

Untersuchungen über Azofarbstoffe. IV

Von

A. ROLLETT und W. BACHER

Aus dem Chemischen Institute der Universität Graz

Mit 6 Figuren im Text

(Eingegangen am 25. 10. 1939. Vorgelegt in der Sitzung am 26. 10. 1939)

Zur Fortsetzung und Ergänzung der letzten Arbeit¹, die sich auf die UV. Aufnahmen der Naphthol- und Naphthylaminsulfonsäuren erstreckte, haben wir nun auch Azofarbstoffe aus den 1,4-Verbindungen sowohl im UV. als auch im sichtbaren Gebiete ($\nu = 1500-4000$) aufgenommen². Die Untersuchungen wurden in neutraler und alkalischer Lösung durchgeführt. Leider war es nicht möglich, sie auch in saurem Bereiche vorzunehmen, da sämtliche dieser Farbstoffe bei Ansäuern ausfallen und höchstens in kolloidaler Form, die für spektrographische Untersuchungen unbrauchbar war, erhalten werden konnten.

Die erhaltenen Ergebnisse sind in beistehenden Kurven zusammengefaßt. Bei der 1,4-Naphthylaminsulfonsäure sind die Kurven der neutralen und alkalischen Lösungen nur unwesentlich verschieden. Es ergeben sich im allgemeinen nur geringe Unterschiede in der Intensität, hingegen die Maxima fast an derselben Stelle des Wellenbandes liegen.

Figur 1 enthält die Kurven der 1,4-Naphthylaminsulfonsäure (a) und ihrer Farbstoffe mit den Diazoniumkörpern von Anilin (2), ortho (3), meta (4) und para (5) Nitranilin. Die Reihenfolge der Maxima im sichtbaren Bereiche deckt sich mit den Beobachtungen, die bereits früher an den Ausfärbungen gemacht wurden.

Bemerkenswert erscheint der Vergleich der Säure selbst mit den daraus hergestellten Farbstoffen im Hinblick auf die Lage der Maxima und Minima.

¹ Mh. Chem. 70 (1937) 425, bzw. S.-B. Akad. Wiss. Wien (IIb), 146 (1937) 425.

² Die Aufnahmen im UV. erfolgten in der gleichen Weise wie die früheren (s. ¹); jene im sichtbaren Gebiete mit einem umgebauten Bunsenspektroskop nach der Methode der Vergleichsspektren. Beleuchtet wurde mit Niedervoltlampen, die Schwächung des Lichtes erfolgte durch einen umlaufenden Sektor. Die Abmusterung wurde nach zwei an den Plattenrändern aufgenommenen Eisenbogenspektren durchgeführt.

Ganz entsprechende Verhältnisse zeigt auch die zweite Figur, welche die Kupplungsprodukte des p-Azetphenyldiamins in neu-

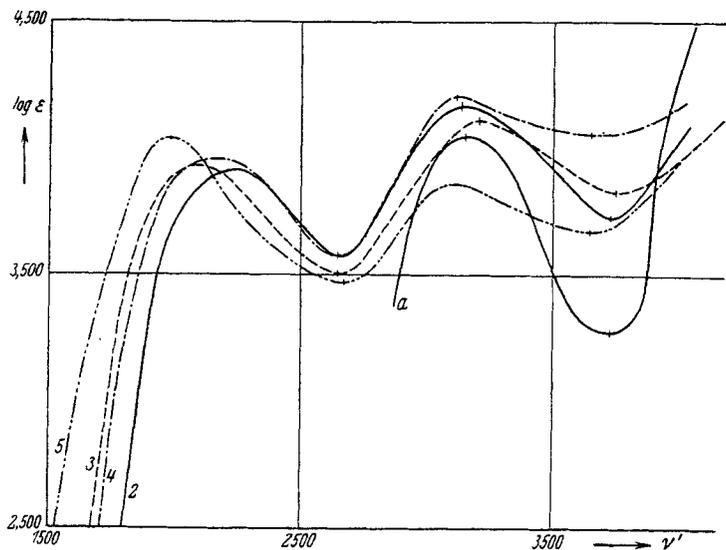


Fig. 1.

