

Prom. Nr. 2003

**ZUR KENNTNIS DER  
o-OXY- UND o,o'-DIOXY-AZO-FARBSTOFFE  
VOM NAPHTHALIN-AZO-NAPHTHALINTYPUS**

VON DER

**EIDGENÖSSISCHEN TECHNISCHEN  
HOCHSCHULE IN ZÜRICH**

ZUR ERLANGUNG

**DER WÜRDE EINES DOKTORS DER  
TECHNISCHEN WISSENSCHAFTEN**

GENEHMIGTE

**PROMOTIONSARBEIT**

VORGELEGT VON

**ROLF HEINZ FORRER**  
DIPL. INGENIEUR-CHEMIKER  
VON SCHAFFHAUSEN

Referent: Herr Prof. Dr. H. E. Fierz-David  
Korreferent: Herr Prof. Dr. L. Blangey

BASEL 1951 AMEBA-DRUCK

Meinen lieben Eltern

in Dankbarkeit

gewidmet

Meinen hochverehrten Lehrern

HERRN PROF.DR. H.E. FIERZ-DAVID

und

HERRN PROF.DR. L. BLANGEY

unter deren Leitung diese Arbeit entstand,  
bin ich für das jederzeit wohlwollende  
Interesse und die anregenden Ratschläge zu  
bleibendem Dank verpflichtet.

---

## INHALTSVERZEICHNIS

Einleitung	5
Theoretischer Teil	
A. Konstitution der o-Oxy-azo-farbstoffe	6
a. Die wichtigsten Formeln	6
b. Die neuesten Ansichten über die Konstitution der o-Oxy-azo-farbstoffe	7
c. Konstitutionsuntersuchungen an o-Oxy-azo-farbstoffen	8
d. Folgerungen	12
B. Konstitution der o,o'-Dioxy-azo-farbstoffe	14
a. Konstitutionsaufklärung auf chemischem Wege	14
b. Konstitutionsaufklärung auf spektroskopischem Wege	20
c. Folgerungen	24
Praktischer Teil	
A. Herstellung der o-Oxy-azo-farbstoffe	27
1. 2-Oxy-1,1'-azo-naphthalin	27
2. 2-Oxy-1,2'-azo-naphthalin	27
3. Herstellung des N-arylierten o-Oxy-azo-farbstoffes	28
4. Herstellung der sulfierten o-Oxy-azo-farbstoffe	30
B. Herstellung der o,o'-Dioxy-azo-farbstoffe	32
1. 1,2'-Dioxy-2,1'-azo-naphthalin	32
2. 2,2'-Dioxy-1,1'-azonaphthalin	34
3. 2,2'-Dioxy-1,1'-azonaphthalin durch entmethylierende Kupferung des 2-Methoxy-2'-oxy-1,1'-azonaphthalins	37

4. Sulfierte o,o'-Dioxy-azo-farbstoffe	40
5. Sulfierte o-Alkoxy-o'-oxy-azo-farbstoffe	43
6. peri,o'-Dioxy-azo-farbstoffe	45
7. peri,peri'-Dioxy-azo-farbstoff	47
C. Versuche zur Fixierung der Chinonhydrazonform	48
D. Alkylierungen	51
1. Alkylierung der o-Oxy-azo-farbstoffe mit 1-ständiger Hydroxylgruppe	51
2. Alkylierung der o-Oxy-azo-farbstoffe in starkem Alkali	51
3. Monoalkylierung der o,o'-Dioxy-azo-farbstoffe	52
4. Dialkylierung der o,o'-Dioxy-azo-farbstoffe	54
E. Spektroskopische Untersuchungen	55
D. Zusammenfassung	60

---

E I N L E I T U N G

Seit mehr als einem halben Jahrhundert dauern nun schon die Untersuchungen über die Oxy-azo-farbstoffe (1). Sie bilden eine wichtige Klasse in der Reihe der Azo-farbstoffe. Technisch sind im allgemeinen aber nur die o-Oxy- und die o,o'-Dioxy-azo-farbstoffe von grosser Bedeutung. Sie bilden mit verschiedenen Schwermetallen, wie z.B. Kupfer, Nickel, Kobalt u.s.w., stabile Komplexe, sog. Chelate (2). Nachchromieren lassen sich aber nur die o,o'-Dioxy-azo-farbstoffe (3). Sie nehmen daher in der Wollfärberei einen wichtigen Platz ein.

Als 1883 LIEBERMANN (4) und kurz darauf 1884 ZINCKE (5) mit ihren Mitarbeitern einige Vertreter dieser Farbstoffklasse entdeckten, stellten sie sich wohl kaum vor, zu welcher heftigen Diskussionen sie den Grundstein gelegt hatten. "Endgültige" Theorien wurden sehr häufig durch Gegenansichten ersetzt. Unter diesen Umständen ist es nicht verwunderlich, dass eine weitläufige Literatur über dieses Gebiet der Konstitutionsaufklärung besteht. An dieser Stelle kann nur ganz kurz auf die älteren Untersuchungen hingewiesen werden, während wir die neueren Arbeiten eingehender behandeln werden.

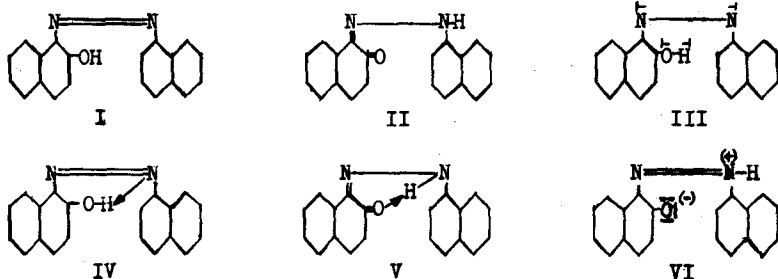
- 
- (1) Ueber die p-Oxy-azo-farbstoffe: H. STREIFF, Diss. E.T.H. 1946.  
Ueber die m-Oxy-azo-farbstoffe: E. MERIAN, Diss. E.T.H. 1949.
  - (2) ELKINS, HUNTER, Soc. 1935, 1598.
  - (3) DREW, Soc. 1938, 292, Soc. 1939, 823.
  - (4) B. 16, 2858 (1883).
  - (5) B. 17, 3026 (1884).

THEORETISCHER TEIL

A. Konstitution der o-Oxy-azo-farbstoffe.

a.) Die wichtigsten Formeln:

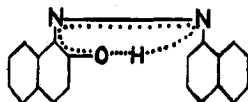
Bei den o-Oxy-azo-Verbindungen besteht die Möglichkeit einer Tautomerie zwischen der Azoform (I) und der Chinonhydrazonform (II). Zu Beginn des 20. Jahrhunderts drehen sich die Diskussionen nur um diese zwei Möglichkeiten. Doch stellt dann bereits 1905 G. ODDO (1) eine sog. "mesohydrische" Formel auf (III). Er teilt, um dem merkwürdigen chemischen Verhalten besser Rechnung zu tragen, die Valenz des beweglichen Wasserstoffatoms unter die benachbarten Atome auf. Diese Formel wird aber von K.v. AUWERS (2) streng kritisiert. Seit 1917 tauchen dann immer mehr die Formeln auf, die zwischen der Hydroxylgruppe und dem entfernteren Stickstoffatom der Azobrücke eine Wasserstoffbrücke aufweisen (IV,V)(3-7). Es bildet sich also ein Sechsering durch die Wasserstoffbindung. Eine weitere Formel, die SLOTTA (8) und KUHN (9) benützen, die sog. Zwitterionenformel (VI) verdient noch erwähnt zu werden. Doch verwirft KUHN selbst diese Formel wenig später als kaum den Tatsachen entsprechend.(10)



- (1) G. 35, I, 55 (1905); G. 36, II, 1 (1906).  
 (2) B. 41, 403, 415 (1908). (3) BAUDISCH, B.50, 333 (1917).  
 (4) LATIMER, Am.Soc. 42, 1419 (1920).  
 (5) MORGAN, Soc. 1924, 1731. (6) PFEIFFER, J.pr. 126, 97 (1930).  
 (7) SHINGU, Sci.Papers Inst. Phys.-Chem. Res. Tokyo 35,78(1938/39).  
 SHINGU, J.Chem.Soc. Japan 60, 595 (1939).  
 (8) B. 64, 86 (1931). (9) Naturw. 20, 622 (1932).  
 (10) A. 516, 143 (1935).

b.) Die neuesten Ansichten über die Konstitution der o-Oxy-azo-farbstoffe (1):

Es wird heute allgemein angenommen, dass die Zustände, die durch die Formeln IV, V und VI veranschaulicht werden, gleichberechtigt sind in einem mesomeren System. Sie sollen die sog. fiktiven Grenzzustände darstellen. Die wirkliche Anordnung der Elektronen in einem o-Oxy-azo-körper dürfte aber irgendwo zwischen derjenigen dieser Grenzformen liegen. Diese Anschauung stützt sich vor allem auf die Untersuchungen von HENDRICKS und Mitarbeitern (2), die zeigen, dass im Infrarot-Spektrum die charakteristischen Banden bei  $1,42 \text{ cm}^{-4}$  für die Hydroxylgruppe und bei  $1,49 \text{ cm}^{-4}$  für die Iminogruppe fehlen. Im Gegensatz dazu zeigen die gleichen Verbindungen spezifische Reaktionen für die Hydroxyl- wie auch für die Carbonylgruppe. Das Wasserstoffatom ist sehr wahrscheinlich dem Stickstoff wie dem Sauerstoff gemeinsam verbunden. Die anschaulichste Formulierung, in der die  $\pi$ -Elektronen nicht lokalisiert sind, und die daher eine Schreibweise für die Zwischenform darstellt, ist folgende:



Diese Anordnung erklärt gut die Möglichkeiten, nach der Azoform (I) oder der Chinonhydrazonform (II) reagieren zu können. Sie schliesst zugleich die Zwitterionenformel (VI) ein, welche die Verteilung der Atome mit der Chinonhydrazonform, die Anordnung der Elektronen aber mit der Azoform gemeinsam hat. Diese Formulierung erklärt aber nicht, warum keine N-Acylverbindungen entstehen, obgleich bekannt ist, dass N-Acyl- beständiger als O-Acylverbindungen sind.

Die heutige Anschauung macht aber die Eigenschaften der o-Oxy-azo-Verbindungen verständlich wie die Unlöslichkeit in Alkali, die Bildung von Komplexen (Chelaten), die sehr schwere Alkylierbarkeit, den schwach sauren Charakter der Hydroxylgruppe und die Unterschiede im Absorptionsspektrum gegenüber den isomeren p-Oxy-azo-Verbindungen.

