalkohol benutzt, der den für diesen Zweck erforderlichen und spektrographisch geprüften Reinheitsgrad besaß. Für die Messungen im sichtbaren Gebiet wurden Lösungen von zirka 0.1 g pro Liter, für jene im Ultraviolett sehr verdünnte Lösungen, meist 1 : 200.000, in einem Falle 1 : 300.000, verwendet. Als Konzentrationseinheit wurde bei den Berechnungen das Millimol pro Liter gewählt.

Da sich die Messungen über einen möglichst großen Wellenbereich erstrecken sollten, wurden sie sowohl im Ultraviolett als auch im sichtbaren Gebiet durchgeführt und so der logarithmische Extinktionsverlauf von etwa 2000 Å. E. bis 6700 Å. E. aufgenommen. Dies geschah mittels des für diese Zwecke geeigneten, im hygienischen Institute befindlichen „Spektrographen Nr. 19“ (Modell C. Zeiß, Jena), wobei mittels rotierenden Sektors von 36° Öffnung und unter Verwendung des logarithmisch abgestuften SCHEIBESCHEN Kuvettensatzes gearbeitet wurde. Von der Verwendung einer in den freien Lichtstrahl eingeschalteten, mit dem Lösungsmittel (Äthylalkohol) gefüllten Gegenküvette wurde Abstand genommen, da der Äthylalkohol erst im kurzwelligen Ultraviolett ein erhebliches Lichtabsorptionsvermögen besitzt<sup>2</sup>.

Als Lichtquellen wurde für die Aufnahmen im sichtbaren Gebiet die „Punktlichtlampe“ mit Kondensator, für die im Ultraviolett das an Linien überaus reiche, im kondensierten Hochspannungsfunken erzeugte Wolframemissionsspektrum mit Kondensator herangezogen. Zur Normierung des Instrumentes diente ebenso wie zur Festlegung eines orientierenden Spektrums auf der photographischen Platte das Quecksilberspektrum. Weiterhin

azofarbstoffen. E. JUSA und L. GRÜN, Einfluß der Stellungsisomerie und Methylierung am Schwefel auf die Farbe von Merkpto- $\alpha$ -Naphtholazofarbstoffen.

<sup>2</sup> Über das Quantitative der Alkoholextinktion finden sich Angaben in LANDOLT-BÖRNSTEIN'S physikalisch-chemischen Tabellen. Bezüglich des meßbaren, im vorliegenden Falle aber zu vernachlässigenden Einflusses der Lichtabsorption des Lösungsmittels verweisen wir auf Heft 12 der Abhandlungen aus dem Gesamtgebiete der Hygiene „Thymol, Benzol, Toluol, ihre spektrographische Bestimmung in Gebrauchsgegenständen und in der Luft der Aufenthaltsräume“ von A. LUSZCZYK und E. HAMMER.

sei noch bemerkt, daß die Messungen im Ultraviolett mit einem *Quarzprisma*, jene im sichtbaren Bereich mit einem *Gitter* ausgeführt wurden. Die mit Gitter durchgeführten Aufnahmen erforderten eine größere Spaltbreite und eine längere Belichtungsdauer.

Was endlich das verwendete photographische Material anbelangt, so erwiesen sich für die vorliegenden Aufnahmen im *Ultraviolett* „Tizianplatten“ (Marke Lainer & Hrdliczka) von hoher Empfindlichkeit, für jene im *sichtbaren Teil* „Perchromplatten“ (Marke Perutz), die gute Rotempfindlichkeit und mäßige Grünempfindlichkeit besitzen, als gut verwendbar. Während bei ersteren die Entwicklungsdauer bei Anwendung des für diese Marke angegebenen Spezialentwicklers 5—6 Minuten betrug, mußte sie bei letzteren unter Anwendung des „Egalifinentwicklers“ auf etwa das doppelte erhöht werden. Fixieren, Wässern und Trocknen der Platten erforderte keine besondere Abweichung von den normalen Vorschriften.

Die so gewonnenen Aufnahmen lassen den Verlauf der Absorptionskurven selbst ohne Ausmessung deutlich erkennen. Für die graphische Darstellung wurden jedoch die Stellen gleicher Schwärzung der photographischen Platte als diejenigen, welchen nach der gewählten Arbeitsweise bekannte Extinktion zukommt, in einem speziellen Meßmikroskop ausgemessen.

