

Untersuchungen über Azofarbstoffe I

Von

ALEXANDER ROLLETT, NIKOLAUS KUNZELMANN

und

MAGDA BALOG

Aus dem Chemischen Institut der Universität in Graz

(Eingegangen am 14. 5. 1935. Vorgelegt in der Sitzung am 16. 5. 1935)

Der Einfluß der Substituenten auf die Farbe organischer Körper läßt sich auf verschiedene Ursachen zurückführen, die dabei auftretenden Erscheinungen sind noch recht wenig geklärt. Die batho- bzw. hypsochrome Wirkung gewisser Gruppen bleibt nicht ohne Ausnahme, ebenso ist die oft sprunghafte Farbvertiefung durch neu eingeführte Gruppen fast immer ohne ausreichende Begründung geblieben, was in den meisten Fällen darauf zurückzuführen ist, daß einerseits die Vergleiche sich meist auf einige wenige Objekte beschränken, ohne daß die einfachen Grundkörper dabei Berücksichtigung fanden, andererseits der gegenseitige Einfluß der Substituenten untereinander nicht berücksichtigt wurde.

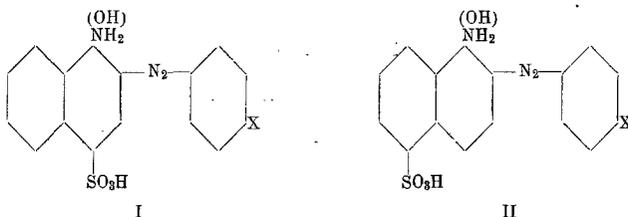
Um dieser letzten Frage, ob und wie weit ein gegenseitiger Einfluß von Substituenten untereinander stattfindet, näherzutreten, haben wir an einzelnen Azofarbstoffen systematische Änderungen durchgeführt und die erhaltenen Substanzen sowohl untereinander als auch mit den entsprechenden Grundkörpern zum Vergleich gebracht. Die Versuche sollen sich zunächst auf die Sammlung genügenden Vergleichsmaterials bei entsprechenden Stellungen und Substituenten sowie auf statistische Beobachtungen beschränken, ohne wenigstens vorerst auf die diversen zum Teil inmitten der Diskussion stehenden Theorien einzugehen.

Da die einfachen Azokörper der Benzolreihe im allgemeinen nur gelbe bis braungelbe Färbungen aufweisen, die sich zur direkten Abmusterung wenig eignen, gingen wir von Naphthylamin bzw. Naphtholsulfonsäuren aus, die mit Anilin und verschiedenen, zunächst in Parastellung substituierten Aminen zur Kupplung gebracht wurden. Der Vergleich der erhaltenen Farbstoffe untereinander erfolgte durch Abmusterung der entsprechenden Anfärbungen¹. In zweifelhaften

¹ Diese Art des Vergleiches läßt sich unseres Dafürhaltens in diesen Fällen rechtfertigen, da bei der Aufnahme durch die Faser keine Farbände-

Fällen wurden die durch ein Taschenspektroskop (REICHERT) beobachteten Absorptionsspektren zur Hilfe herangezogen.

Den Grundkörper der ersten Reihe stellt der aus diazotiertem Anilin durch Kupplung mit 1-Naphthylamin-4-sulfonsäure erhaltene Farbstoff (Formel I, $X = H$) vor, der noch gelb gefärbt erscheint.



An Stelle des paraständigen Wasserstoffes im Anilin wurden der Reihe nach die Substituenten $-\text{CH}_3$, $-\text{NH}_2$, $-\text{OH}$, $-\text{SO}_3\text{H}$, $-\text{NO}_2$, $-\text{COOH}$, $-\text{NH}\cdot\text{COCH}_3$, $-\text{NH}\cdot\text{CO}\cdot\text{C}_6\text{H}_5$, $-\text{OCH}_3$ und Cl eingeführt, bzw. die entsprechend substituierten Amine zur Darstellung der Farbstoffe verwendet.