- 
- (1) EISTERT, "Tautomerie" und "Mesomerie" (1938).  
KUNZ, Ang. Ch. 52, 436 (1939); BRADLEY, J.Soc.Dyers Col. 56, 296 (1940).  
MUELLER, "Neuere Anschauungen der organ. Chemie" (1940).  
ANDERAU, "Theoretische Chemie", S. 75 (1944).  
RAMART-LUCAS, Bl's 1943-1947; GERSTNER, Mell. 302 (1949).  
BLUMBERGER, Chem. Weekblad, 1928, 1931, 1932, 1933 und 1935.
- (2) Am.Soc. 57, 1464 (1935); 58, 548, 1991 (1936).



c.) Konstitutionsuntersuchungen an o-Oxy-azo-farbstoffen:

Zu Beginn der Untersuchungen glaubten verschiedene Forscher, dass man aus den Spaltprodukten der veresterten oder verätherten o-Oxy-azo-verbindungen auf die Konstitution der freien Farbstoffe und ihrer Derivate schliessen dürfte (1). Es zeigte sich aber bald, dass die Säurereste vor oder während der Reduktion wandern können, und dass bei einer eventuell bestehenden Tautomerie die eine Form schneller als die andere reagieren könnte. Als Endergebnis steht heute fest, dass alle Ester und Aether der o-Oxy-azo-farbstoffe, wie auch die Kerne substituiert sind, Sauerstoffderivate sind und daher Azoform besitzen. Ueber die Form der freien o-Oxy-azo-verbindungen gehen die Meinungen immer noch auseinander. Die einen Forscher glauben, aus den chemischen Eigenschaften auf die Azoform, die andern auf die Chinonhydrazonform schliessen zu können. Aus spektroskopischen Untersuchungen, die von W.B. TUCK (2) begonnen und von BURAWOY (3), KUHN (4) und RAMART-LUCAS (5) fortgesetzt wurden, ergaben sich folgende Folgerungen: Diese Forscher verglichen die Absorptionsspektren der freien o-Oxy-azo-farbstoffe mit ihren Aethern oder Estern und eventuell noch mit den entsprechenden Azokörpern. Durch viele Vorversuche stellten sie fest, dass die Alkylierung oder Acylierung einer Hydroxylgruppe keinen wesentlichen optischen Effekt bewirkt (6). Die N-Derivate, d.h. die stabilisierte Chinonhydrazonform, haben ein sehr verändertes Absorptionsspektrum. Durch Vergleichen der Lichtabsorptionen der o-Oxy-azo-körper und ihrer Derivate ergaben sich folgende Resultate: Die Derivate der o-Oxy-azo-verbindungen sind nur in der Azoform, die freien Farbstoffe aber, wenn sie einen Naphthalinkern enthalten, nur in der Chinonhydrazonform vorhanden. Diese Folgerungen haben aber nur für die Phenyl-azo-naphthalinreihe der o-Oxy-azo-farbstoffe Geltung. Im Gegensatz zu den Ansichten der oben genannten Forscher erklärte nun BLUMBERGER (7) das abnormale Verhalten der o-Oxy-azo-farbstoffe aus der Einwirkung der ortho-ständigen Hydroxylgruppe auf die Elektronenwolke der Azo-Brücke. Er nannte diese Erscheinung "Chromophorinversion."

- 
- (1) Gute Literaturübersicht: RAMART-LUCAS, Bl.(5),14, 986 (1947).
  - (2) Soc. 91, 449 (1907); Soc. 95, 1809 (1909).
  - (3) A. 503, 180 (1933); 504, 71 (1933); 509, 60(1934);521,298(1936).
  - (4) A. 516, 143 (1935).
  - (5) Bl. (5) 10, 36,75,127,222,223 (1943);Bl. (5) 11, 75, 200(1944); Bl. (5) 12, 814 (1945); Bl. (5) 14, 415, 986 (1947).
  - (6) BURAWOY, B. 63, 3155 (30); 64, 462, 1635 (31); 65, 941, 947 (32); 66, 228 (1933).
  - (7) Chem. Weekblad 282, 315(1928); 190 (1931); 454(1932); 538 (1933); 6 (1935).

BLUMBERGER zeigte interessanterweise, dass auch die peri-Oxy-azo-farbstoffe deren Hydroxylgruppe zur Azo-Brücke auch "orthoständig" ist, diese "Chromophorinversion" aufweisen. Neutral koordiniert auch hier die "o-ständige" Hydroxylgruppe mit der Azobrücke. Dadurch erklärt sich die tiefe Farbe des freien Farbstoffes in neutraler Lösung. Bei Alkalizusatz wird dann die koordinierte Hydroxylgruppe in die freie O-Na-gruppe übergeführt, wodurch die "Chromophorinversion" aufgehoben wird. Die Lösung des Natriumsalzes absorbiert bei viel kürzeren Wellenlängen. Bei den peri-Oxy-azo-farbstoffen kann nun die Chinonhydraxonform keine Rolle spielen. Daraus folgerte Blumberger, dass auch bei den o-Oxy-azo-verbindungen die Ketoform, wenn sie überhaupt bestehe, nicht die entscheidende Rolle spiele, die ihr andere Forscher zuschreiben. Es sei weiter erwähnt, dass auch PFEIFFER (1) die Besonderheiten der o-Oxy-azo-farbstoffe unter Beibehaltung der Azoform durch eine Nebenvalenzringbildung erklärte. WILLSTAETTER (2) schloss aus dem chemischen Verhalten der freien und der veresterten o-Oxy-azo-farbstoffe, dass die 1-Naphtholderivate die Azoform, die 2-Naphtholderivate aber eher die Chinonhydraxonform bevorzugen. Er schrieb selbst, dass "das 2-Benzol-azo-1-naphthol und das dazu isomere 1-Benzol-azo-2-naphthol und ihre Derivate nicht nach ein und demselben Schema zu interpretieren seien (3)". Er stellte sich dadurch in Gegensatz zu der Meinung von K.v. AUWERS (4), der immer für die Azoform der freien wie auch der acylierten oder alkylierten o-Oxy-azo-körper kämpfte. Es fanden nun aber andere Forscher (5), dass 2-Naphtholderivate mit Bisulfit Anlagerungsverbindungen geben, die sich mit Phenylhydrazin zu den entsprechenden Hydrazonen kondensieren lassen. Im Gegensatz dazu geben aber die isomeren 1-Naphtholderivate keine Bisulfitanlagerungsverbindungen. KING (6) behauptet zwar, beim Farbstoff aus 1,5-Naphthol-sulfosäure und diazotiertem 1-Naphthylamin ein Bisulfitanlagerungsprodukt isoliert zu haben. Eigene Reihenversuche zeigten aber keinen positiven Erfolg. Vor allem gelang es uns nicht, mit einem Gemisch aus Bisulfitlösung und Phenylhydrazin das Hydrazon herzustellen. Der Farbstoff wurde dabei grösstenteils gespalten. Ein kleiner Teil konnte als Ausgangsprodukt zurückgewonnen werden. Daraus folgt, dass sich nur 2-Naphtholderivate über die Bisulfitanlagerungsverbindung mit Phenylhydrazin zu den entsprechen-

---

(1) J.pr. 126, 97 (1930). (2) A. 477, 161 (1930).

(3) B. 40, 3971 (1907). (4) A. 487, 79 (1931); B. 40, 2154 (1907).

(5) BUCHERER, J.pr. (2) 103, 277 (1921); 132, 227, 274 (1932); 110, 309 (1925).

WOROSHTZOW, J.pr. (2) 84, 514 (1911). Siehe auch (6).

(6) Soc. 1929, 601; Soc. 1927, 2639.

den o-Hydrazonen kondensieren lassen, die zu den o-Disazo-farbstoffen (1) weiterverarbeitet werden können. Ob nun die Chinonhydrazonform durch die Bisulfitanlagerung stabilisiert wird, oder nur eine Zwischenverbindung entsteht, die sich mit Hydrazinen kondensieren lässt, ist schwer zu entscheiden. Doch folgt aus diesen Tatsachen, dass zwischen den 1- und den isomeren 2-Naphtholderivaten ein Konstitutionsunterschied besteht.

Nun zeigten weiter Kondensationsversuche von KAUL (2) von asymmetrischen N-substituierten Naphthylhydrazinen mit 1,2-Naphthochinon und -sulfosäuren, dass sogar die Alkylgruppe abgespalten wird, wobei sich der freie o-Oxy-azo-farbstoff bildet. Erst mit dem sehr fest gebundenen Arylrest gelang dann die Herstellung der stabilisierten Chinonhydrazonderivate. In der vorliegenden Arbeit wurde zum ersten Mal das Kondensationsprodukt aus N-Phenyl-1-naphthylhydrazin und 1,2-Naphthochinon hergestellt. In Lösung ist dieses Produkt bedeutend oranger gefärbt als die entsprechenden o-Oxy-azo-farbstoffe. Durch reduktive Spaltung wurde festgestellt, dass bei der Kondensation ein 1-Naphtholderivat entstand, dass also, wie schon KAUL nachgewiesen hat, die Kondensation beim 1,2-Naphthochinon auch mit asymmetrisch substituierten Naphthylhydrazinen nur in der 2-Stellung erfolgt. Aus diesen Versuchen geht nun eindeutig hervor, dass die 1-Naphtholderivate die Azoform bevorzugen oder aber eine Elektronenanordnung zu erreichen suchen, die derjenigen der Azoform ähnlich ist. Die 1-Naphtholderivate zeigen also die Tendenz, eine möglichst aromatische Elektronenanordnung anzunehmen, die energieärmer ist als die entsprechende hydroaromatische Ketoform. Auf dem Wege der Kondensation 2-Naphtholderivate herzustellen, gelingt nur in Ausnahmefällen. WILLSTAETTER (3) konnte asymmetrisches Benzoylphenylhydrazin mit 1,5-Dichloramphinaphthochinon kondensieren. Er behauptete, er habe auf diesem Wege das Benzoylphenylhydrazon des 6-Oxy-5-chlor-1,2-naphthochinons hergestellt. Spektroskopische Untersuchungen von RAMART-LUCAS (4) zeigten aber, dass bei der Kondensation das isomere Sauerstoffderivat entsteht. Die Benzoylgruppe ist also vom Stickstoff an den Sauerstoff gewandert. Verseift man das Kondensationsprodukt und benzoiliert die freie Verbindung wieder, so tritt nur in 6-Stellung Benzoilierung ein. Ebenso entsteht nach RAMART-LUCAS beim Benzoilieren des Kondensa-

---

(1) P. RUGGLI, Helv. 15, 75 (1932).

(2) Diss. E.T.H. 1946; Helv. 29, 1765 (1946).

(3) B. 40, 3971 (1907).

(4) Bl. (5) 11, 200 (1944).

tionsproduktes von WILLSTÄETTER nur das in 6-Stellung benzoyleierte O-Derivat und nicht das Dibenzoat, wie Willstätter annahm. RAMART-LUCAS schloss aus dem Absorptionsspektrum auf die Chinonhydrazonform. Eigene Aufnahmen (1), die mit einem Beckmann-Spektrophotometer 206 B gemacht wurden, zeigten, dass die Absorption der stabilisierten Chinonhydrazonform wohl langwelliger liegt als die Absorption der dazu isomeren Sauerstoffacylverbindung. Die Hauptabsorptionsbande des entsprechenden o-Oxy-azofarbstoffs liegt aber bei noch längeren Wellenlängen als die Absorption des Ketoderivates. Obgleich die Absorption der stabilisierten Chinonhydrazonform derjenigen des freien Farbstoffes ähnlicher ist als diejenige des O-esters, scheint es uns, dass daraus kaum der Schluss gezogen werden darf, dass der freie o-Oxy-azofarbstoff in der Ketoform vorliegt. Es liegt wohl beim freien o-Oxy-azofarbstoff mit der Hydroxylgruppe in 1-Stellung eher eine Zwischenform vor, in der Resonanz über die Wasserstoffbrücke möglich ist. Die Anordnung der Atome ist wohl azoformartig, wobei die  $\pi$ -Elektronen über die Wasserstoffbrücke frei beweglich sind. Daraus könnte auch erklärt werden, dass bei der Acylierung nur Sauerstoffderivate entstehen.