Bei den nachstehend beschriebenen Messungen wurden nicht die absoluten Werte der millimolaren Extinktionskoeffizienten, sondern ihre dekadischen Logarithmen in Abhängigkeit von der Wellenlänge des einstrahlenden Lichtes dargestellt. Bekanntlich erhält man bei dieser Darstellung Extinktionskurven, deren Form sowohl von der angewandten Konzentration des jeweiligen Farbstoffes im Lösungsmittel als auch von der Schichtdicke der Lösung bei Gültigkeit des LAMBERT-BEERSCHEN Gesetzes unabhängig ist.

Betrachtet man in diesem Sinne die Unterschiede, welche die dieser Arbeit beigegebenen Extinktionskurven aufweisen, so erhält man ein deutliches Bild davon, welcher Einfluß einerseits dem Ersatz der Merkapto-Gruppe durch die Methylmerkapto-Gruppe, andererseits der Anordnung der gleichartigen Atomgruppen (—SH, —S·CH<sub>3</sub>) im Molekül auf das optische Verhalten dieser Farbstoffe und damit auf ihre Farbe zuzuschreiben ist.

Aus den erhaltenen logarithmischen Extinktionskurven lassen sich die Ergebnisse direkt ableiten. Zwecks besserer Übersicht enthalten die Fig. 1—3 sowie 6—8 je ein Kurvenpaar, das einem Merkaptofarbstoff und dem zugeordneten Methylmerkaptofarbstoff entspricht. In Fig. 4 und 9 sind die Kurven der aus den drei stellungsisomeren Merkaptonaphtholen erhältlichen und in

Fig. 5 und 10 diejenigen der aus den drei stellungsisomeren Methylmerkaptonaphtholen dargestellten Farbstoffe eingetragen.

Allgemein kann gesagt werden, daß sämtliche Kurven einen für rote Farbstoffe charakteristischen Steilabfall nach dem Rot zeigen, weiters daß ihre im sichtbaren Gebiet befindlichen Maxima größtenteils an der Grenze zwischen Blau und Grün oder doch nicht wesentlich davon entfernt liegen. Der Verlauf im kurzwelligen Ultraviolett ist ebenfalls in allen zwölf Fällen überaus ähnlich und wohl durch den aromatischen Komplex bedingt. Im Bereiche der Wellenlänge von 3000 Å. E. bis 4000 Å. E. zeigen die Kurven bei den Farbstoffen 1—5.SH und 2—8.SH in geringerem, bei den Farbstoffen 1—4.S.CH<sub>3</sub> und 2—8.S.CH<sub>3</sub> in erheblicherem Maße Abweichungen von dem in allen übrigen Fällen beobachteten Verlauf.

Es seien zunächst die spektralen Eigenschaften der Farbstoffe des  $\alpha$ -Naphthols näher besprochen.

Schon Fig. 1 gibt Veranlassung zu einer Reihe bemerkenswerter Betrachtungen über jene Veränderungen, die bei der Einführung

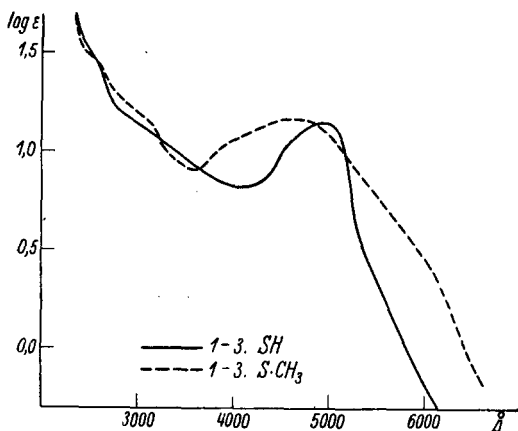


Fig. 1.