Bei Vergleich der Anfärbungen ergibt sich, daß die Substituenten $-\text{CH}_3$, $-\text{NH}_2$, $-\text{OH}$ und Cl den Farbton des Grundkörpers nur wenig ändern (die Methyl- und noch deutlicher die Methoxylgruppe hellen etwas auf), während die Amino- und Oxygruppe eine schwache Vertiefung auslösen, wie es aus ihren Eigenschaften als Auxochrome zu erwarten ist.

Ein starkes Herausfallen aus diesen Reihen zeigen die Farbstoffe, die in Parastellung die Nitro-, Azetylamino- und Benzoylamino-Gruppe tragen, hingegen nimmt die Karboxylverbindung eine Mittelstellung ein.

Die Farbe der Körper reicht von Orange bis blautichig Rot, während der Grundkörper als solcher oder mit den wenig wirksamen Gruppen substituiert gelbe bis braungelbe Farbtöne aufweist.

Die gleichen Beobachtungen ergeben sich, wenn an Stelle der Naphthionsäure die ihr isomere LAURENTSCHE Säure (1-Naphthylamin-5-sulfonsäure) (Formel II) Verwendung findet, doch ist hier in den meisten Fällen die Verschiebung noch deutlicher ausgeprägt und auch die Karboxylgruppe zeigt bereits starke sprunghafte Farbvertiefung. Auch die Sulfogruppe, die im ersten Fall fast wirkungslos bleibt, erweist sich bei dieser Säure schwach bathochrom.

rungen auftreten, was auch deshalb nicht zu erwarten ist, da die Indikatoreigenschaften, die fast allen diesen Kombinationen zukommen, erst in Ph-Gebieten auftreten, die außerhalb der sauren und basischen Eigenschaften der Wolle liegen.

Aus diesen Beobachtungen ergibt sich die Vermutung, daß nicht nur die Beeinflussung der betreffenden Gruppen durch die aromatischen Kerne, sondern auch eine solche unter den Substituenten selbst bei entsprechender gegenseitiger Stellung für die sprunghafte Farbvertiefung verantwortlich zu machen ist. Unter diesen Voraussetzungen müssen die beobachteten Erscheinungen bei Austausch der Substituenten in entsprechender Reihenfolge auftreten.

Wir haben deshalb die Aminogruppe im Naphthalinreste durch Hydroxyl ersetzt, bzw. an Stelle der Naphthylaminsulfosäuren die betreffenden Naphtholkörper zur Darstellung der Farbstoffe verwendet. In Parastellung zur Azogruppe (X) wurden in der Diazokomponente wieder dieselben Substituenten wie früher bei den Naphthylaminderivaten eingeführt.

Diese Körper zeigen im allgemeinen wesentlich lebhaftere und reinere Farben als die Aminoderivate, was sich besonders auch beim Abmustern zu erkennen gibt.

Als Grundkörper für die Vergleiche wurden wieder die im Benzolreste unsubstituierten Stoffe ($X = H$) angenommen. Schwache Vertiefung gegenüber diesen ergeben die Substituenten $-\text{NO}_2$, $-\text{CH}_3$, $-\text{OH}$, $-\text{OCH}_3$, mittelstarke bis starke $-\text{COOH}$, $-\text{NH} \cdot \text{COCH}_3$, $-\text{NHCO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$, Cl, sehr stark wird die Farbvertiefung bei dem Ersatz des paraständigen Wasserstoffes durch die Aminogruppe erkennbar.

Wie erwartet, treten die Farbveränderungen in dieser Reihe in anderen Kombinationen auf. Die bei den Naphthylaminen so stark wirkende Nitrogruppe bleibt bei den Naphtholen praktisch wirkungslos, hingegen löst die Aminogruppe in Parastellung die stärkste Vertiefung aus. *p*-Anisidin als Diazokomponente, welches, mit den Naphthylaminsulfonsäuren gekuppelt, Aufhellung bewirkt, gibt mit den analogen Naphtholderivaten schwache bis mittelstarke Farbvertiefung.

