

Untersuchungen über Azofarbstoffe III

Von

A. ROLLETT

Nach Versuchen von R. BIRKNER, K. R. POSSELT, J. HOCHSTRASSER und J. STERN

Mit 6 Figuren im Text

Aus dem Chemischen Institute der Universität Graz

(Eingegangen am 12. 6. 1937. Vorgelegt in der Sitzung am 17. 6. 1937)

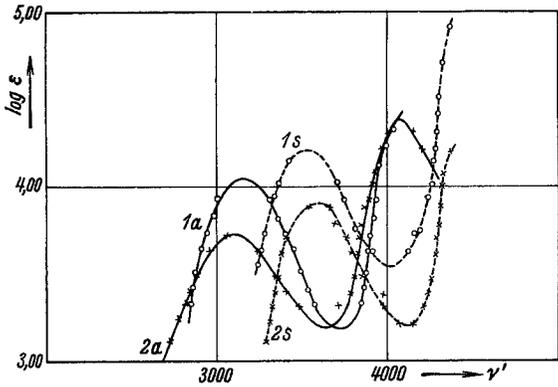
Die unerwartet starke Farbvertiefung, die an Farbstoffen aus verschiedenen Diazokomponenten der Benzolreihe mit Naphthol- beziehungsweise Naphthylaminsulfonsäuren durch gegenseitige Einwirkung verschieden gearteter Substituenten, über die bereits in den ersten beiden Arbeiten¹ berichtet wurde, festgestellt werden konnte, veranlaßte uns, das Verhalten dieser Stoffe auch in saurer und alkalischer Lösung zu überprüfen. Da bei den meisten der dargestellten Körper mehr oder weniger ausgeprägte Indikatoreigenschaften festgestellt werden konnten, vermuteten wir, daß es sich hierbei sowohl in den Lösungen als auch bei den Anfärbungen auf Schafwolle um stabile tiefer gefärbte Umschlagsprodukte handeln könne, wie dies unter anderen bei Methylrot im Vergleiche mit Methylorange der Fall ist.

Wir haben deshalb die in Betracht kommenden Farbstoffe mit Pufferlösungen von bekannten Aciditätsgraden, welche nach KOLTHOFF² hergestellt wurden, auf die Größenordnung der für die Farbänderung maßgeblichen Wasserstoffionenkonzentration geprüft. Für p_H 1–2 fand verdünnte Salzsäure, für p_H 12–14 verdünnte Natronlauge Verwendung. Die zwischenliegenden Werte wurden in Intervallen von je einer Zehnerpotenz bestimmt. Im Gebiete von p_H 3–5 wurden Puffermischungen aus Bernstein säure-Borax verwendet, während sie für p_H 6–8 aus Primär-Sekundär-Phosphat und für p_H 9–11 aus Borsäure-Soda zusammengestellt waren. Zu je 10 cm^3 der betreffenden Mischung kamen jeweils 1 bis 2 Tropfen der zu untersuchenden 1%igen Farbstofflösung.

¹ Mh. Chem. 66 (1935) 193, bzw. S.-B. Akad. Wiss. Wien (IIb) 144 (1935) 325. — Mh. Chem. 68 (1936) 403, bzw. S.-B. Akad. Wiss. Wien (IIb) 145 (1936) 985.

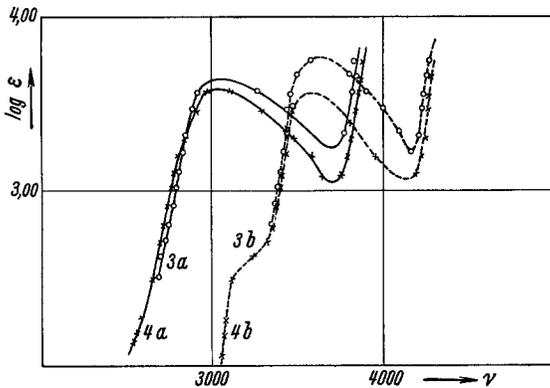
² KOLTHOFF, Farbenindikatoren.