der Methylgruppe am Schwefel entstehen. Im Ordinatenbereich von ( $-0.3$ ) bis ( $+0.8$ ) ist bei Farbstoff 1—3.S.CH<sub>3</sub> eine starke Verschiebung des Steilabfalles nach den längeren Wellen hin vorhanden, welche einen Durchschnittswert von 600 Å. E. erreicht. Während die Kurve des Farbstoffes 1—3.SH gegen das Maximum bei etwa 4900 Å. E. beiderseits steil ansteigt, zeigt die viel flacher verlaufende Kurve des Farbstoffes 1—3.S.CH<sub>3</sub> ein nur wenig höheres Maximum bei etwa 4600 Å. E., das also demnach eine auffällige Verschiebung nach dem Blau zum Ausdruck bringt. Gleichzeitig ist durch diesen Verlauf beider Kurven eine Überhöhung von 1—3.S.CH<sub>3</sub> gegenüber 1—3.SH im Bereich von 3600 Å. E. bis 4800 Å. E., also vom Ultraviolett über das ganze Violett bis an die obere Grenze des Blau, gegeben. Damit scheint ein wertvoller Aufschluß für die an einer Ausfärbeprobe be-

obachtete Nuance des Farbstoffes 1—3 . S . CH<sub>3</sub> gewonnen zu sein. Nach dem Vorstehenden müßte sich auf das Rot des Merkaptofarbstoffes bei der Methylierung zunächst infolge der Verschiebung nach den längeren Wellen der bathochrome Einfluß, dann aber, durch die stärkere Absorption im Blau und Violett bedingt, in hohem Maße eine Nuanceänderung im Sinne der Vergelbung geltend machen. Tatsächlich zeigt Farbstoff 1—3 . S . CH<sub>3</sub> in Lösung und Ausfärbung ein nahezu reines Braun. Der überraschende Übergang von Rot nach Braun an Stelle des erwarteten Violetts kann also aus der Form der Extinktionskurve folgerichtig erklärt werden.

Demgegenüber stellt Fig. 2 mit den Farbstoffen 1—4 . SH und 1—4 . S . CH<sub>3</sub> einen Fall einer reinen, durch Einführung einer

Methylgruppe bedingten Farbvertiefung dar. Die Kurve des Farbstoffes 1—4 . SH zeigt bei mäßig steilem Anstieg aus dem Rot ein Maximum im Grün bei 4900 Å. E. (Ord. 1·08), eine mäßige Absorption im Blauviolett, welche bei 4140 Å. E. (Ord. 0·84) ein Minimum erreicht und weiterhin einen wenig charakteristischen Verlauf durch das Ultraviolett. Die kirschrote Farbe dieser Substanz in ihrer

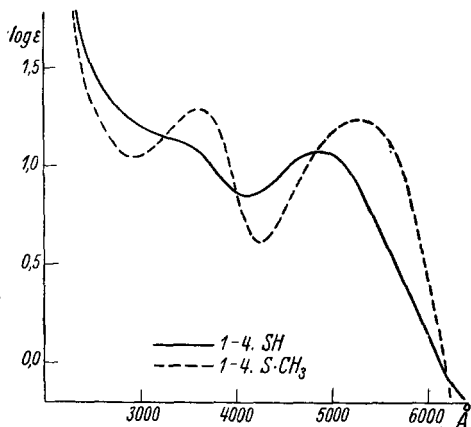


Fig. 2.

alkoholischen Lösung bzw. in ihrer Ausfärbung läßt sich mit dem spektralen Verhalten in guten Einklang bringen. Die Kurve des Farbstoffes 1—4 . S . CH<sub>3</sub> zeigt unter allen das auffälligste Bild. Der gegenüber Kurve 1—4 . SH weitaus steilere Anstieg aus dem Rot zeigt eine mittlere Verschiebung nach den längeren Wellen um etwa 400 Å. E. und erreicht demgemäß bei 5260 Å. E. (Ord. 1·25) ein bedeutend höheres Maximum. Die Kurve des Farbstoffes 1—4 . S . CH<sub>3</sub> sinkt dann steil gegen das Violett ab, in welchem sie bei 4220 Å. E. (Ord. 0·61) gegenüber dem nichtmethylierten Farbstoff ein gleichfalls stark vertieftes, ausgeprägtes Minimum erreicht. Ihr Verlauf im Ultraviolett ist ebenfalls durch das Auftreten eines Maximums bei 3600 Å. E. (Ord. 1·3) und eines Minimums bei 2900 Å. E. (Ord. 1·05) charakterisiert. Der weitere Verlauf bis zu den kürzesten Wellen ist