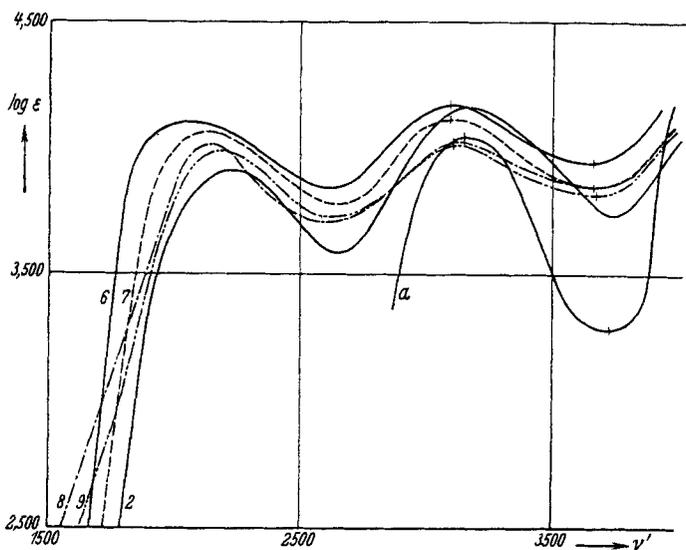


Fig. 2.

traler und alkalischer Lösung (6 und 7) sowie des p-Phenyldiamins³ (8 neutr., 9 alkal.) mit dem gleichen Naphthalinkörper

³ Durch Verseifung des Azetylkörpers dargestellt.

enthält. Bei den alkalischen Aufnahmen ergab der Azetylkörper stets mehr oder minder starke Verseifungserscheinungen.

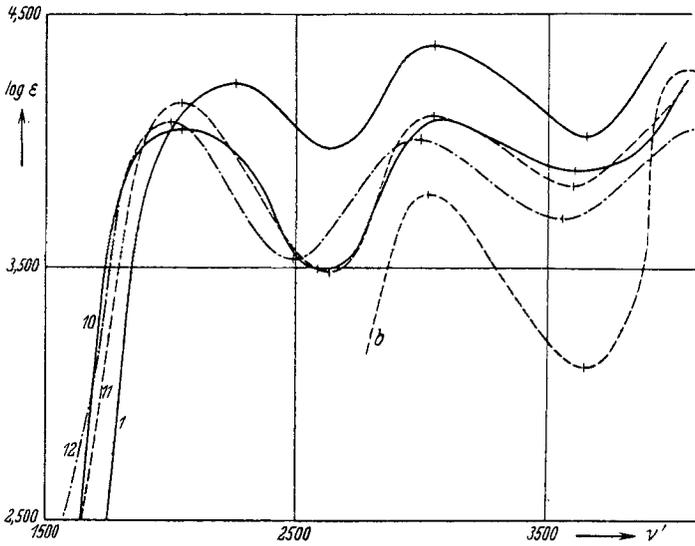


Fig. 3.

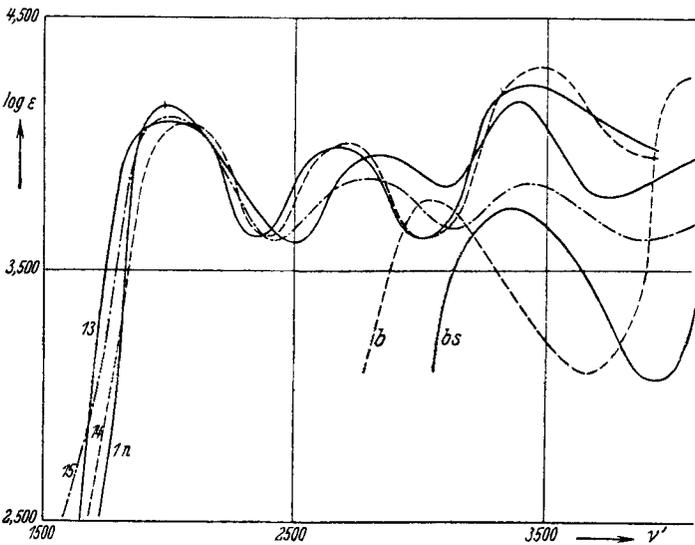


Fig. 4.

Die nächste Zusammenstellung (Figur 3) gibt die Kurven der Farbstoffe aus Anilin und den drei Nitranilinen mit der 1,4-Naphtholsulfonsäure in alkalischer Lösung wieder. Auch hier

zeigt sich noch ein ähnliches Bild wie bei den früheren Aufnahmen, doch ist die Ausgiebigkeit der Farbstoffe gegen die Säure

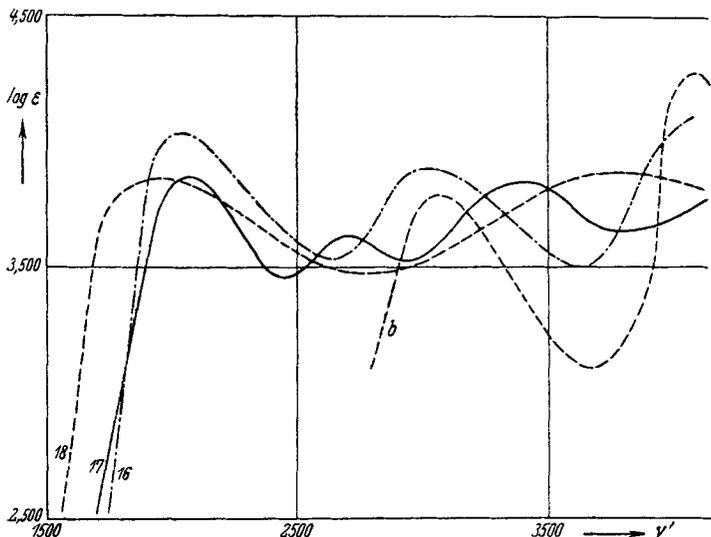


Fig. 5.