G. CHARRIER (2) erwähnte, dass die Sauerstoffäther des 1-Naphthols gegen Säuren äusserst beständig sind, die isomeren Aether des 2-Naphthols aber durch Säuren leicht verseift werden.

Eigene Versuche zeigten, dass die in dieser Arbeit hergestellten Farbstoffe vom 1-Naphtholtypus schon in wässrig-methanolischer Sodalösung mit Dimethylsulfat alkylierbar sind. Die dazu isomeren, hier untersuchten 2-Naphtholderivate wurden erst in natronalkalischer Lösung alkyliert. Beide Aether wurden durch konz. Lauge beim Erhitzen zu den entsprechenden Farbstoffen verseift.

Beim Behandeln der Acetate des 2-Oxy-1,1'- und 2-Oxy-1,2-azonaphthalins mit "Girard-Reagens T"(3) bildete sich kein wasserlösliches Produkt, das die Anwesenheit eines N-acetylierten Derivates anzeigen würde.

---

(1) Siehe Seite 55.

(2) G. 42, II, 117 (1912); G. 44, II, 228 (1914).

(3) Siehe Seite 48.

d.) Folgerungen:

- 1.) Die Salzbildung in alkalischer Lösung öffnet den Chelatring und ist von einem hypsochromen Effekt begleitet. Die gelbe bis gelb-orange Farbe des Alkalisalzes erinnert an die Farbe des Azonaphthalins und des Monoacylesters. Das Alkalisalz ist daher vor allem ein Derivat der Azoform. Die etwas orangere Farbe könnte davon herrühren, dass das Alkalisalz nach EISTERT (1) zur Mesomerie befähigt ist.
- 2.) Die 1-Naphtholderivate bilden schon mit Soda Salze und werden daher schon in Sodalösung mit Dialkylsulfaten alkyliert. Die 2-Naphtholderivate bilden erst in stark alkalischer Lösung ihre beständigen Alkalisalze. Sie sind daher erst in stark alkalischem Milieu alkylierbar.
- 3.) Die Alkaliechtheit der o-Oxy-azo-farbstoffe ist nur relativ.
- 4.) Die 2-Naphtholderivate bilden mit Bisulfit gelbe Anlagerungsverbindungen, die mit Phenylhydrazin zu Hydrazonen kondensiert werden können (1-Naphtholderivate zeigen diese Kondensation nicht).
- 5.) Die Alkoxygruppen in 1- wie in 2-Stellung sind durch konz. Natronlauge verseifbar.
- 6.) Sowohl die O-Alkyl-, wie die N-Aryl- und die freien o-Oxy-azokörper geben mit konz. Säuren einen bathochromen Farbumschlag. Durch Alkali werden die Ausgangsprodukte wieder regeneriert. Daher ist bei den substituierten Verbindungen keine Wanderung der Alkyl- oder Arylgruppe eingetreten.
- 7.) Die Salzbildung der Sulfogruppe ist wie bei den p-Oxy-azofarbstoffen ohne Einfluss auf die Farbe des Farbstoffes.
- 8.) Ersetzt man das bewegliche Wasserstoffatom durch einen Alkyl- oder Acylrest, so bedingt das einen hypsochromen Effekt, da nun die Bildung des Chelatringes unmöglich ist.
- 9.) Es besteht eher die Azoform als die Chinonhydrazonform. Die Farbstoffe sind in Lösung vielleicht in einer Zwischenform vorhanden, die bei den 1-Naphtholderivaten näher der Azoform liegt als bei den 2-Naphtholderivaten. Eventuell ist der Chelatring bei den 1-Naphtholderivaten weniger beständig oder von anderer Art als bei den 2-Naphtholderivaten.

---

(1) Siehe Seite 15 unter (1).

10.) Die Alkaliunlöslichkeit der unsulfierten o-Oxy-azo-farbstoffe ist wohl nur ein physikalisches Phänomen, da die monosulfierten Verbindungen, die als Monoalkalisalze in Wasser relativ schwer löslich sind, in alkalischem Milieu das bedeutend leichter lösliche Dialkalisalz bilden. (Siehe auch unter (2)).

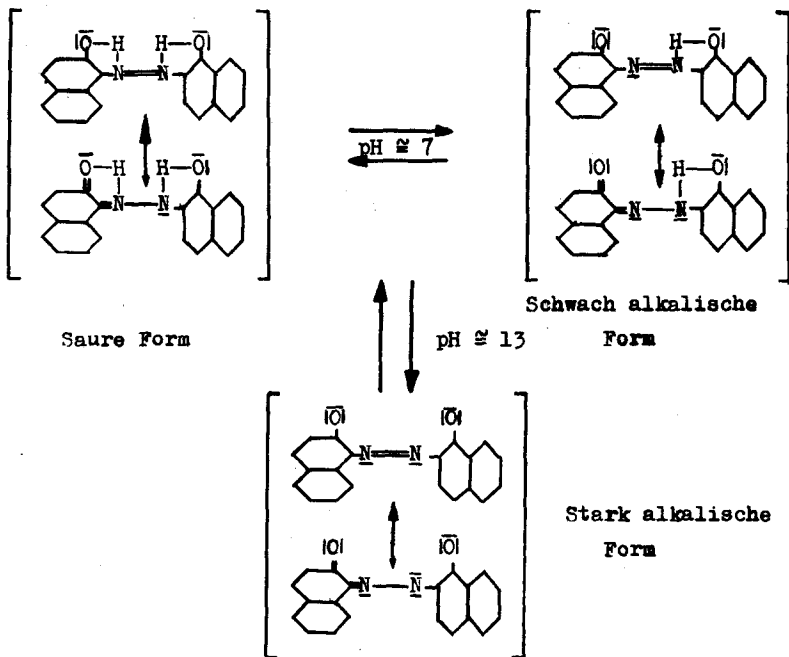
11.) Die spektroskopischen Aufnahmen zeigen, dass die stabilisierte Chinonhydrazonform ähnlicher dem freien o-Oxy-azofarbstoff absorbiert als die Monoacylverbindung. Ob daraus aber auf die Chinonhydrazonform des freien o-Oxy-azo-körpers geschlossen werden darf, bezweifeln wir. Es besteht eher die Azoform, wobei über die Wasserstoff-Brücke Resonanz möglich ist, wodurch die bathochrome Verschiebung der Absorption erklärt werden könnte.

---

B. Konstitution der o,o'-Dioxy-azo-farbstoffe.

a.) Die Konstitutionsaufklärung auf chemischem Wege:

Alle o,o'-Dioxy-azo-farbstoffe werden in zwei Schritten neutralisiert. Sie sind in saurem Medium (unter pH=6) orange bis weinrot, sodaalkalisch (zwischen pH=8-10) violettblau bis blau und stark alkalisch (oberhalb pH=12) orange gefärbt. SCHWARZENBACH (1) erklärte und formulierte diese Farbumschläge mit Hilfe der Mesomerielehre. Er nahm für die drei verschiedenen Formen je ein mesomeres Gleichgewicht zwischen der Azoform und der Chinonhydrazonform an.



(1) SCHWARZENBACH, BIEDERMANN, Helv. 31, 678 (1948).

In schwach alkalischem Milieu (pH = 8-10) soll die o-chinon-artige Grenzform stabiler sein als bei der sauren und stark alkalischen Form. Nach EISTERT (1) besteht nach erfolgter Abionisierung des Protons kein "prototroper" Arbeitsaufwand mehr, der dem elektromeren Effekt der  $\pi$ -Elektronenwolke entgegenwirken kann. Es findet daher im entstehenden Anion ungehinderte, symmetrische Resonanz statt. Ein solches Anion muss tiefer gefärbt sein als das Ausgangsprodukt. Daraus erklärt sich die blaue Farbe des Monoalkalisalzes.

In dieser Arbeit wurde nun diese blaue Form mit Dialkylsulfat alkyliert. Es zeigte sich, dass jede der beiden Hydroxylgruppen reagieren kann, und dass ein Gemisch der beiden monoalkylierten Dioxy-azo-farbstoffe entsteht. Bei den 1,2'-Dioxy-azo-verbindungen zeigte es sich, dass die 1-ständige Hydroxylgruppe bevorzugt alkyliert wird. Es entstand aber immer auch das in 2-Stellung alkylierte Isomere. In sodaalkalischer Lösung trat nur Monoalkylierung ein. Aus diesen Resultaten folgt, dass beide Naphtholkerne an der Resonanz beteiligt sind, wobei die 1-ständige Hydroxylgruppe entweder saurer als die 2-ständige ist, oder aber die 1-Stellung eher die Hydroxylform bevorzugt, d.h. aromatischeren Charakter besitzt. Die zweite Hydroxylgruppe ist, auch wenn sie in 1-Stellung steht, im Gegensatz zu den o-Oxy-azo-farbstoffen in sodaalkalischer Lösung nicht alkylierbar. Schwaches Alkali genügt also nicht, um mit der 1-ständigen Hydroxylgruppe ein beständiges Salz zu bilden, d.h. entweder ist die zweite Hydroxylgruppe der o,o'-Dioxy-azo-verbindungen weniger sauer als die entsprechende Hydroxylgruppe bei den o-Oxy-azo-farbstoffen, oder aber der Chelatring ist fester. Eventuell wird auch die Elektronenanordnung durch die bathochrom wirkende Alkoxygruppe verändert, wodurch die 1-ständige Hydroxylgruppe sodaalkalisch nicht alkylierbar ist.

Bei der stark alkalischen Form wie bei der sauren Form nahm SCHWARZENBACH an, dass die chinonartigen Grenzformen unstabiler seien, und daher das mesomere Gleichgewicht auf die Seite der Azoform verschoben sei.

Wir monoalkylierten daher die orange Form in natronalkalischem Milieu. Dabei stellte sich heraus, dass wie bei der sodaalkalischen Alkylierung, mit Dialkylsulfaten auch hier ein Gemisch der beiden isomeren o-Alkoxy-o'-oxy-azo-farbstoffe entsteht. Dabei wurde wieder die 1-ständige Hydroxylgruppe bevorzugt veräthert. Daraus folgt auch für die orange, stark alkalische Form, dass beide Naphtholringe an der Resonanz beteiligt sind. Auch hier zeigte sich die bevorzugte Stellung der 1-ständigen Hydroxylgruppe.

---

(1) EISTERT, Ang. Ch. 49, 33 (1936);  
BURY, Am. Soc. 57, 2115 (1935);  
ARNDT, EISTERT, B. 71, 2040 (1938).