dann wenig ausgeprägt. Mit Ausnahme dieses ganz kurzwelligen Bereiches lassen sich hier also gegenüber dem Merkaptofarbstoff 1—4.SH im Extinktionsverlauf des Methylmerkaptofarbstoffes 1—4.S.CH<sub>3</sub> Abweichungen zeigen, die durchwegs in dem für die Bathochromie geforderten Sinne der Verschiebung der spektralen Lage der Absorptionsbanden nach dem Rot hin und einer Verstärkung der Selektivität der Absorption bestehen. Das in alkoholischer Lösung reine Violett des Farbstoffes 1—4.S.CH<sub>3</sub> sowie seine Ausfärbung auf der Faser stehen in bester Übereinstimmung mit den aufgenommenen Spektrogrammen.

Die logarithmische Extinktionskurve des Farbstoffes 1—5.SH in Fig. 3 zeigt nach ziemlich steilem Anstieg ein Maximum bei etwa 4800 Å. E.

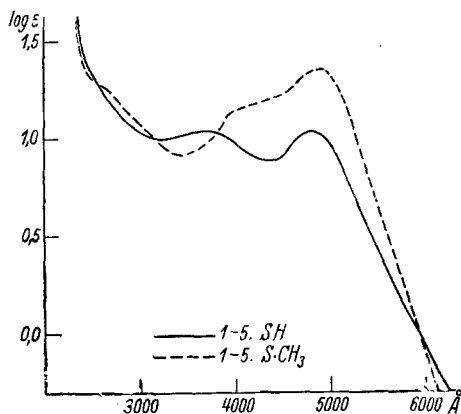


Fig. 3.

Ord. 1·04) sowie ein weniger scharf ausgeprägtes Minimum im Violett bei 4350 Å. E., weiterhin ein sehr wenig ausgeprägtes Maximum bei etwa 3700 Å. E. und ein ebensolches Minimum bei 3200 Å. E. Die erwartete Verschiebung nach den längeren Wellen bei dem aus dem Rot aufsteigenden Ast der Kurve des Farbstoffes 1—5.S.CH<sub>3</sub> ist zwar hier weniger groß als

bei den vorstehend behandelten Kurvenpaaren, erreicht aber immerhin eine mittlere Breite von 200 Å. E. Die spektrale Lage des Maximums im Grün ist zwar von der des Farbstoffes 1—5.SH wenig verschieden — es liegt bei 4930 Å. E. (Ord. 1·36) —, doch ist die Vertiefung dieses Maximums gegenüber dem des nichtmethylierten Farbstoffes recht bedeutend. Der Abfall der Kurve des Farbstoffes 1—5.S.CH<sub>3</sub> gegen das Violett ist flach und bedingt, ähnlich wie in Fig. 1, eine starke Überhöhung der Kurve des methylierten Farbstoffes über die des nichtmethylierten im Bereiche von 3800 Å. E. bis 4930 Å. E., also über das ganze Violett und Blau. Ein Minimum im Violett fehlt bei der Kurve des Farbstoffes 1—5.S.CH<sub>3</sub> völlig. In Analogie zu den Extinktionsverhältnissen bei Farbstoff 1—3.S.CH<sub>3</sub> ist demnach zu erwarten, daß der stärkeren Absorption im Blau-Violett eine Gelbkomponente der Nuance entspricht. In der Tat ist der Farb-

stoff 1—5 . S . CH<sub>3</sub> in Lösung und Ausfärbung wohl dunkler als Farbstoff 1—5 . SH, zeigt aber gegen diesen eine weitaus stärkere Braunstichigkeit.

Aus Fig. 4 kann entnommen werden, daß der logarithmische Extinktionsverlauf bei allen drei aus Merkaptonaphtholen darge-

wesentlichen ein recht ähnlicher ist, wie er auch nach der Farbe der alkoholischen Lösungen und derjenigen auf der Faser zu erwarten stand. Ebenso zeigen die Kurven 1—3 . S . CH<sub>3</sub> und 1—5 . S . CH<sub>3</sub> in Fig. 5 nicht zu verkennende Ähnlichkeit in der Lage der Maxima und Minima, besonders aber in dem

flachen Abfall gegen Violett und durch die damit im Zusammenhang stehende größere Absorption im Bereich des Blau-Violetts. Besonders augenfällig ist der Unterschied beider gegen das dritte Isomere