Bereits bei der ersten Versuchsreihe, den Farbstoffen mit Naphthionsäure als Kupplungskomponente, zeigte es sich, daß die Umschlagspunkte (bei Berücksichtigung einzelner größerer Umschlagsintervalle) mit



Kurve	Substanz	Medium	Maxima log ε	ν'
1 a.	1 Naphthylamin-4 sulfonsäure	alkal.	4·212	3530
" 1 b.	"	sauer	4·040	3160
" 2 a.	1 Naphthylamin-5 sulfonsäure	alkal.	3·713	3072
" 2 b.	"	sauer	4·380	4080
" 2 b.	"	sauer	3·836	3598

und *p*-Chloranilin, *m*- und *p*-Aminoazetanilid zur Verwendung. Für die Farbstoffe mit freier Aminogruppe wurden die entsprechenden Azetyl-



Kurve	Substanz	Medium	Maxima log ε	ν
3 a.	1 Naphthylamin-6 sulfonsäure	alkal.	3·650	3070
" 3 b.	"	sauer	3·750	3660
" 4 a.	1 Naphthylamin-7 sulfonsäure	alkal.	3·610	3010
" 4 b.	"	sauer	3·625	3630

wenigen Ausnahmen in einem relativ engem Bereiche, und zwar in diesem Falle zwischen p_H 3 und 5, meist jedoch um 3 lagen. Als Diazokomponenten kamen dabei unter anderen Anilin, *o*-, *m*-, *p*-Nitranilin, *p*-Amidophenol, die *o*-, *m*- und *p*-Verbindungen des Toluidins, Anisidins und der Amidbenzoesäure, weiters *o*- und *p*-Chloranilin, *m*- und *p*-Aminoazetanilid zur Verwendung. Für die Farbstoffe mit freier Aminogruppe wurden die entsprechenden Azetylkörper als Diazokomponente verwendet und erst aus den fertigen Farbstoffen der Essigsäurerest durch Verseifung entfernt.

Bei den Beobachtungen in den Pufferlösungen zeigte es sich bald, daß mit den eingangs dieser Arbeit erwähnten Vermutungen kein rechter Zusammenhang zu finden ist. Die tieferen Farben liegen bei diesen Körpern im sauren Gebiete und umfassen die Farben von Rot bis Violett.

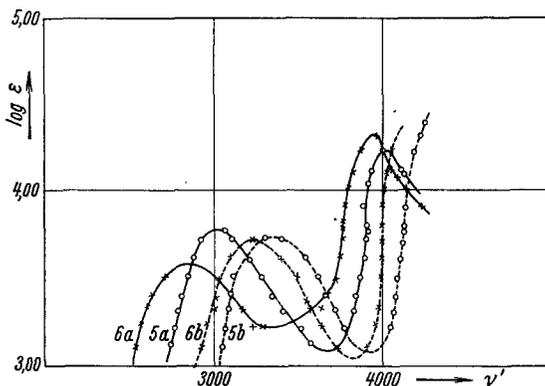
Die tieferen Farben liegen bei diesen Körpern im sauren Gebiete und umfassen die Farben von Rot bis Violett.

Entsprechende Erfahrungen wurden auch bei den 1-Naphthylamin-5-sulfonsäure-Farbstoffen gemacht, wobei jedoch eine geringe Verschiebung der Umschlagsintervalle gegen den Neutralpunkt hin nicht zu verkennen ist.

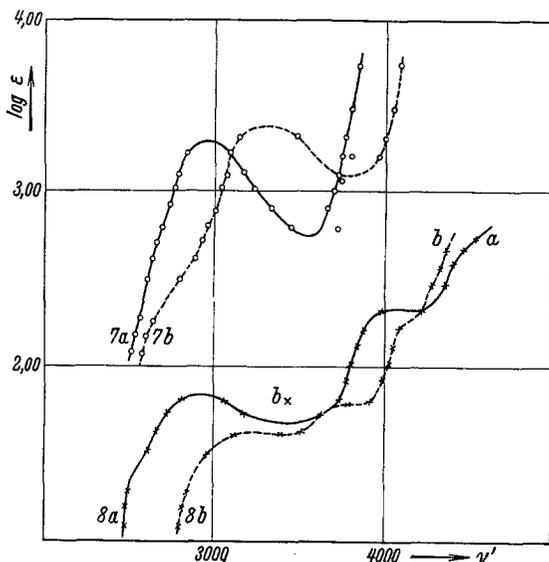
Auch die in Parastellung zur Aminogruppe kupplenden 1,6- und 1,7-Isomeren lassen eine gewisse Regelmäßigkeit in den Umschlägen erkennen, die bei diesen Farbstoffen im Gebiet von p_H 4—5 liegen. In den meisten dieser Fälle ist die Beobachtung durch das Auftreten von Mischfarben sehr erschwert.

Es erwies sich somit, daß bei derartigen Körpern für die Größenordnung des Umschlagspunktes fast nur die Naphthalinkomponente ausschlaggebend ist, während der Benzolteil nur untergeordneten Einfluß ausübt.

