

Untersuchungen über Azofarbstoffe II

Von

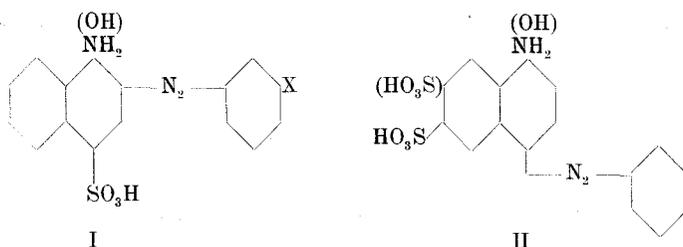
A. ROLLETT, R. BIRKNER und K. R. POSSELT

Aus dem Chemischen Institut der Universität Graz

(Eingegangen am 29. 9. 1936. Vorgelegt in der Sitzung am 15. 10. 1936)

In der ersten Arbeit¹ wurden die Azofarbstoffe aus 1, 4 und 1, 5 Naphthylamin bzw. Naphtholsulfonsäuren mit parasubstituierten Aminen als Diazokomponente verglichen, wobei bei Zusammentreffen gewisser Substituenten regelmäßig Farbvertiefung aufgefunden werden konnte. Wir haben diese Vergleiche fortgesetzt und auch auf andere Kombinationen erweitert.

Als erste dieser Abänderungen wurde für die Diazokomponente (D Formel 1) an Stelle der parasubstituierten Körper solche mit Metastellung angewendet; insbesondere wurden jene, die sich nach den ersten Untersuchungen als besonders typisch erwiesen hatten, wie $-\text{NH}_2$, $-\text{NHCOCH}_3$, $-\text{SO}_3\text{H}$, $-\text{NO}_2$, in Betracht gezogen. Es kamen demnach m-Amidoacetanilid (nach Kupplung verseift gleichzeitig an Stelle von Metaphenylendiamin), Metanilsäure, Metanitranilin, und als doppelt substituierte Komponente m Nitro-p-Toluidin zur Verwendung.



Bei dem Vergleiche der Lösungen und der Anfärbungen zeigt es sich, daß die Substituenten in Metastellung bei weitem nicht die Wirkung solcher in Parastellung aufzuweisen vermögen, da sich gegen den in der Diazokomponente unsubstituierten Grundkörper ($\text{X}=\text{H}$) im allgemeinen nur ganz geringe Veränderungen ergeben. Selbst die gegen die Aminogruppe der

¹ Mh. Chem. 66 (1935) 193; bzw. S.-B. Akad. Wiss. Wien (IIb) 144 (1935) 325.

Naphthylaminsulfonsäuren bei Parastellung so wirksame Nitrogruppe gibt bei dieser Zusammenstellung eine nur ganz schwache Vertiefung. Nur die Kupplungsprodukte mit m-Nitro-p-toluidin zeigen sowohl gegen jene aus m-Nitranilin als auch aus p-Toluidin eine Vertiefung, die jedoch weit gegen die der parasitändigen Acetylamine- oder gar Nitrogruppe zurückbleibt.

Des weiteren wurden auch orthosubstituierte Amine, soweit solche als Diazokörper in Betracht kamen, in den Bereich der Untersuchungen gezogen und mit den gleichen Naphthol- bzw. Naphthylaminsulfonsäuren zur Kupplung gebracht. Wie nach den bisherigen Erfahrungen zu erwarten war, gleichen die hiebei auftretenden Erscheinungen mit geringen graduellen Unterschieden im allgemeinen jenen, welche schon bei den parasubstituierten Aminen beobachtet werden konnten. So gibt bei den Naphthylaminderivaten die Nitrogruppe — in diesem Falle auch noch Chlor — die relativ stärkste, Methyl die schwächste Verschiebung, hingegen nehmen Carboxyl und Methoxyl eine Mittelstellung ein.

Weitere Vergleichsproben wurden durch Veränderungen in der Hydroxyl- bzw. der Aminogruppe des Naphthalinkernes durch alkylieren und acylieren erzielt. Durch Ersatz beider Wasserstoffatome der Aminogruppe in der Naphthionsäure nach Kupplung mit Benzoldiazoniumlösung wird der Farbton des Grundkörpers vertieft. Führt man jedoch eine oder zwei Methylgruppen in den entsprechenden mit p-Nitranilin hergestellten Körper ein, so sind die neuen Substanzen wesentlich heller als das Ausgangsmaterial². Zu entsprechenden Ergebnissen führt auch die Einführung eines Acetylrestes in die Aminogruppe.