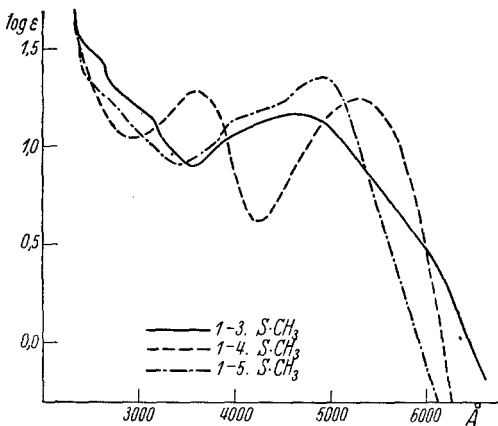


Fig. 5.

kann hinsichtlich der besprochenen Farbstoffe des  $\alpha$ -Naphthols festgestellt werden, daß die bei der Methylierung am Schwefel in den Farbstoffen der 1-Oxynaphthalinmerkaptane erwartete Bathochromie in allen Fällen nicht nur durch subjektive Be-

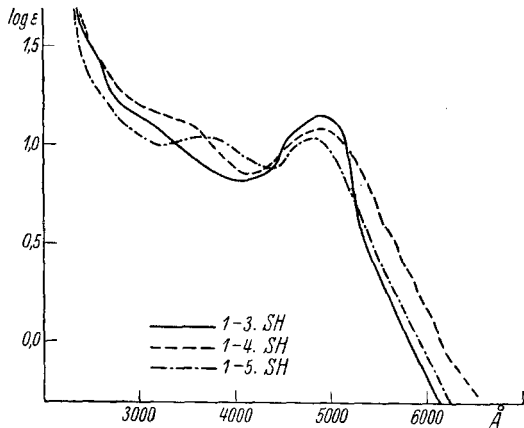


Fig. 4.

1—4 . S . CH<sub>3</sub>, dessen Extinktionskurve, wie schon früher erwähnt und beschrieben, einen überaus abweichenden Verlauf zeigt. In Übereinstimmung damit stehen die braunen Nuancen der Farbstoffe 1—3 . S . CH<sub>3</sub> und 1—5 . S . CH<sub>3</sub> in scharfem Gegensatz zu der violetten des Farbstoffes 1—4 . S . CH<sub>3</sub>.

Zusammenfassend

trachtung der Farbe der verdünnten Lösungen und derjenigen der Ausfärbungen, sondern auch aus dem Verlauf der logarithmischen Extinktionskurven quantitativ nachgewiesen werden konnte, wobei allerdings aus dem 1-Oxy-3-methylmerkaptonaphthalin und dem 1-Oxy-5-methylmerkaptonaphthalin braune Farbstoffe resultierten, während die erwartete violette Farbe nur im Falle des 4'-Nitrobenzol-1',2-azo-1-oxy-4-methylmerkaptonaphthalins, also dort, wo die Substituenten der Naphtholkomponente in Parastellung zueinander stehen, erzielt wurde. Es ist damit gezeigt, daß mit den ungleichartigen Farbveränderungen, die bei den vorliegenden drei strukturisomeren Farbstoffen bei völlig gleichartiger Substitution auftreten, das spektrale Verhalten vollkommen übereinstimmt, wobei in diesem speziellen Falle nur die Parastellung, wie bereits erwähnt, reine Bathochromie zeigt.

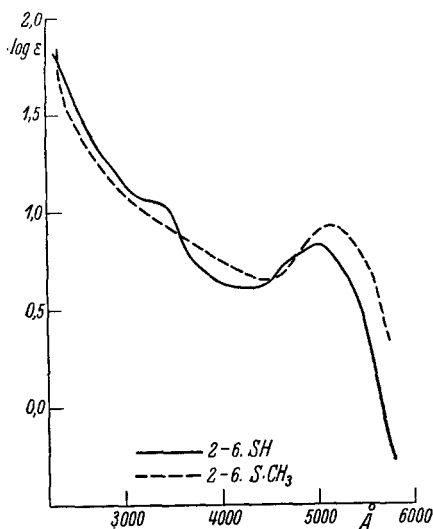


Fig 6.