Wir bestimmten nun mit Hilfe von Pufferlösungen (1) den Umschlagspunkt der sauren, roten Form in die sodaalkalische, blaue Form. Dabei stellte sich heraus, dass 2,2'-Dioxy-1,1'-azo-farbstoffe beim pH = 8,0 - 8,3 die blaue Form bilden, während bei den 1,2'-Dioxy-2,1'-azo- und den 1,1'-Dioxy-2,2'-azo-farbstoffen die blaue Form schon bei einem pH von 7,2 - 7,4 entsteht. Daraus darf wohl gefolgert werden, dass o,o'-Dioxy-azo-verbindungen mit 1-ständiger Hydroxylgruppe stärker sauren Charakter besitzen als die Isomeren mit nur 2-ständigen Hydroxylgruppen. Im Laufe der Untersuchungen zeigte es sich, dass in konz., starken Alkali beide Hydroxylgruppen veräthert werden können, wobei wir die gelb-orange gefärbten Dialkyläther erhielten. Nach dem D.R.P. 181782 (2) werden die o,o'-Dioxy-azo-farbstoffe nur monoalkyliert. Aus dieser Angabe schlossen viele Forscher, dass die nicht "alkylierbare" Hydroxylgruppe in der Ketoform bestehe. Daraus wurde oft die Schreibweise von Chromkomplexen, in der der eine Naphtholkern in der Ketoform geschrieben wird, abgeleitet. Es fragt sich daher, ob die Chromkomplexe von o,o'-Dioxy-azo-farbstoffen nicht besser in der Azoform geschrieben werden sollten, wobei die Azo-Brücke mit Hilfe einer Nebenvalenz am Komplex beteiligt wäre.

Die Di- wie die Monoalkyläther liessen sich durch starkes Alkali zu den entsprechenden o,o'-Dioxy-azo-farbstoffen verseifen. Es verdient weiter noch erwähnt zu werden, dass bei den beiden hier untersuchten unsulfierten o,o'-Dioxy-azo-farbstoffen beide Wasserstoffatome als aktiver Wasserstoff nach ZEREWITINOFF-TSCHUGAEFF reagierten. In weiteren Versuchen wurde das Verhalten der freien und monoalkylierten o,o'-Dioxy-azo-farbstoffe gegenüber schwach saurer Bisulfitlösung oder einem Gemisch aus Bisulfitlösung und Phenylhydrazin untersucht. Dabei zeigte es sich, dass nur Farbstoffe, welche die eine oder beide Hydroxylgruppen in 2-Stellung besitzen, gelbe Bisulfitanlagerungsverbindungen geben, die sich in Gegenwart von Phenylhydrazin zu den entsprechenden o-Hydrazonen kondensieren lassen. Bei den 2,2'-Dioxy-1,1'-azo-verbindungen soll nach KING (3) nur der eine 2-Naphtholkern in der "Ketoform" reagieren, während beim andern Kern die Hydroxylgruppe bestehen bleibe. Der in dieser Arbeit hergestellte 1,1'-Dioxy-2,2'-azo-farbstoff bildete kein Bisulfitanlagerungsprodukt. Ebenso verhielten sich die monoalkylierten Verbindungen, deren freie Hydroxylgruppe in 1-Stellung steht.

---

(1) KOLTHOFF, "Säure-Basen-Indikatoren", S. 247 u. ff. (1932).

(2) B.A.S.F., Frdl. 8, 564 (1906).

(3) Soc. I, 1271 (1932).

Bei diesen 1-Naphtholderivaten trat nach längerer Einwirkung von Bisulfit oder Bisulfit/Phenylhydrazin Spaltung ein. Es zeigte sich also, dass wie bei den o-Oxy-azo-farbstoffen nur die 2-Naphtholderivate Bisulfit anlagern können. Nach SHINGU (1) besteht in alkoholischer Lösung nur ein Chelatring. Es stellte sich daher die Frage: Kann die freie Hydroxylgruppe des Naphtholkerns in der tautomerer Ketoform reagieren, oder besteht ein Gemisch oder Gleichgewicht der Chinonhydrazon- und Azoform? Die isomeren, unsulfierten Dioxy-azo-farbstoffe, das 2,2'-Dioxy-1,1'- und 1,2'-Dioxy-2,1'-azo-naphthalin, wurden mit "Girard-Reagens T" (2) behandelt. Dabei sollte sich, wenn eine Ketoform vorhanden wäre oder sich durch eine Umlagerung bilden könnte, ein wasserlösliches Produkt bilden. Das wasserlösliche Hydrazon liesse sich vom wasserunlöslichen, nicht umgesetzten Farbstoff gut trennen. Es gelang uns aber nicht, eine wasserlösliche Verbindung zu isolieren. Aus dem gleichen Grunde wurden alle in dieser Arbeit hergestellten monosulfierten o,o'-Dioxy-azo-farbstoffe unter verschiedenen Bedingungen mit Phenylhydrazinen behandelt. Es konnte in keinem Fall die Bildung eines Hydrazons festgestellt werden. Da nun 2-Naphtholderivate mit Bisulfit Anlagerungsverbindungen geben, die mit Hydrazinen zu den o-Hydrazonen kondensiert werden können, scheinen sterische Gründe keine Rolle zu spielen. Es folgt daher, dass die freie Hydroxylgruppe kaum in der tautomerer Ketoform besteht. Da die zweite Hydroxylgruppe der o,o'-Dioxy-azo-Verbindungen mit dem entfernteren Stickstoffatom der Azo-Brücke eine Wasserstoff-Brücke bildet, die erst bei einem pH von ca. 12 geöffnet wird, sagen die oben beschriebenen Versuche nichts aus über die Form der zweiten Hydroxylgruppe. Wir stellten daher das Diacetat des 2,2'-Dioxy-1,1'-azo-naphthalins, die Dibenzoate des 2,2'-Dioxy-1,1'- und 1,2'-Dioxy-1',2'-azo-naphthalins her. Ebenso gewannen wir die Dibenzoate folgender sulfierter Farbstoffe: 1,2'-Dioxy-1',2'-azo-naphthalinsulfosäure-5; 2,2'-Dioxy-1,1'-azo-naphthalinsulfosäure-6 und -7. Die Dibenzoate waren in Lösung gelborange gefärbt. Sie wurden unter verschiedenen Bedingungen mit Phenylhydrazinen behandelt. Beim Verseifen der Reaktionsprodukte bildete sich in allen Fällen der Ausgangsfarbstoff zurück.

---

(1) J. Chem. Soc. Japan 60, 595 (1939).

(2) P.KARRER, Lehrbuch der organ. Chemie (9), 314 (1943).

Mit dem gleichen Ergebnis wurden die Monobenzoate der 2-Aethoxy-2'-oxy-1,1'-azo-naphthalinsulfosäure-6, der 2-Oxy-2'-aethoxy-1,1'-azo-naphthalinsulfosäure-6 und der 2-Aethoxy-1'-oxy-1,2'-azo-naphthalinsulfosäure-5 mit Phenylhydrazinen unter verschiedenen Bedingungen behandelt. Die unsulfierten Dibenzoate und das Diacetat des 2,2'-Dioxy-1,1'-azo-naphthalins wurden mit "Girard-Reagens" behandelt. Es konnte kein wasserlösliches Produkt isoliert werden. Daraus folgt, dass in den hier untersuchten Fällen nur O-Benzoate und O-Acetate entstanden sind, Es bildeten sich also keine N-Acylverbindungen, die auf die Chinonhydrazonform hinweisen würden.

Folgerung: Es konnte chemisch, trotz vielen Versuchen, kein Anhaltspunkt, ausser den Bisulfitanlagerungsverbindungen der 2-Naphtholderivate, gefunden werden, der auf die Chinonhydrazonform schliessen liesse.

Es wurden nun, angeregt durch die Versuche von BLUMBERGER (1), die peri,o'-Dioxy-azo-farbstoffe aus diazotierter H-säure und 2-Naphthol oder 1,5-Naphtholsulfosäure hergestellt. Diese Farbstoffe zeigten wie die o,o'-Dioxy-azo-Verbindungen zwei Umschlagspunkte. Sie sind in saurer Lösung rot, sodaalkalisch purpur bis blau und stark alkalisch orange gefärbt. Sie färben Wolle fuchsinrot bis violett an. Beim Nachchromieren bildete sich ein Violett-schwarz bis Blauviolett. Beim Nachkupfern bildete sich ein violetter Farbton. Nach DREW (2) können nur o,o'-Dioxy-azo-farbstoffe chromiert werden. Die o-Mono-oxy-azo-farbstoffe bilden keine Chromkomplexe. Bei den peri,o'-Dioxy-azo-Verbindungen spielt nun die Ketoform sicher kaum eine wichtige Rolle. Trotzdem verhält sich dieser Farbstofftypus demjenigen der o,o'-Dioxy-azo-Verbindungen sehr ähnlich. Wir stellten nun weiter einen peri,peri'-Dioxy-azo-farbstoff her, indem wir diazotierte H-säure sauer mit N-säure (1-Oxy-5-amino-naphthalinsulfosäure-3) kuppelten (3). Die zur Azo-Brücke in p-Stellung stehende Aminogruppe wurde durch Acetylierung als Auxochrom ausgeschaltet. Dieser Dioxy-azo-farbstoff, bei dem die Chinonhydrazonform keine Rolle spielen kann, war in saurer Lösung karminrot, sodaalkalisch blau und stark alkalisch orange gefärbt. Die Wasserstoff-Brücken bilden sich bei diesem Typus wohl eher mit dem benachbarten Stickstoffatom der Azobrücke, wobei ein Sechsering entsteht. Obgleich sich dieser Dioxy-azo-

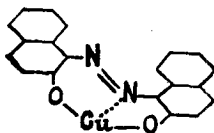
---

(1) Chem. Weekblad 32, 6 (1935).

(2) Soc. I, 823 (1939).

(3) PEREKALIN, J.Gen. Chem. (U.S.S.R.) 17, 1788-1800; ref. in C.A. 42, 5867 (1948).

farbstoff nicht nachchromieren liess, fällt sein sehr ähnliches Verhalten gegenüber den o,o'-Dioxy-azo-farbstoffen auf. Es zeigte sich also, dass die Theorie von BLUMBERGER (1), wonach nur die o-Stellung der Hydroxylgruppe zur Azobrücke für das Verhalten der o-Oxy-azo-farbstoffe wichtig ist, auch bei den o,o'-Dioxy-azo-verbindungen eine gewisse Berechtigung besitzt. Es folgt daraus, dass allein die Orthostellung der Hydroxylgruppe zur Azo-Brücke genügt, um ein System zu bilden, das sauer rot, schwach alkalisch blau und stark alkalisch orange gefärbt ist. Dabei spielt die Chinonhydrazonform keine Rolle. Ob bei den o,o'-Dioxy-azo-verbindungen die Chinonhydrazonform überhaupt eine Rolle spielt, ist schwer zu entscheiden. Sicher spielt sie aber nicht die überragende Rolle, die ihr viele Forscher zuschrieben und heute noch zuschreiben. Die o,o'-Dioxy-azo-verbindungen lassen sich nun auch auf dem Wege der entmethylierenden Kupferung (2) der entsprechenden Monoalkyläther gewinnen. Wir stellten auf diesem Wege aus dem 2-Methoxy-2'-oxy-1,1'-azo-naphthalin das 2,2'-Dioxy-1,1'-azo-naphthalin her. Der Kupferkomplex, bei dem das Verhältnis Farbstoffmolekül zum Kupfer 1:1 betrug, wurde bereits in der Kälte durch konz. Salzsäure gespalten. DREW (3) und PFEIFFER (4) formulierten solche Komplexe planar in der Transform:



- 
- (1) Siehe Seite 8 unter (7).
  - (2) Siehe z.B.: M.HUNGERBUEHLER, Diss. E.T.H. 1949.
  - (3) Soc. 1938, 292.
  - (4) J.pr. 149, 217 (1937); J. pr. 155, 77 (1940).

b.) Die Konstitutionsaufklärung auf spektroskopischem Wege:

SHINGU (1) und Mitarbeiter untersuchten o,o'-Dioxy-azo-verbindungen des Benzol-azo-benzol-, Benzol-azo-naphthalin- und Naphthalin-azo-naphthalintypus spektroskopisch. Sie verglichen ihre Absorptionsspektren im sichtbaren und ultravioletten Teil des Spektrums mit denjenigen ihrer monomethylierten Derivate. Sie fanden beim o,o'-Dioxy-azo-benzol, dass sich in Alkohol sein Spektrum analog demjenigen seines Monomethyläthers verhält. In unpolarem Tetrachlorkohlenstoff ergibt sich aber ein verändertes Verhalten der beiden Absorptionsspektren. Beim o,o'-Dioxy-azo-benzol zeigt sich eine neue Bande bei 400 m $\mu$ , die von der Chelatbildung zwischen den Hydroxylgruppen und der Azogruppe abzuhängen scheint.

