



Doctoral Thesis

1-Amino-2-naphthol-äthyläther und Homologe als Mittelkomponenten in sekundären Disazofarbstoffen

Author(s):

Ischer, Hans

Publication Date:

1938

Permanent Link:

<https://doi.org/10.3929/ethz-a-000103786> →

Rights / License:

[In Copyright - Non-Commercial Use Permitted](#) →

This page was generated automatically upon download from the [ETH Zurich Research Collection](#). For more information please consult the [Terms of use](#).

1-Amino-2-naphthol-äthyläther und Homologe als Mittelkomponenten in sekundären Disazofarbstoffen

Von der
Eidgenössischen Technischen Hochschule in Zürich
zur Erlangung der
Würde eines Doktors der technischen Wissenschaften
genehmigte

Promotionsarbeit

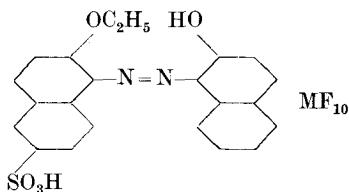
vorgelegt von
Hans Ischer
dipl. Ingenieur-Chemiker
aus Bern

Referent: Herr Prof. Dr. H. E. Fierz
Korreferent: Herr Prof. Dr. L. Ruzicka

BASEL
Buchdruckerei E. Birkhäuser & Cie., A. G.
1938

Eine Verallgemeinerung dieses Satzes auf weitere Farbtypen möchten wir dahingestellt sein lassen.

Einen ergänzenden Versuch bezüglich der Bedeutung der primären Azogruppe für das Eintreten der Hydrolyse haben wir mit der Kombination MF₁₀ durchgeführt. Dieser Farbstoff zeigt keine Tendenz zur Hydrolyse und bleibt auch nach längerem Erhitzen intakt. Ausser der o-Substitution muss also auch der p-ständige Azorest für die hydrolytischen Eigenschaften obiger Farbstoffe verantwortlich gemacht werden.



Aus dem Gesamtergebnis der Untersuchungen lässt sich der Schluss ziehen, dass Disazofarbstoffe mit Amino-naphtholäther als Mittelkomponente sich für eine „Metallisierung“ im Sinne des durch D.R.P. 474 997 geschützten Verfahrens nicht oder nur sehr schlecht eignen. Der Grund hierfür ist darin zu suchen, dass Farbstoffe der genannten Konstitution unter den üblichen Metallisierungsbedingungen einer Hydrolyse unterliegen, die viel rascher vor sich geht als der Ersatz der Äthoxygruppe durch OH. Diese Empfindlichkeit ist bei DF₀ in hervorragendem Masse vorhanden, was in keiner Weise vorauszusehen war. Eventl. dürfte die analoge Kombination mit Äthoxy-Cleve-Säure bessere Resultate zeigen, da deren Spaltung mehr Zeit erfordert.

Zusammenfassung.

1. Die Überprüfung des durch die deutsche Patentschrift 474 997 geschützten Metallisierungsverfahrens von o, o'-Oxy-alkoxy-azofarbstoffen ergab die volle Bestätigung des Anspruches. Zugleich wurde der Nachweis erbracht, dass hierbei unter Abspaltung der Alkoxygruppe der entsprechende o, o'-Dioxy-azofarbstoff entsteht.

2. Versuche zur Übertragung des unter 1 genannten Verfahrens auf sekundäre Disazofarbstoffe mit 1-Amino-2-naphthol-äthyläther als Zwischenkomponente zeigten, dass sich derartige Kombinationen für eine analoge Komplexbildung nicht eignen. Der Grund hierfür ist in einer auffallend hohen Empfindlichkeit dieser Farbstoffe gegenüber Säuren und Alkalien zu suchen.

3. An dem Beispiel der Kombination Anilin-2,5-disulfonsäure-1-Amino-2-naphtholäther-2-naphthol wurde die Stabilität dieses Farbtyps sowie der Zwischenstufe des Monoazofarbstoffes der beiden ersten Komponenten eingehend studiert. Die Abbauprodukte wurden

isoliert und identifiziert. Das Ergebnis der Untersuchungen lässt sich in folgende 3 Punkte zusammenfassen:

- a) Die endständige Aminogruppe des Monoazofarbstoffes ist äusserst labil gebunden und wird in wässriger Lösung schon bei 20° glatt gegen Hydroxyl ausgetauscht. Die Azo- und Äthoxylgruppen bleiben bei Behandlung mit Säure und Alkali intakt.
- b) Der Disazokörper wird in saurer und alkalischer Lösung bei 75° zersetzt. In beiden Fällen tritt die Spaltung der Molekel an der sekundären Azogruppe ein. Primärer Azorest und Äthoxylgruppe bleiben zum grossen Teil erhalten. Der Abbau erfolgt unter Abspaltung von Stickstoff und Rückbildung der Endkomponente über die Stufe des Monoazofarbstoffes der beiden ersten Komponenten, wobei an Stelle der 1-ständigen Aminogruppe wie unter a) ebenfalls Hydroxyl tritt.
- c) Unterhalb 60° ist keine wesentliche Zersetzung zu beobachten. Bei Temperaturen über 75° erfolgt diese auch in Gegenwart von Essigsäure, Ammoniak und organischen Basen wie Pyridin.

4. Es wurde für die Abbaureaktion eine Gleichung aufgestellt und diese durch das Experiment bestätigt. Die Zersetzung wird durch eine Hydrolyse eingeleitet und ist in ihrem Verlauf ein Analogiefall zum bekannten Abbau der Carbazone von Ketonen zum Kohlenwasserstoff (Methode *Wolff-Kishner*). Der Disazofarbstoff dieser Konfiguration verhält sich demnach wie ein leicht verseifbares Carbazon.

5. Diese Untersuchungen wurden unter Änderung der Substituenten auf eine Anzahl weiterer Mono- und Disazofarbstoffe ausgedehnt und damit die strukturellen Bedingungen für die hydrolytischen Eigenschaften solcher Farbstoffe weitgehend geklärt.

6. Es wurden Verfahren zur Herstellung von 1-Amino-2-methoxy-naphthalin und 2,4-Naphtholsulfonsäure ausgearbeitet.