Fig. 6 zeigt, daß im sichtbaren Teil des Spektrums die Extinktionskurve des Farbstoffes 2—6 . S . CH<sub>3</sub> zu jener des Farbstoffes 2—6 . SH nahezu parallel liegt, wobei die durch die Methylierung bedingte Verschiebung gegen Rot etwa 200 Å. E. beträgt. Das Maximum der Extinktion des Farbstoffes 2—6 . SH liegt im sichtbaren Teil des Spektrums bei 5000 Å. E.; jenes des methylierten Farbstoffes bei 5150 Å. E. Die neben der deutlich sichtbaren Überhöhung der Extinktionskurve des methylierten Farbstoffes über jene des nicht methylierten auftretende Parallelverschiebung stellt einen typischen Fall reiner Bathochromie dar; der methylierte Farbstoff ist tatsächlich in der Ausfärbung bläustichiger.

Fig. 7 zeigt die Extinktionsverhältnisse der Farbstoffe 2—7 . SH und 2—7 . S . CH<sub>3</sub>. Hierbei fällt insbesondere auf, daß die Extinktionskurve des methylierten Farbstoffes im sichtbaren Spektrum bedeutend höher liegt als jene des Merkaptofarbstoffes. Bei

Im folgenden werden in analoger Reihenfolge wie bei der Besprechung der spektralen Eigenschaften der vom  $\alpha$ -Naphthol sich ableitenden Farbstoffe jene der entsprechenden Derivate des  $\beta$ -Naphthols erörtert.



annähernd gleicher Lage der Maxima (4850 Å. E.) liegt jenes vom Farbstoff 2—7. SH bei dem Ordinatenwert 0.89 gegenüber dem Ordinatenwert 1.29 des Farbstoffes 2—7. S. CH<sub>3</sub>. Die Ergebnisse der Ausfärbeprobe stehen auch in diesem Falle mit der auf Grund der spektrophographischen Untersuchung neben einer nur unerheblichen Farbvertiefung zu erwartenden ausgesprochenen Erhöhung der Intensität des am Schwefel substituierten Merkaptofarbstoffes gegenüber dem nicht substituierten in bester Übereinstimmung.

Die Farbstoffe 2—8. SH und 2—8. S. CH<sub>3</sub> zeigen in dem Verlauf ihrer logarithmischen Extinktionskurven (Fig. 8), wie

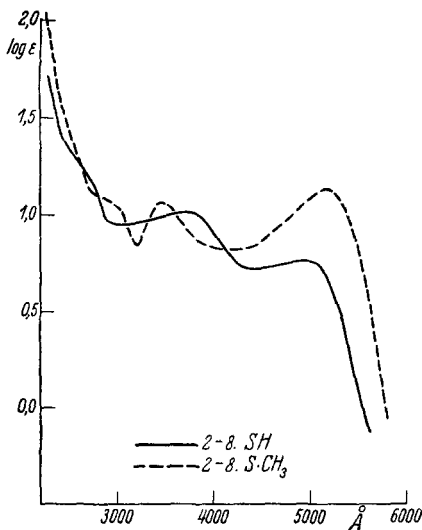


Fig. 8.

bereits früher erwähnt, Abweichungen von den bisher besprochenen Farbstoffen der  $\beta$ -Naphtholreihe. Nach steilem Anstieg aus dem roten Spektralgebiete erreicht die Kurve des Farbstoffes 2—8. SH ein bei der Wellenlänge 5050 Å. E. liegendes Maximum mit sehr flachem Abfall gegen Blau, welcher bis 4400 Å. E. einem Minimum zustrebt. Der weitere Verlauf der Kurve weist ein bereits im Ultraviolett liegendes zweites Maximum (3800 Å. E.) auf. Nach abermaligem flachen Abfall gegen ein Minimum bei etwa 3000 Å. E. steigt die Kurve in einem für alle besprochenen Farbstoffe charakteristischen und ähnlichen Ausmaß an. Die logarithmische Extinktionskurve des Farbstoffes 2—8. S. CH<sub>3</sub> zeigt ebenfalls zwei Maxima und zwei Minima, wobei aber bemerkenswerter Weise nur das im sichtbaren Gebiet liegende Maximum (5200 Å. E.) eine Ver-