SHINGU (1) folgerte nun, in Übereinstimmung mit den Resultaten von HENDRICKS (2), dass sich in unpolarem Lösungsmittel zwei Chelatringe bilden. Der Monoäther kann den zweiten Chelatring nicht bilden, daher zeigt sich, nach SHINGU, in unpolarem Tetrachlorkohlenstoff ein verändertes Verhalten der Absorption. In Alkohol dagegen soll nach dem gleichen Forscher nur ein Chelatring beständig sein. Es bildet sich also eine Monochelatstruktur, die der Chelatstruktur des Monoäthers analog ist. Deshalb ist das Absorptionsspektrum in Alkohol praktisch gleich. Diese Folgerungen sind nach SHINGU durch folgende Eigenschaften der o,o'-Dioxy-azo-körper unterbaut: Während in alkoholischer Lösung beim Dioxy-azo-farbstoff mit trockenem Ammoniak Salzbildung eintritt, bildet sich in unpolarem Tetrachlorkohlenstoff und Benzol kein Salz. Dazu lösen sich unsulfurierte o,o'-Dioxy-azo-farbstoffe in verdünntem Alkali, während ihre Monoäther unlöslich sind. Weiter werden die o,o'-Dioxy-azo-verbindungen in zwei Schritten neutralisiert. Nach SHINGU ist also die Chelatstruktur der o,o'-Dioxy-azo-verbindungen sehr beweglich im Vergleich zu derjenigen der o-Mono-oxy-azo-körper. Schon mit kleiner Aktivierungsenergie tritt daher eine Umlagerung ein. SHINGU erklärt daraus die vergrößerte Azidität und die vergrößerte Tendenz, Lacke zu bilden.

---

(1) J. Chem. Soc. Japan 60, 595 (1939); ref. in C.A. 36, 5469(1942).

(2) Am. Soc. 58, 1991 (1936): HENDRICKS konnte beim o,o'-Dioxy-azo-benzol nachweisen, dass im I.R.-Absorptionsspektrum der erste Oberton der OH-, wie der NH-Valenzschwingung fehlt. Er schloss daher auf die Dichelatstruktur, wobei beide OH-gruppen trans, und das ganze Molekül planar gelagert sind.

Eigene spektroskopische Untersuchungen, die mit einem Beckmann-Spektrophotometer 206 B. durchgeführt wurden, zeigten, dass die Absorptionsbanden von 2,2'-Dioxy-1,1'-azo-naphthalin, seinem Monomethyläther und dem 2-Oxy-1,1'-azo-naphthalin im sichtbaren Teil des Absorptionsspektrums ähnlich sind. Vor allem fällt das ähnliche Verhalten des Monoäthers und des o-Oxy-azo-farbstoffes auf, welche in Aethanol, Eisessig, Pyridin und Nitrobenzol als Lösungsmittel im sichtbaren Teil des Spektrums ähnlich absorbieren. Im ultravioletten Teil des Spektrum unterscheidet sich ihr Absorptionsspektrum aber wesentlich. Ob dieser Unterschied auf den Einfluss der Methoxygruppe, die die Hauptabsorption im sichtbaren Teil des Spektrums um ca. 25  $\mu$ , nach bathochrom, d.h. nach längeren Wellen verschiebt, zurückgeführt werden kann, erscheint uns als sehr wahrscheinlich. Es sei nur daran erinnert, dass auch Alkoxygruppen zur Mesomerie befähigt sind. Dadurch könnte die negative Elektronenwolke der Azo-Brücke beeinflusst werden, wodurch sich die veränderte U.V.-Absorption erklären liesse. Das Spektrum des o,o'-Dioxy-azo-körpers ist auch im sichtbaren Teil des Spektrums dadurch verschieden, dass sich in allen verwendeten Lösungsmitteln wie Aethanol, Eisessig, Nitrobenzol, Pyridin und Hexan ein neues, kleineres Absorptionsmaximum zeigt, das in Hexan und Nitrobenzol von der Hauptabsorptionsbande scharf getrennt erscheint. Die Lage und das Verhalten des Hauptabsorptionsmaximums ist demjenigen des Monoäthers und des o-Oxy-azo-farbstoffs ähnlich. Die neue Absorptionsbande scheint von der zweiten Hydroxylgruppe abzuhängen. Eventuell zeigt sie den zweiten Chelatring an. Aus unseren Aufnahmen würde dann, im Gegensatz zu SHINGU (1), folgen, dass in allen neutralen Lösungsmitteln beide Chelatringe bestehen würden. Wir glauben aber, dass die zweite Absorptionsbande eher den Einfluss der zweiten orthoständigen Hydroxylgruppe auf die Elektronenwolke der Azo-Brücke anzeigt. Der Einfluss von Lösungsmitteln auf die Konstitution wird von verschiedenen Forschern beschrieben. So bevorzugen nach SCHEIHE (2) Verbindungen die Ketoform, wenn sie in Lösungsmitteln gelöst sind, bei denen starke Dipole fehlen. ( $\text{CCl}_4$ , Benzol, Hexan, u.s.w.). Nach KUHN (3) und HODGSON (4) stabilisiert

- 
- (1) Siehe Seite 20 unter (1).
  - (2) A. 544, 250 (1940).
  - (3) A. 516, 143 (1935).
  - (4) J. Soc. Dyers Col. 120 (1944).

"anionoides" Pyridin die Azoform, dipolares Nitrobenzol (eventuell auch Eisessig) die Chinonhydrazonform, während in Benzol ein Gemisch der beiden tautomeren Formen und in Wasser überwiegend die Azoform besteht. Diese letzteren Schlüsse ergaben sich aus den spektroskopischen Untersuchungen von KUHN (1) an p-Oxy-azo-verbindungen. Da sich nun bei unseren Untersuchungen die Verschiebungen der Absorptionsbanden in bescheidenem Rahmen hielten, wenn wir das Lösungsmittel wechselten, scheint keine Tautomerie zwischen der Azo- und Chinonhydrazonform zu bestehen. Es besteht aber auch nicht die reine Azoform, da die Absorption der Azoform derjenigen des Diacetates, dessen Hauptabsorption bei 375  $m\mu$  liegt, oder derjenigen des Monoacetates des entsprechenden o-Oxy-azo-körpers, die bei 400  $m\mu$  liegt, ähnlich sein müsste. Die Absorption der stabilisierten Chinonhydrazonform liegt bei 475  $m\mu$ , also bedeutend ähnlicher derjenigen des o,o'-Dioxy-azo-körpers als die Hauptabsorptionen der Ester. Doch gilt wohl auch hier, wie schon bei den o-Oxy-azo-verbindungen, dass aus dieser relativen Ähnlichkeit kaum der Schluss gezogen werden darf, dass die o,o'-Dioxy-azo-verbindungen in Lösung in der Chinonhydrazonform bestehen. Es besteht wohl wieder die Wasserstoffbindung, wodurch Resonanz ermöglicht wird. Dadurch könnte die relativ langwellige Absorption erklärt werden. Wir erwähnen nur, dass auch die peri,peri'-Dioxy-azo-verbindungen relativ langwellig absorbieren, bei denen keine Chinonhydrazonform möglich ist. Dort kann die Farbe nur durch den Einfluss der o-ständigen Hydroxylgruppe erklärt werden. Durch die Wasserstoffbrückenbildung wird die Resonanz erleichtert, wodurch die relativ tiefe Farbe erklärt werden kann. Der hier festgestellte Unterschied in der Absorption des o,o'-Dioxy-azo-körpers gegenüber seinem Monoäther oder dem entsprechenden o-Oxy-azo-farbstoff könnte dadurch erklärt werden, dass Hexan und Nitrobenzol den Einfluss der o-ständigen Hydroxylgruppen auf die Azo-Brücke, also die Elektronenanordnung nicht beeinflussen, während Alkohol, Pyridin und Eisessig sich entweder an die Azo-Brücke oder an eine Hydroxylgruppe anlagern können, wodurch die Elektronenanordnung gestört wird. Dadurch könnte erklärt werden, dass in

---

(1) A. 516, 143 (1935).

Hexan und Nitrobenzol die beiden Absorptionsmaxima scharf getrennt erscheinen, während in den andern Lösungsmitteln die beiden Maxima noch erkennbar sind, die Trennung aber undeutlich ausfällt.

Wir untersuchten noch die Absorption der schwach alkalischen, blauen Form. Die Absorptionsbanden im sichtbaren Teil des Spektrums sind um ca. 100 m $\mu$  nach längeren Wellen verschoben. Auch hier kann man zwei Absorptionsmaxima nebeneinander unterscheiden. Diese Hauptabsorptionen liegen bei 595 und 625 m $\mu$ . Diese blaue Form bildet sich nur in wasserähnlichen Lösungsmitteln wie Alkohol, Pyridin u.s.w. In Hexan, Benzol oder Tetrachlorkohlenstoff tritt keine Salzbildung ein. Dieser charakteristische Unterschied hängt wohl eher damit zusammen, dass der pH von Hexan, Benzol und Tetrachlorkohlenstoff nicht oder nicht genügend beeinflusst werden kann, damit die Salzbildung, d.h. die blaue Form, die erst bei einem gewissen pH auftritt, eintreten kann. Nach HODGSON (1) ist ein Chelatring neutral sogar in wässrigem Milieu beständig. Er wird erst sauer, (Essigsäure vermag eventuell nicht öffnend zu wirken!) schwach alkalisch oder stark alkalisch geöffnet. Bei den Oxy-azo-Verbindungen könnte der Chelatring also neutral in allen Lösungsmitteln bestehen, doch öffnet er sich schon essigsauer, da die Oxy-azo-Verbindungen, Mono-, wie Dioxy-azo-Körper acetylierbar sind. Ob in neutralen Lösungsmitteln eine Dichelatstruktur besteht, könnte nur das Infrarot-Spektrum zeigen. HENDRICKS (2) bewies dadurch für das o,o'-Dioxy-azo-benzol die Dichelatstruktur. Wir hatten leider nicht die Möglichkeit, ein Infrarot-Spektrum aufzunehmen. Ein Unterschied in der Lage der Hauptabsorptionsbanden im Sichtbaren zwischen dem o,o'-Dioxy-azo-Farbstoff und seinem Monoäther verdient noch erwähnt zu werden: Die Hauptabsorptionsbande des Monoäthers liegt bei etwas längeren Wellen, also bathochromer als die Hauptabsorption der o,o'-Dioxy-azo-Verbindung. Im ultravioletten Teil des Spektrums absorbieren der o,o'-Dioxy-azo-Farbstoff und sein Monoäther ähnlich.