Diese Beobachtungen fanden weitere Bestätigung durch Einbeziehung der aus den ent-



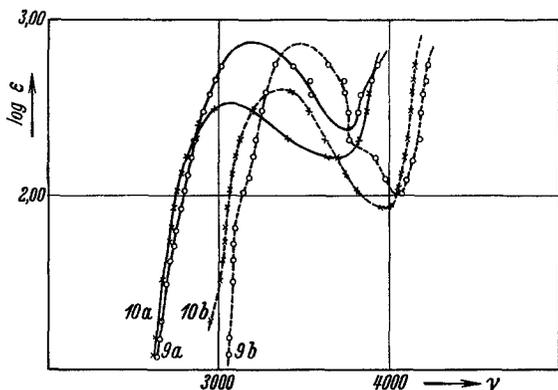
Kurve	Substanz	Medium	Maxima		
			log ε	ν'	
5 a.	1 Naphthol-4 sulfonsäure	alkal.	3·790	3025	
			4·255	4065	
"	5 b.	sauer	3·740	3370	
"	6 a.	1 Naphthol-5 sulfonsäure	alkal.	3·590	2910
			4·285	3960	
"	6 b.	"	sauer	2·720	3248



Kurve	Substanz	Medium	Maxima		
			log ε	ν'	
7 a.	1 Naphthol-6 sulfonsäure	alkal.	3·220	2990	
"	7 b.	sauer	3·400	3320	
"	8 a.	1 Naphthol-7 sulfonsäure	alkal.	1·750	3340
			2·310	4180	
"	8 b.	"	sauer	1·880	2960
			2·310	4070	

sprechenden Naphtholsulfonsäuren hergestellten Farbstoffe in den Bereich der Untersuchungen. Als Diazokomponenten fanden ebenfalls die bereits früher erwähnten Benzolderivate Verwendung.

Grundsätzlich unterscheiden sich die Oxyazofarbstoffe von den Aminokörpern dadurch, daß ihr Umschlag im alkalischen Gebiete liegt, und zwar der Größenordnung nach für die Abkömmlinge der LAURENTSchen Säure (1,4) bei p_H 9—10, für jene der 1-Naphthol-5-sulfonsäure bei 8—9. Die in Parastellung zum Hydroxyl kuppelnden 1,6- und 1,7-Naphtholsulfonsäuren geben



Kurve	Substanz	alkal.	sauer	Maxima $\log \epsilon$	ν'
9 a.	Dimethyl 1 Naphthylamin-4 sulfonsäure	4'000	3'240		
9 b.	"	3'850	3'490		
10 a.	1 Méthoxynaphthalin 4 sulfonsäure	3'425	3'050		
10 b.	"	3'550	3'370		

Umschläge, die um p_H 10 beziehungsweise um 9—10 liegen.

Besonders auffallend ist es, daß eine große Zahl der Oxyazofarbstoffe einen zweiten Umschlag im sauren Gebiete aufweisen³, der in den meisten Fällen allerdings nur schwach, aber doch deutlich

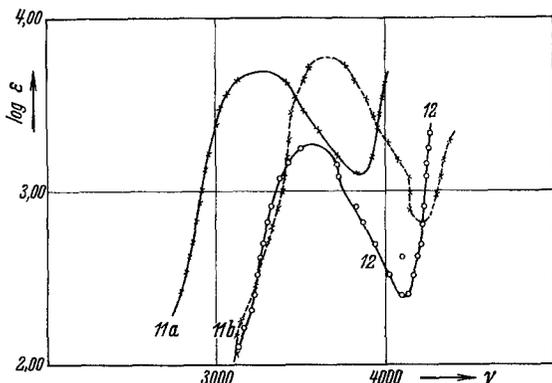
feststellbar ist. Da ein Teil der verwendeten Säuren auf dem Umwege über die Aminoderivate hergestellt ist, vermuteten wir zuerst, daß diese Erscheinung auf geringe Mengen von Amidoazoverbindungen, aus Verunreinigung des Ausgangsmateriales, zurückzuführen sei. In der Folge konnten wir jedoch feststellen, daß auch sorgfältigst gereinigte sowie auch auf anderen Wegen hergestellte Naphtholkörper die gleiche Erscheinung aufwiesen.