Es erweist sich somit die Annahme eines oft sehr starken gegenseitigen Einflusses der Substituenten untereinander und dadurch auf die Farbe des Körpers bei den gegebenen Stellungen als richtig.

Eine weitere Anzahl von Kupplungsprodukten der gleichen Naphthalinderivate mit verschiedenen Komponenten, u. a. auch aus der Diphenyl- und der Diphenylaminreihe, weist entsprechende Erscheinungen auf.

Die Sulfogruppe im Naphthalinreste beeinflußt, soweit sich bis jetzt erkennen läßt, die Körper in der Weise, daß bei den Naphthylaminen die 1, 5-, bei den Naphtholen die 1, 4-Derivate stärkere Farbvertiefungen aufweisen. Es dürfte dies auf Schwächung der basischen

Eigenschaften der Aminogruppe und auf Verstärkung der sauren des Hydroxyls durch den paraständigen Sulforest zurückzuführen sein.

Nach den vorstehenden Beobachtungen wäre zu erwarten, daß Körper vom Typus der 1, 8-Amidonaphthol-3, 6-disulfonsäure (H-Säure), die sowohl die Hydroxyl- als auch die Aminogruppe enthalten und die je nach saurer oder alkalischer Kupplung verschiedene Produkte ergeben, die oben beobachteten Erscheinungen besonders deutlich aufweisen. Die Vergleiche konnten jedoch diese Annahme nicht bestätigen. Es zeigt sich², daß die Produkte der sauren und alkalischen Kupplung selbst mit jenen Substituenten, die sich in den ersten Versuchsreihen als besonders wirksam erwiesen hatten, nur relativ geringe Farbunterschiede besitzen. Selbst das gegen die Aminogruppe so wirksame *p*-Nitranilin als Diazokomponente läßt nur sehr geringe Abweichung der sauren gegenüber der alkalischen Kupplung erkennen.

Der gegenseitige Einfluß der Amino- und der Hydroxylgruppe in peri-Stellung im Naphthalinreste ist demnach bereits so stark, daß bei einseitiger Kupplung der Ort ihres Eintrittes nur geringe Farbänderungen auszulösen imstande ist. Erst bei unsymmetrischen Diazokörpern aus H-Säure treten diese Änderungen etwas stärker in Erscheinung.

Im Gegensatz hiezu ergeben die Amino-, Azetylamino- und am stärksten die Nitrogruppe, in Parastellung zur Azogruppe in den Benzolrest eingeführt, gegen den unsubstituierten Grundkörper wesentliche Farbvertiefung. Azetyliert man dagegen die Aminogruppe der H-Säure, so tritt bei Kupplung mit *p*-Nitranilin Farberhöhung ein. Entsprechende Beobachtungen lassen sich auch bei der 1, 8-Dioxynaphthalin-3, 6-disulfonsäure (Chromotropsäure) anstellen. Nitrosubstitution gibt hier gegen den Grundkörper Aufhellung, hingegen löst die Aminogruppe eine starke Verschiebung von blautichig Rot nach Blau aus. Die gleiche Vertiefung, wenn auch wesentlich schwächer, zeigt auch die entsprechende Azetylamino-Verbindung.

Wie schon eingangs erwähnt, soll vorläufig auf theoretische Erwägungen und Erklärungsversuche nicht eingegangen werden, da die angeführten Beobachtungen, wie weitere in Gang befindliche Untersuchungen zeigen, eine Verallgemeinerung derzeit noch nicht zulassen, sondern zum Teil auf die angeführten Stellungen beschränkt sind.

² Nach Versuchen von RUDOLF BIRKNER und ERWIN KORNELSON.