---

(1) J. Soc. Dyers Col. 43 (1944).

(2) Am. Soc. 58, 1991 (1936).



c.) Folgerungen:

- 1.) Die Salzbildung an der Sulfo-Gruppe ist ohne Einfluss auf die Farbe der o,o'-Dioxy-azo-farbstoffe.
- 2.) Alle hier untersuchten o,o'-Dioxy-azo-Verbindungen werden in zwei Schritten neutralisiert. In schwachem Alkali, Soda oder Ammoniak, bildet sich nur das Monoalkalisalz, das tiefblau gefärbt ist. In konzentrierteren Lösungen tritt die Blaufärbung früher auf. Die blaue Form beruht aber nicht nur auf der Dispersitätsänderung, da sich auch eine alkoholische Lösung, die ca.  $10^{-6}$  Mol Farbstoff/Liter enthielt, auf Zusatz von Ammoniak sofort blau färbte. Mit starkem Alkali bildet sich ein Dialkalisalz, das orange gefärbt ist.
- 3.) Die oben genannte Salzbildung ist reversibel.
- 4.) In unpolaren Lösungsmitteln tritt keine Salzbildung auf, doch beruht diese Tatsache nicht direkt auf der Chelatringbildung, sondern eher darauf, dass der pH solcher Lösungsmittel nicht beeinflusst werden kann.
- 5.) In allen mit Wasser mischbaren Lösungsmitteln tritt Salzbildung auf.
- 6.) Die Farbe der verschiedenen Formen hängt kaum mit einer Strukturänderung zusammen, da bis heute die Cisform nie nachgewiesen werden konnte (1).
- 7.) Die o,o'-Dioxy-azo-farbstoffe werden in sodaalkalischem Milieu nur monoalkyliert. Es bildet sich dabei, wie auch bei der stark alkalischen Monoalkylierung, stets ein Gemisch der beiden isomeren Monoäther. Die Monoalkylierung verschiebt den Farbton nach bathochrom.
- 8.) Die 1-Stellung wird bevorzugt alkyliert.
- 9.) Bei monoalkylierten o,o'-Dioxy-azo-farbstoffen lässt sich die 1-ständige Hydroxylgruppe, im Gegensatz zu den o-Oxy-azo-Verbindungen, sodaalkalisch mit Dialkylsulfaten nicht veräthern.
- 10.) In konz. Lauge können die o,o'-Dioxy-azo-farbstoffe dialkyliert werden. Dabei bilden sich gelbe bis gelb-orange Produkte.
- 11.) Die Mono- wie die Diäther der o,o'-Dioxy-azo-Körper werden durch konz. Lauge beim Erhitzen zu den o,o'-Dioxy-azo-farbstoffen verseift.
- 12.) Es bilden sich nur Sauerstoffderivate beim Verestern und Veräthern.
- 13.) Die o,o'-Dioxy-azo-Verbindungen bilden mit Kupfer Komplexe, sog. Chelate, in denen das Verhältnis Kupfer zu Farbstoff 1:1 beträgt.
- 14.) Die hier hergestellten peri,o'-Dioxy-azo-farbstoffe verhalten sich wie die o,o'-Dioxy-azo-Verbindungen. Sie lassen sich nachchromieren und werden in zwei Schritten neutralisiert.

---

(1) COOK, Soc. 1938, 876.

15.) Der hier hergestellte peri,peri'-Dioxy-azo-farbstoff verhält sich den o,o'-Dioxy-azo-verbindungen sehr ähnlich. Er wird auch in zwei Schritten neutralisiert, lässt sich aber nicht nachchromieren. Die Salzbildung ist auch hier reversibel.

16.) Es konnten, ausser den Bisulfitanlagerungsverbindungen der 2-ständigen Hydroxylgruppen, keine weiteren Anhaltspunkte gefunden werden, die auf die Chinonhydrazonform schliessen liessen.

17.) Die spektroskopischen Untersuchungen zeigten, dass, wenn in unpolaren Lösungsmitteln die Chelatstruktur besteht, und sich diese Form im Absorptionsspektrum des sichtbaren und ultravioletten Teils des Spektrums anzeigt, die gleiche Form in allen neutralen Lösungsmitteln besteht.

18.) Da sich die Absorptionsbanden beim Aendern des Lösungsmittels nur wenig verschoben, muss eine Form vorliegen, die gegen äussere Einflüsse ziemlich beständig ist.

19.) Die o,o'-Dioxy-azo-verbindungen bestehen wahrscheinlich in einer Form, in der über die Wasserstoff-Brücken Resonanz stattfindet. Die Anordnung der Atome würde dabei azoformartig sein, während die  $\pi$ -Elektronen frei resonieren könnten. Beim Öffnen der Chelatringe, d.h. bei der Dialkalisalzbildung, bestehen die Farbstoffe bevorzugt in der Azoform. Die Dialkalisalzbildung ist von einem hypsochromen Effekt begleitet. Durch diese Annahmen liess sich die relativ tiefe Farbe der o,o'-Dioxy-azo-verbindungen in neutraler Lösung erklären.

20.) Die blaue, schwach alkalische Form der o,o'-Dioxy-azo-körper lässt sich dadurch erklären, dass bei der Abionisierung des einen Protons die Resonanzmöglichkeiten vergrössert werden, wodurch die tiefe Farbe hervorgerufen würde.

21.) Die Chinonhydrazonform spielt bei den o,o'-Dioxy-azo-verbindungen sicher nicht die grosse Rolle, die ihr immer wieder zugeschrieben wird, da sich die peri,peri'-Dioxy-azo-farbstoffe, die keine Ketoform bilden können, sehr ähnlich verhalten.

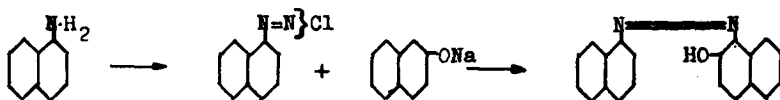
22.) Beide Hydroxylgruppen der o,o'-Dioxy-azo-farbstoffe reagieren als aktiver Wasserstoff nach Zerewitinoff-Tschugaeff.

---

P R A K T I S C H E R   T E I L

A. Herstellung der o-Oxy-azo-farbstoffe.

1.) 2-Oxy-1,1'-azo-naphthalin. (Naphthylaminbordeaux) (1).



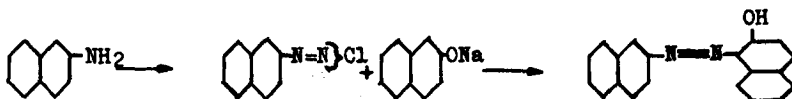
Herstellung:

Diazotiertes 1-Naphthylamin (2) kuppelte mit 2-Naphthol in alkalischer Lösung sofort zum Farbstoff. Man kristallisierte den Niederschlag aus Alkohol um, wobei das Naphthylaminbordeaux in granatroten Nadeln ausfiel. Der Schmelzpunkt lag bei 230°C. (Lit.: 230°C.) Der Farbstoff löste sich in Xylol gelbrot, in Eisessig rot und schlecht orangerot in Alkohol. In Alkalien war das Oxy-azo-naphthalin unlöslich. In Alkohol oder Pyridin/Wasser bildete sich mit Bisulfit eine gelbe Anlagerungsverbindung (4).

Die Ausbeute an Farbstoff betrug über 95%.

Beim Kochen des Farbstoffes mit Essigsäureanhydrid unter Zusatz von Natriumacetat bildete sich das Acetat vom Smp. 119°C.

2.) 2-Oxy-1,2'-azo-naphthalin. (Azotürkischrot) (3).



Herstellung:

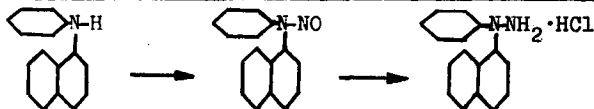
Man diazotierte 2-Naphthylamin nach FIERZ und BLANGEY (2) und kuppelte in alkalischer Lösung mit 2-Naphthol. Die Farbstoffbildung begann sofort. Der in wässrigem Milieu unlösliche Farbstoff fiel orangerot aus. Aus Anilin erhielt man durch Fällern mit Alkohol rotbraune Nadeln, die bei 178°C schmelzen. (Lit.: 176 - 179°C.) Die Ausbeute an Oxy-azo-naphthalin war praktisch quantitativ.

In Alkohol löste sich der Farbstoff orange, in Eisessig orangerot. In verdünnten Alkalien war das Oxy-azo-naphthalin unlöslich. In Alkohol oder in Pyridin/Wasser bildete sich mit Bisulfit ein gelbes Anlagerungsprodukt.

Das Acetat, das aus Benzol umkristallisiert wurde, zeigte einen Schmelzpunkt von 115°C. (Lit.: 117°C.) Es löste sich in Alkohol hellgelb und zeigte auf Zusatz von Essigsäure keinen Farbumschlag nach Rot. (Im Gegensatz zum Ausgangsprodukt).

- (1) SCHULTZ, "Farbstofftabellen", S.41 (1920); MELDOLA, Soc. 65, 837. KUNZ, B. 31, 1531 (1898).
- (2) FIERZ, BLANGEY, "Grundl. Operationen d. Farbenchemie", S.234 (1942).
- (3) SCHULTZ, "Farbstofftabellen", S.44 (1920); NIETZKI, B. 19, 1282 (1886); MELDOLA, Soc. 65, 836.
- (4) B.A.S.F., D.R.P. 5411, in Frdl. 1, 359 (1887).

3.) Herstellung des N-arylierten o-Oxy-azo-farbstoffes.



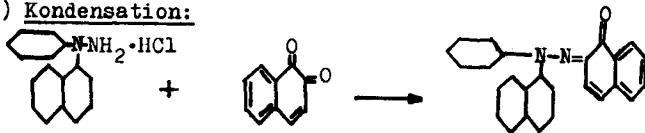
a.) Darstellung des N-Phenyl-1-naphthylhydrazins aus N-Phenyl-1-Naphthylamin.