Weiterhin erscheint es bemerkenswert, daß bei Verätherung (Methylierung) oder Veresterung (Acetylieren und Benzoylieren) der Hydroxylgruppe des Naphthalinkernes sowohl die Indikator-eigenschaften als auch (mit nur geringen Schwankungen) die Hauptumschlagpunkte im Vergleiche zur unveränderten Substanz

³ Über Beobachtungen an Phenol siehe MOLNARD, C. R. Hebd. & Séances Acad. Sci. 201 (1935) 59—65; Chem. Zbl. 1935, I, 1601; MADELAINE GEX, C. R. Hebd. Séances Acad. Sci. 202, 2145.

erhalten bleiben. Auch in diesen Fällen wurde durch mehrfache Wiederholung der Reaktion und Zwischenreinigung das Vorhandensein unveränderten Farbstoffes so gut wie irgend möglich ausgeschaltet. Der meist viel geringeren Farbstärke der veresterten Farbstoffe entspricht auch ihre schwache Ausfärbung auf tierischer Faser.

Die Abhängigkeit des Umschlagspunktes von der Naphthalin-komponente veranlaßte uns, die U. V. Absorptionsspektren der verwendeten Naphthol- und Naphthylaminsulfonsäuren in saurem und alkalischem Medium zu untersuchen. Die Aufnahmen wurden mit den Apparaten des Inst. für theoretische und physikalische Chemie der Univ. Graz durchgeführt und sprechen wir dem Vorstande Herrn Prof. Dr. R. KREMANN sowie Herrn Doz. Dr. M. PESTEMER für die Bereitstellung der Apparate und die Hilfe mit Rat und Tat unseren besten Dank aus.



Kurve	Substanz	Maxima	
		log ε	ν
11 a.	α Naphthylamin	alkal. 3·760	3250
"	11 b.	saure 3·820	3660
"	α Naphthalin sulfonsäure	alkal. 3·635	3520
		saure 3·700	3560

Die Aufnahmen wurden mit Agfa Chromo-Isolarplatten nach der Methode der Vergleichsspektren ausgeführt. Die zu untersuchenden Verbindungen wurden als 0·001 molare Lösungen in 0·1 normaler Salzsäure beziehungsweise 0·1 normaler Natronlauge verwendet.

Es zeigt sich, daß im sauren Medium eine Verschiebung in das kurzwellige Gebiet eintritt. Von den vier untersuchten Naphthylaminsulfonsäuren zeigen die in 1,6 und 1,7 Stellung die stärkste Verschiebung. Die Differenz der Maxima sauer und alkalisch ergeben in ν für Kurve 1—370, 2—526, 3—580 und für 4—520. Die Intensität der Maxima nehmen mit der Wanderung der Sulfogruppe von Stellung 4 gegen 7 ab und sind mit Ausnahme der Kurve 4 (1,7) im sauren Gebiet größer.

Bei den Naphthol-isomeren ist die Verschiebung der Kurven für saure und alkalische Lösung untereinander ziemlich gleich,

mit Ausnahme der 1,7 Säure, die in jeder Beziehung von den anderen Körpern stark abweicht.

Zu weiterem Vergleiche wurden die Kurven durch Aufnahme des 1-Naphthylaminsulfonsauren Natrium sowie des α -Naphthylamins und der Naphthalinsulfonsäure in saurer und alkalischer Lösung ergänzt.

Das 1,7-Naphthylaminsulfonsaure Natrium gibt in neutraler und alkalischer Lösung identische Kurven (Maxim. $\log \epsilon$ 2'580, $\sqrt{3060}$) dasselbe ist von der Naphthalin α sulfonsäure (sauer und alkalisch) zu beobachten.

α -Naphthylamin zeigt die gleichen Erscheinungen wie seine Sulfonsäuren und ähnelt in seiner Kurvenform am meisten der 1,7 Säure.

Weiters wurden noch die Dimethyl-Naphthionsäure und die 0 methylierte 1,4-Naphtholsulfonsäure in den Kreis der Untersuchungen einbezogen, die in Kurvenform und Lage den unmethylierten Körpern entsprechen und nur eine tiefere Lage der Maxima aufweisen.

In wieweit vorliegende spektrographische Ergebnisse mit den Erscheinungen an den Azofarbstoffen, welche aus diesen Säuren dargestellt sind und die im sichtbaren Teile des Spektrums in saurer Lösung eine scheinbare Farbvertiefung zeigen, in Verbindung zu bringen sind, sollen weitere in Gang befindliche spektrographische Aufnahmen ergeben.

Vorliegende Arbeit wurde zum Teile mit der Unterstützung der Arbeitsgemeinschaft der Hochschullehrer Wien durchgeführt und sprechen wir hierfür unseren wärmsten Dank aus.