Methylierung der phenolischen Hydroxylgruppe in den Farbstoffen aus 1,4 und 1,5 Naphtholsulfonsäuren gibt im allgemeinen nur geringe Veränderungen. Tritt aber als Diazokomponente p-Amidoacetanilid auf, so wird durch Methylierung die Farbe verstärkt, durch Acetylierung hingegen aufgehellt.

Bei allen diesen Körpern steht die Azogruppe in Orthostellung zur Hydroxyl- bzw. Aminogruppe des Naphthalinkernes, da der Sulfonsäurerest in 5 trotz freier Parastellung zum Auxo-

² Eine Ausnahme zeigt hier die 1,5-Säure, die eine Verstärkung ergibt. Solche Sondererscheinungen (z. B. Schwinden der Farbe) wurden bei diesem Körper auch in einigen anderen Fällen beobachtet und dürften durch weitere spektrographische Untersuchungen aufgehellt werden.

chrom die Kupplung nach 2 dirigiert. Zur Untersuchung der Paraoxy- respektive Amidoazofarbstoffe, von denen besonders erstere wegen ihrer geringen Alkaliechtheit keine färberische Bedeutung besitzen, kamen somit nur die 1,6 und 1,7 Abkömmlinge in Frage, da die 1,8 Verbindung wegen der leichten Bildung innerer Salze für Vergleichszwecks nicht geeignet erschien. Die hergestellten Kombinationen werden durch Formel II veranschaulicht.

Obwohl der im Benzolring nicht weiter substituierte Grundkörper selbst verhältnismäßig dunkel erscheint, wirkt Substitution in Parastellung meist nicht so stark ein als in den früher behandelten orthopara Kombinationen.

Ähnliches gilt auch für Substituenten in m- und o-Stellung zur Azogruppe im Benzolring. So zeigen sich bei der 1,6 und 1,7 Naphthylaminsulfonsäure nur geringe Veränderungen, bzw. schwache Vertiefungen bei den Kupplungsprodukten mit o-Toluidin, m-Nitroanilin, p-Anisidin, Metanil- und Sulfanilsäure. Mittelstarke bis starke ergeben sich durch Einführung der Methylgruppe in Para- und der Nitro- oder Carboxylgruppe in Ortho- oder Parastellung.

Im allgemeinen ist die Wirkung bei der 1,7 Säure stärker als bei 1,6.

Die entsprechenden Naphtholderivate (1,6 und 1,7) wurden mit den gleichen Diazoniumkörpern gekuppelt.

Hier rufen die Metanil- und Sulfanilsäure (bei 1,6 auch m-Nitranilin) eine geringe Aufhellung hervor, hingegen p-Amidobenzoessäure für beide Stellungsisomeren nur eine unbedeutliche Farbverschiebung gegen Rot verursacht.

In das Gebiet der mittelstarken Vertiefung fallen die mit o- und p-Nitroanilin, Anthranilsäure und p-Anisidin hergestellten Farbstoffe. Diese Erscheinung ist auch an den aus p-Toluidin mit 1,6 Naphtholsulfonsäure und aus o-Anisidin und der 1,7 Verbindung gewonnenen Körpern zu erkennen.

Stark vertiefend wirkt o-Toluidin, mit 1,7 Säure auch p-Toluidin, sowie für das 1,6 Derivat o-Anisidin.

Der Vergleich der Farbstoffe mit den selben Gruppen jedoch in verschiedener Stellung zueinander zeigt, daß in Para- und Orthostellung wirksame Gruppen in Metaposition einge-

führt nur geringe Veränderungen hervorrufen, hingegen solche, die unter den erwähnten Bedingungen keine oder nur unwesentliche Vertiefung oder sogar Aufhellung geben, in Metastellung oft recht wirksam erscheinen können. Die bei den Orthokuppungen beobachteten Erscheinungen lassen sich bei allerdings geringerer Differenzierung auch auf die Parafarbstoffe (Typus II) übertragen.

Nähere Aufklärung über die Art und das Ausmaß der Verschiebungen durch verschiedene Substituenten soll weiteren spektographischen Untersuchungen vorbehalten bleiben.