Diese Methode ist bereits in der Literatur beschrieben (1). Die Nitrosierung des Phenyl-naphthylamins vom Schmelzpunkt  $61,8^{\circ}\text{C}$  (Lit.:  $62^{\circ}\text{C}$ ) verlief mit ca. 92%-iger Ausbeute. Der Schmelzpunkt der Nitrosoverbindung lag bei  $90^{\circ}\text{C}$ . (Lit.:  $92^{\circ}\text{C}$ .) Die Reduktion des Nitrosokörpers nach KAUL (2) in Eisessig mittels Zinkstaub gab eine Ausbeute von ca. 67% an N-Phenyl-1-naphthylhydrazinhydrochlorid. (Lit.: Ausbeute ca. 70%).

b.) Darstellung des  $\beta$ -Naphthochinons:

Das  $\beta$ -Naphthochinon wurde nach FIESER (3) aus 1-Amino-2-naphthol, das man aus Orange II durch Reduktion mit Natriumhydrosulfid hergestellt hatte, durch Oxydation mit Ferrichlorid in salzsaurer Lösung hergestellt. Die Ausbeute betrug ca. 90%. (Lit.: 92%). Das  $\beta$ -Naphthochinon zersetzte sich zwischen  $145-147^{\circ}\text{C}$ . (Smp. Lit.: ca.  $145^{\circ}\text{C}$ ).

c.) Kondensation:



5,44 g (0,02 Mol) N-Phenyl-1-naphthylhydrazinhydrochlorid wurden in 130 ccm Eisessig und 60 ccm Wasser gelöst und zu einer Lösung von 3,2 g (0,02 Mol)  $\beta$ -Naphthochinon in 150 ccm Eisessig gegeben. Nach einer Kondensationszeit von 15 Minuten fällte man durch Zugabe von Wasser das Kondensationsprodukt aus. Der Niederschlag wurde mit Bisulfidlösung und Wasser gewaschen. Die Ausbeute an getrocknetem Rohprodukt betrug 1,72 g oder 23%.

- 
- (1) FISCHER, HEPP, B. 20, 1247 (1887).
  - (2) FIERZ, BLANGEY, KAUL, Helv. 29, 1765 (1946).
  - (3) FIESER, Org. Synth. Col. Vol. 2, 430 (1944).

Das braunrote Kondensationsprodukt wurde in Benzol gelöst. Man chromatographierte an Aluminiumoxyd, bis sich nur noch eine orangerote Zone zeigte. Die Ausbeute betrug 550 mg oder 7,3% an rotem Produkt. Die analysenreine Verbindung schmolz bei 190,5°C.

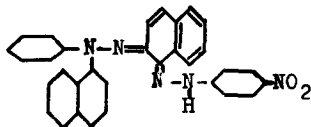
Analyse: 15,03 mg Substanz gaben 45,77 mg CO<sub>2</sub> und 6,92 mg H<sub>2</sub>O  
4,884 " " " 0,315 ccm N<sub>2</sub> (21°, 722 mm)

C <sub>26</sub> H <sub>18</sub> ON <sub>2</sub>	Ber.	C	83,40	H	4,85	N	7,48 %
	Gef.	C	83,10	H	5,15	N	7,11 %

Die alkoholische Lösung dieses Farbstoffes, der eine stabilisierte Chinonhydrazonform darstellt, wurde auf Zusatz von konz. Salzsäure karminrot gefärbt. Die neutrale Lösung war gelborange.

Die Spaltung mit Hydrosulfit ergab 1-Oxy-2-amino-naphthalin, das nach LIEBERMANN wie folgt nachgewiesen wurde: Die ammoniakalische Lösung des 2-Amino-1-naphthols wurde beim Stehen an der Luft grün. Ueberschichtete man mit Aether, so färbte sich der Aether violett (1).

Bei der Kondensation mit p-Nitrophenylhydrazin bildete sich ein Produkt, das sich in Alkalien blau löste und einen Schmelzpunkt von 207° C aufwies. Dieses Kondensationsprodukt schien ein Dihydrazon des β-Naphthochinons zu sein:



---

(1) BRUNNER, "Analyse der Azofarbstoffe", S.72 (1929).

Für die sorgfältige Ausführung der Analysen spreche ich der Leiterin des mikro-analytischen Laboratoriums der technisch-chemischen Abteilung der E.T.H., Frau Dr. M.GRUETTER-AEBI, sowie ihrer Nachfolgerin, Frl. L. KUNZ, meinen besten Dank aus.

4.) Sulfierete o-Oxy-azo-farbstoffe:

Allgemeines über die Diazotierung und Kupplung :

Die Diazotierung des 1- wie des 2-Naphthylamins wurde nach FIERZ - BLANGEY (1) ausgeführt. Die Kupplung fand in sodaalkalischem Milieu statt. Da diese o-Mono-oxy-azo-farbstoffe neutral und sauer in der Kälte schwer oder unlöslich sind, betragen die Ausbeuten ca. 90% der Theorie.

Ausführungsbeispiel:

7,16 g (0,05 Mol) 1-Naphthylamin wurden in einem 500 ccm Rundkolben mit 60 ccm heissem Wasser und 5 ccm konz. Salzsäure unter Kochen gelöst. Die filtrierte Lösung wurde mit 6 ccm konz. Salzsäure versetzt und unter kräftigem Schütteln unter dem Wasserhahn abgekühlt. Das Chlorhydrat des 1-Naphthylamins fiel so in feinen, weissen Nadeln aus.

Diese Suspension wurde mit 100 g Eis versetzt und gut durchgeschüttelt. Dann gab man auf einmal 3,45 g (0,05 Mol) Natriumnitrit zu. Der Kolben wurde sofort mit einem Gummistopfen verschlossen. Nachdem man ca. 15 Minuten geschüttelt hatte, war die Diazotierung fertig. Unter Zusatz von Aktivkohle wurde die braune Lösung filtriert. Man stumpfte mit Bikarbonat ab und goss die Lösung in eine sodaalkalische Lösung von 11,2 g (0,05 Mol) 1,4-Naphtholsulfosäure. Die Kupplung begann sofort und war nach kurzer Zeit beendet. Man säuerte mit verdünnter Salzsäure an, wobei der Farbstoff als violetter Niederschlag ausfiel. Er wurde abfiltriert und aus natronalkalischer Lösung umgefällt. Die Ausbeute betrug 18 g an rotvioletterm Pulver, das sind ca. 90% der Theorie.

a.) Farbstoffe mit der Hydroxylgruppe in 1-Stellung:

Diazokomponente	Kupplungskomponente
1-Naphthylamin	1,4-Naphtholsulfosäure
1- "	1,5- " "
2- "	1,4- " "
2- "	1,5- " "

---

(1) FIERZ, BLANGEY, "Grundleg. Operationen d. Farbenchemie", S. 234 (1942).

Eigenschaften:

In kaltem Wasser schwer bis nicht löslich; heiss mit roter, bis karminroter Farbe löslich.

In verdünnten Mineralsäuren praktisch unlöslich.

In verdünnten Alkalien kalt schwerer als warm löslich. Schon mit heisser Sodalösung zeigte sich ein Farbumschlag von Rot nach Orange. Die Filterproben der sodaalkalischen, wie der natronalkalischen Lösungen zeigten die gleiche Farbe. (Im Gegensatz zu den 2-Naphtholderivaten). Es genügte also schon 2n Sodalösung zur Bildung des Dialkalisalzes.

In sodaalkalischer Lösung liess sich, wenn nötig unter Zusatz von Alkohol, die 1-ständige Hydroxylgruppe mit Dialkylsulfat alkylieren. Mit schwach saurer Bisulfitlösung bildete sich kein gelbes Anlagerungsprodukt. Erwärmte man die 1-Naphtholderivate längere Zeit mit Bisulfitlösung oder Bisulfit/Phenylhydrazin, so wurden diese Farbstoffe gespalten.

Die monoalkylierten Farbstoffe wurden durch konz. Natronlauge bei 130°C zu den entsprechenden Mono-oxy-azo-verbindungen verseift.

b.) Farbstoffe mit der Hydroxylgruppe in 2-Stellung:

Diazokomponente	Kupplungskomponente
1-Naphthylamin	2,6-Naphtholsulfosäure
1- "	2,7- " "
2- "	2,6- " "
2- "	2,7- " "

Eigenschaften:

In Wasser und verdünnten Mineralsäuren kalt und heiss unlöslich.

In 2n Sodalösung kalt unlöslich, heiss orangerot löslich. In 2n Natronlauge kalt wie warm gelb bis gelborange löslich. Die Filterproben der sodaalkalischen und natronalkalischen Lösungen zeigten verschiedene Farbe. Die Filterprobe der stark alkalischen Lösung war gelber. 2n Sodalösung genügte nicht, um ein beständiges Dialkalisalz zu bilden. Die Alkylierung der 2-ständigen Hydroxylgruppe gelang erst in stark alkalischer Lösung. Mit schwachsaurer Bisulfitlösung bildete sich sehr schnell ein gelbes Anlagerungsprodukt, woraus sich beim Erwärmen mit 2n Sodalösung der Ausgangsfarbstoff zurückbildete. Beim Erhitzen mit Bisulfitlösung trat

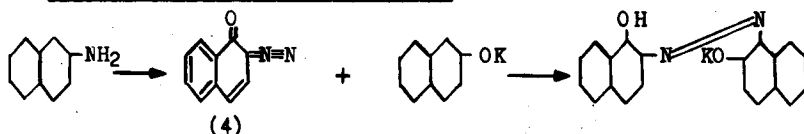


keine Spaltung ein. Beim Erwärmen mit Bisulfit/Phenylhydrazin bildete sich die Bisulfitanlagerungsverbindung des o-Dihydrazons (1). Die alkylierten Farbstoffe, die mit 2n Essigsäure keinen bathochromen Farbumschlag mehr zeigten, wurden mit konz. Natronlauge beim Erhitzen auf 130°C zum entsprechenden Ausgangsfarbstoff verseift, der mit 2n Essigsäure nach Rot umschlag. Die Monoalkylderivate waren in Lösung gelb gefärbt (Azonaphthalintypus !).

Allgemeines: Die 1-Naphthylaminderivate sind röter gefärbt als die 2-Naphthylaminderivate.

### B. Herstellung der o,o'-Dioxy-azo-farbstoffe:

#### 1.) 1,2'-Dioxy-2,1'-azo-naphthalin.



#### Herstellung des Diazoxys:

28,6 g (0,2 Mol) 2-Naphthylamin wurden nach den Angaben von PIERZ und BLANGEY (2) diazotiert. Die braungelbe Diazolösung wurde zusammen mit Tierkohle von ausgefallenen Harzen filtriert. Die Weiterverarbeitung geschah nach den Angaben von BAMBERGER (3). Die Diazolösung wurde mit 75 g Natriumacetat abgestumpft und unter gutem Rühren in dünnem Strahl in eine gekühlte Lösung von 75 g festem Natron und 180 g Ferricyankalium in 3 Litern Wasser einfließen gelassen. Man filtrierte sofort von braunen Flocken ab. Die Lösung wurde dann in den Eiskeller gestellt. Nach 2 Stunden filtrierte man vom ausgefallenen Diazoxyd oder dem sog. Naphthochinondiazid ab. Aus der Mutterlauge fiel beim Stehen über Nacht noch weiteres Diazid in Nadeln aus. Das Naphthochinondiazid wurde aus heissem, hochsiedendem Ligroin umkristallisiert, indem man das Diazoxyd in das erhitzte Ligroin eintrug und sofort nach dem Filtrieren kühlte. Das Naphthochinondiazid fiel in gelben Schuppen oder Nadeln aus. Der Schmelzpunkt des reinen Produktes lag bei 75°C (Lit.: 76°C.). Die Ausbeute betrug 14 g oder 41% der Theorie. Das Diazoxyd wurde mit konz. Salzsäure olivgrün. Bei Wasserzugabe fiel das Diazoxyd unverändert wieder aus. Beim Stehen an der Luft färbte sich das Produkt bald kupferrot. Der Schmelzpunkt des kupferroten Produktes lag bedeutend tiefer als derjenige des reinen Produktes.