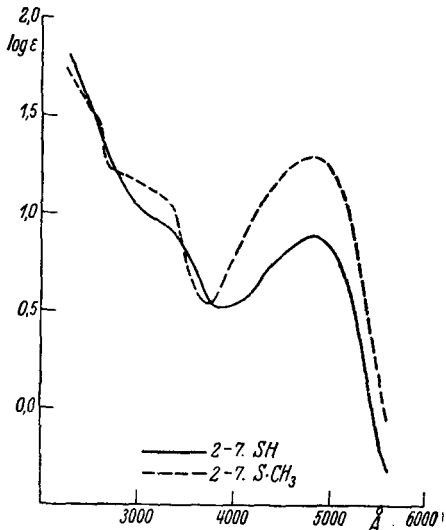


Fig. 7.

weitere Verlauf der Kurve weist ein bereits im Ultraviolett liegendes zweites Maximum (3800 Å. E.) auf. Nach abermaligem flachen Abfall gegen ein Minimum bei etwa 3000 Å. E. steigt die Kurve in einem für alle besprochenen Farbstoffe charakteristischen und ähnlichen Ausmaß an. Die logarithmische

schiebung gegen Rot aufweist, während das im Ultraviolett liegende Maximum (3450 Å. E.) um etwa 350 Å. E. gegen das kurzwellige Licht verschoben erscheint. Das erste Minimum der Kurve bei 4150 Å. E. ist nicht sehr ausgeprägt, wodurch im sichtbaren Bereich eine Überhöhung des ganzen Kurvenverlaufes gegenüber dem Farbstoff 2—8·SH zutage tritt. Für die Maxima des sichtbaren Wellenbereiches (Ordinatenwerte 0·76 und 1·12) beträgt diese Überhöhung 0·36. Das zweite Minimum bei 3200 Å. E. ist mitbestimmend für den im allgemeinen ausgeprägteren Verlauf der Extinktionskurve des Farbstoffes 2—8·S·CH<sub>3</sub>, welche zweifellos eine gewisse Analogie zum Extinktionsverlauf des Farbstoffes

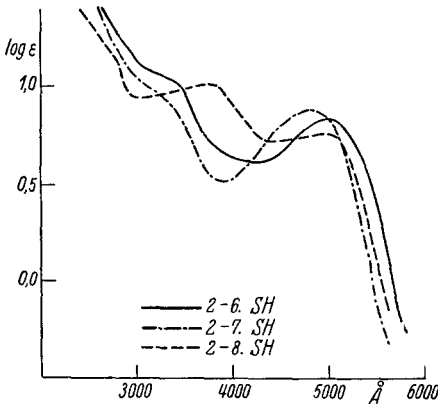


Fig. 9.

1—4·S·CH<sub>3</sub> (vgl. Fig. 2) zeigt. Die im sichtbaren Gebiet deutlich erkennbare Bathochromie bedingt infolge der im Blau liegenden Überhöhung keine so prägnante Farbveränderung im Sinne der Blaustichigkeit wie etwa bei Farbstoff 2—6·S·CH<sub>3</sub>. Den komplizierteren Extinktionsverhältnissen entsprechend, läßt die Ausfärbung des Farbstoffes 2—8·S·CH<sub>3</sub> ein weniger reines bräunliches

Violett gegenüber dem klareren Rot der Ausfärbung des nicht-methylierten Merkaptofarbstoffes erkennen.

Fig. 9 bringt den Vergleich der Extinktionskurven der Merkaptofarbstoffe der  $\beta$ -Naphtholreihe. Die Kurven der Farbstoffe 2—6·SH und 2—7·SH zeigen überaus ähnlichen Verlauf, wobei die Kurve des Farbstoffes 2—6·SH durch ihre Parallelverschiebung gegen Rot Bathochromie zum Ausdruck bringt. Im Einklang hiemit steht die starke Gelbstichigkeit der Ausfärbung und der alkoholischen Lösung des Farbstoffes 2—7·SH gegenüber dem Rot des Farbstoffes 2—6·SH. Das beobachtete blaustichigere Rot eines Ausfärbemusters des Farbstoffes 2—8·SH dürfte auf das Minimum dieser Extinktionskurve im Blau-Violett zurückzuführen sein. Der abweichende Verlauf der letzterwähnten Kurve macht sich besonders im langwelligen Ultraviolett geltend. Die Übereinstimmung des Ausfärbemusters mit den Extinktionsverhältnissen ist hier weniger vollkommen als in allen anderen Fällen.