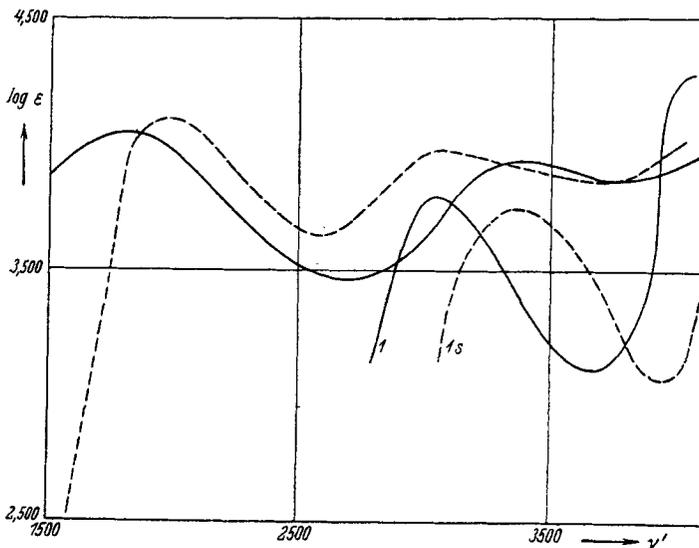


Fig. 6.

selbst wesentlich höher, auch sind die ansteigenden Äste im sichtbaren Gebiet stärker nach den langen Wellen hin verschoben.

Ein wesentlich anderes Bild zeigen diese Körper in neutraler Lösung, besonders im ultravioletten Bereiche. Hier ist auch

die Kurve der Naphtholsulfonsäure selbst in saurer Lösung (hs) zum Vergleiche mit aufgenommen, doch ist die Ähnlichkeit mit den Farbstoffen bei weitem nicht so ausgeprägt wie in den früheren Fällen, was allerdings auch durch ihre Verschiebung gegen die rechte Grenze hin verstärkt wird. Es ergibt sich, daß gerade die Naphtholate ihrem Aufbaue nach den Naphthylaminen wesentlich ähnlicher sind als den freien Naphtholen, was in Hinblick auf die von verschiedener Seite geäußerte Ansicht über die Konstitution der Orthooxyazofarbstoffe von Bedeutung ist.

In Figur 5 sind die Farbstoffe der Naphtholsulfonsäure mit p-Amidoazetanilid (17) und p-Phenylendiamin³ (18 neutr., 16 alkal.) zusammengestellt. Der Azetylkörper konnte in alkalischer Lösung nicht bestimmt werden, da die Aufnahmen durch seine rasche Verseifung gestört wurden. Auch dieser Körper zeigt in der gewöhnlichen wässerigen Lösung die bereits bei den übrigen freien Naphtholen beobachtete und bezeichnende Kurvenform. Wesentlich verschieden verhält sich der Phenylendiaminkörper in neutralem Gebiete. Er zeigt eine Kurve, die bisher bei keinem anderen Körper dieser Reihe unter gleichen Bedingungen erhalten wurde. Sie beginnt weit im roten Teil des Spektrums und ergibt im UV eine wenig ausgeprägte flache Form.

Noch weiter gegen Rot verschoben ist sein Dimethylderivat (Figur 6), dessen ansteigender Ast bereits zum größten Teile im ultraroten Bereiche liegt. Auch in der Aufnahme der alkalischen Lösung zeigt sich eine Verflachung im UV, wenn auch die bezeichnenden Punkte noch erhalten geblieben sind.

Es ergibt sich somit, daß sowohl die untersuchten Naphthylaminfarbstoffe in neutraler und alkalischer Lösung sowie die entsprechenden Naphtholkörper in Form ihrer Naphtholate sich ihrem Aufbaue nach entsprechen, hingegen die freien Naphtholabkömmlinge wesentlich davon abweichen. Auch die im Benzolreste durch die Amino- und Dimethylaminogruppe in Parastellung substituierten Körper zeigen ein anderes Verhalten. Die bei der Abmusterung beobachteten Abweichungen werden durch die spektrographischen Aufnahmen bestätigt.

Die UV-Aufnahmen wurden mit dem Apparat des Institutes für theoretische und physikalische Chemie der Universität Graz durchgeführt und danken wir Kamerad Dr. PESTEMER für ihre Bereitstellung.