Fig. 10 zeigt einen ziemlich ähnlichen Verlauf der Extinktionskurven der Farbstoffe 2—6.S.CH<sub>3</sub> und 2—8.S.CH<sub>3</sub> im sichtbaren Bereich. Der parallele Verlauf der Kurven — beginnend von den Maxima im Grün bis zum kurzwelligen Violett — läßt eine wesentliche Verschiedenheit der Farbnuance kaum erwarten. In bester Übereinstimmung damit stehen die mit den beiden Farbstoffen angefärbten Stoffmuster. Dagegen zeigt Farbstoff 2—7.S.CH<sub>3</sub> eine starke Auslöschung von Grün bis Violett, wobei der ziemlich steile Abfall der Extinktionskurve gegen das Ultraviolett noch einen Rest des sichtbaren Violetts dem Auge erkennbar machen dürfte. Der Steilabfall der Kurve im gelben Spektralbereich ließe ein gelbstichiges Rot erwarten. Der oben geschilderte Verlauf der Extinktionskurve im Violett erweckt jedoch in Übereinstimmung mit dem Ausfärbemuster den Eindruck eines fast rein roten Farbtönen.

Nach all dem Erwähnten kann hinsichtlich der Farbstoffe des  $\beta$ -Naphthols ebenfalls in Übereinstimmung mit dem Farbeindruck der alkoholischen Lösungen und der Ausfärbemuster eine bathochrome Wirkung der

Methylierung am Schwefel durch den Verlauf der logarithmischen Extinktionskurven als exakt erwiesen gelten. Bei den Farbstoffen 2—8.SH und 2—6.SH führt die Substitution am Schwefel demgemäß zu violetten Farbtönen, während das gelbstichige Rot des Farbstoffes 2—7.SH nur bis zu einem reinen Rot vertieft wird.

Bei einem allgemeinen Vergleich der Extinktionskurven ergibt sich eine bemerkenswerte Bathochromie der Farbstoffe der  $\alpha$ -Naphtholreihe gegenüber jenen der  $\beta$ -Naphtholreihe, die von vornherein nicht vermutet werden konnte. Sowohl die Merkapto- als auch die Methylmerkaptofarbstoffe der  $\alpha$ -Reihe zeigen gegenüber den Isomeren der  $\beta$ -Reihe starke Verschiebung der Absorptionsbanden gegen Rot und höhere Extinktion. Ferner ergibt sich, daß gegenüber den in  $\beta$ -Stellung durch S-haltige Gruppen substituierten Farbstoffen jene in ihren Extinktionskurven einen komplizierteren Verlauf zeigen, welche die SH- bzw. S.CH<sub>3</sub>-Gruppe in

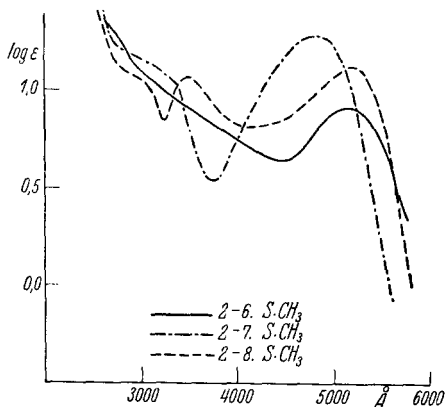


Fig. 10.

einer  $\alpha$ -Stellung des Naphthalinkernes enthalten, unabhängig davon, ob die naphtholische Hydroxylgruppe in  $\alpha$ - oder  $\beta$ -Stellung steht.

Abschließend kann demnach festgestellt werden, daß auf die Farbe der hier besprochenen Verbindungen sowohl die Stellung der naphtholischen Hydroxylgruppe (in 1 oder 2) als auch die Stellung der Merkapto- bzw. Methylmerkaptogruppen von größter und individuellster Bedeutung ist. Damit besteht eine breite Variationsmöglichkeit für die zu erzielende Farbnuance innerhalb der in vorliegender Arbeit spektrographisch untersuchten Eisfarbstoffe, bei deren Darstellung Monomerkapto- bzw. Methylmerkaptonaphthole mit diazotiertem *p*-Nitranilin gekuppelt wurden.