---

(1) P. RUGGLI, Helv. 15, 75 (1932).

(2) Siehe Seite 28 unter (2).

(3) J. pr. 105, 251 - 65 (1923).

(4) In der Chinonform geschrieben nach WILSON, Soc. 2082 (1949).

### Kupplung:

8,5 g (0,05 Mol) 1,2-Napththochinon-2-diazid wurden in 55 ccm Alkohol gelöst und zu einer 40°C warmen Lösung von 7,2 g (0,05 Mol) 2-Napththol und 2,8 g (0,05 Mol) Kaliumhydroxyd in 50 ccm Alkohol gegossen. Die Kupplung setzte sofort ein. Bereits nach zwei Minuten war die Lösung blau gefärbt. Nach dem Stehen über Nacht wurden die ausgefallenen, violetten Nadeln abfiltriert. Man erhielt 8,9 g dunkelviolette, graphitische Nadeln, das sind 50,5% der Theorie. (Auf das Monokaliumsalz berechnet). Diese Nadeln lösten sich gut mit blauer Farbe in Alkohol. Bei der Kupplung fiel also das Monokaliumsalz direkt aus. Weitere 6 g an Farbstoff wurden erhalten, wenn man die blaue Kupplungslösung mit 2n Essigsäure versetzte, bis die blaue Farbe der Lösung nach Rot umschlug. Das mitausgefallene 2-Napththol wurde durch Waschen mit warmer n Natronlauge gewegewaschen. Durch Umfällen aus Alkohol erhielt man noch 4 g ziemlich reinen Farbstoff. Die Gesamtausbeute betrug also etwa 76% an freiem Dioxo-azo-napththalin.

### Eigenschaften:

Mono-Kaliumsalz: In 25%-igem Ammoniak kalt unlöslich; beim Erhitzen ziemlich schwer löslich, erst Blaugrün, zuletzt Blau. In n Natronlauge unlöslich. Beim Erwärmen wurde die Oberfläche des ungelösten Produktes rötlich, um bald nachher wieder eine schwarzblaue Farbe anzunehmen. (Umlagerung).

In Alkohol gut löslich mit tief blauer Farbe. Bei Zugabe von Essigsäure fiel der freie Farbstoff, der in Alkohol schwer löslich ist, in roten Schuppen oder Blättchen aus.

In Wasser und verd. Mineralsäuren unlöslich.

In Eisessig mit orangeroter Farbe löslich.

In konz. Schwefelsäure mit ultramarinblauer Farbe löslich. Auf Wasserzusatz fiel der freie, rote Farbstoff wieder aus.

### Freier Dioxo-azo-farbstoff:

In 25%-igem Ammoniak kalt gut löslich, zuerst violett, dann nach relativ langsamer Umlagerung nach Blau umschlagend.

In n Natronlauge kalt karmin- bis purpurrot löslich. Beim Erwärmen schlug die Lösung nach Violettblau um. Bei Zusatz von Wasser fiel die freie Form wieder aus. (Hydrolytische Spaltung des Kaliumsalzes). In Alkohol mit roter Farbe schlecht löslich. Auf Zusatz von Ammoniak nach Blau, auf Zugabe von festem Kali zuerst nach Blau, dann nach Gelb umschlagend. Die blaue Farbe zeigte das

Monoalkalisalz an, während die gelbe Farbe diejenige des Dialkalisalzes, das ähnlich dem Azonaphthalin gefärbt sein muss, war.

In Wasser und verd. Mineralsäuren unlöslich.

In Eisessig orangerot löslich.

In konz. Schwefelsäure mit ultramarinblauer Farbe löslich. Beim Verdünnen mit Wasser fiel der freie Dioxy-azo-farbstoff wieder aus.

Der Schmelzpunkt des analysenreinen Produktes lag bei 213-214<sup>o</sup>C (korr).

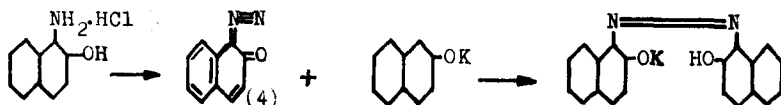
Analyse: 16,13 mg Substanz gaben 45,13 mg CO<sub>2</sub> und 6,61 mg H<sub>2</sub>O  
 2,931 mg " " 0,225 ccm N<sub>2</sub> (22<sup>o</sup> C, 723 mm)

C <sub>20</sub> H <sub>14</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Ber.	C	76,42	H	4,49	N	8,91%
	Gef.	C	76,36	H	4,59	N	8,45%

Bei der Bestimmung des aktiven Wasserstoffs nach ZEREWITINOFF-TSCHUGAEFF ergaben 6,674 mg Substanz 1,063 ccm CH<sub>4</sub> (714 mm, 20<sup>o</sup>C) oder 0,930 ccm CH<sub>4</sub> (760 mm, 0<sup>o</sup>C).

C <sub>20</sub> H <sub>14</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Ber.	2 H <sup>+</sup>	=	0,63 %
	Gef.	H <sup>+</sup>	=	0,63 %

2.) 2,2'-Dioxy-1,1'-azo-naphthalin.



Herstellung des Diazoxydes:

19,5 g (0,1 Mol) 1-Amino-2-naphthol-hydrochlorid wurden nach der Vorschrift der J.R. GEIGY A.G. (1) unter Zusatz von 5 g Kupfersulfat mit 7 g Natriumnitrit diazotiert. (Das Aminonaphthol stellte man am reinsten her, indem man Orange II (diazotierte Sulfanilsäure + 2-Naphthol) in schwach alkalischer Lösung mit Natriumhydrosulfit reduzierte (2)). Das Diazoxyd wurde aus der filtrierten, gelben Lösung mit Kochsalz ausgesalzen, abfiltriert und mit gesättigter Kochsalzlösung gut gewaschen. Die Ausbeute an gelbem Diazokörper betrug 8,5 - 10,2 g, das sind 50-60% der Theorie.

Der Schmelzpunkt lag bei 95<sup>o</sup>C (korr.) (Lit.: 94,5-95<sup>o</sup>C (3)).

(1) D.R.P. 172446, Frdl. 8, 646 (1905 - 07).

(2) FIESER, Org. Synth. Coll. Vol. 2, 35 (1944).

(3) BAMBERGER, J. pr. 105, 270 (1923).

(4) In der Chinonform geschrieben nach WILSON, Soc. 2082 (1949).

Kupplung:

8,5 g (0,05 Mol) 1,2-Naphthalindiazoxyd (2,1-Naphthochinon-1-diazid) wurden in 75 ccm Aethanol gelöst und zu einer Lösung von 7,2 g (0,05 Mol) 2-Naphthol und 2,8 g (0,05 Mol) Kaliumhydroxyd in 50 ccm Alkohol und 5 ccm Wasser gegeben. Schon nach einer halben Stunde war die Lösung blau gefärbt. Beim Stehen über Nacht fiel ein grosser Teil des Farbstoffes aus. Die blauschwarzen, violettrotlich schimmernden Nadeln wurden abfiltriert und mit n Natronlauge gewaschen. Man spülte mit Wasser gut nach und trocknete den Niederschlag. Die Ausbeute betrug zwischen 5 und 8,5 g an direkt ausgefallenem Farbstoff, das sind 28,6-48,6% der Theorie. (Auf das Monokaliumsalz berechnet). Die Mutterlauge wurde mit Essigsäure angesäuert, wobei sich ein roter Niederschlag bildete. Die amorphe Fällung wurde abfiltriert und durch Waschen mit n Natronlauge vom mitausgefallenen 2-Naphthol befreit. Dieses rote Pulver war in Alkohol schwer mit roter Farbe löslich. Aus dem stark verunreinigten Produkt liess sich beim Umfällen aus Alkohol noch 1 g an freiem Farbstoff gewinnen. Die Gesamtausbeute betrug daher 6 - 9,6 g oder 34 - 54,5% an Farbstoff.

Eigenschaften:

Monokaliumsalz: In Alkohol mit blauer Farbe gut löslich. Auf Zusatz von Essigsäure schlug die blaue Farbe des Monoalkalisalzes nach Rot um, wobei der schwerer lösliche freie o,o'-Dioxy-azofarbstoff ausfiel. Bei Zugabe von festem Kali schlug die Farbe nach Gelb um. Es bildete sich das Dialkalisalz.

In Wasser beim Erwärmen mit karminroter Farbe löslich, später Niederschlag.

In verdünnten Säuren unlöslich.

In Eisessig kalt gelborange, warm rötlich orange löslich.

In konz. Salzsäure unlöslich.

In konz. Schwefelsäure mit ultramarinblauer Farbe löslich. Bei Wasserzugabe fiel der Farbstoff in roten Flocken wieder aus.

In 25%-igem Ammoniak mit blaugrüner Farbe schwer löslich.

In n Natronlauge erst rötlich, beim Erwärmen blau löslich. Bei Wasserzugabe fiel der Farbstoff in roten Flocken aus. (Hydrolytische Spaltung des Monoalkalisalzes.)

Freier Dioxy-azo-farbstoff:

In Alkohol schwer mit roter Farbe löslich. Bei Zugabe von Ammoniak bildete sich die blaue Form (das Monoalkalisalz); bei Zugabe von festem Kali bildete sich zuerst das blaue Monoalkalisalz, beim Stehenlassen oder Erwärmen das gelb gefärbte Dialkalisalz.

In Wasser unlöslich.

In verd. Säuren unlöslich.

In konz. Salzsäure unlöslich.

In konz. Schwefelsäure ultramarinblau löslich. Bei Wasserzusatz fiel die rote Form wieder aus.

In 25%-igem Ammoniak erst in der Hitze mit blauer Farbe schwer löslich. In verd. Natronlauge erst beim Erwärmen mit blauer Farbe schwer löslich. Bei Wasserzugabe fiel die rote Form wieder aus. (Hydrolytische Spaltung des Monoalkalisalzes).

Anmerkung zur Kupplung:

Führte man die Kupplung unter Zusatz von mehr Wasser durch, so entstand ein Gemisch von Monoalkalisalz und freiem o,o'-Dioxy-azo-farbstoff nebeneinander, da ein Teil des Monoalkalisalzes bereits hydrolytisch gespalten wurde. Die Kupplungslösung war in diesem Fall blaugrün gefärbt, da der freie Dioxy-azo-körper fein verteilt hellgelb erscheint.

Aus der blauen, alkoholischen Lösung erhielt man beim Ansäuern mit Essigsäure das freie 2,2'-Dioxy-1,1'-azo-naphthalin in roten Blättchen.

Das analysenreine Produkt schmolz bei 237 - 238°C (korr.).

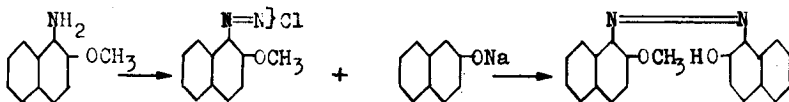
Analyse: 9,04 mg Substanz gaben 0,74 ccm N<sub>2</sub> (26°, 722 mm)

$C_{20}H_{14}N_2O_2$  Ber. N 8,91 % Gef. 8,88 %

Bei der Bestimmung des aktiven Wasserstoffes nach ZEREWITINOFF-TSCHUGAEFF ergaben 4,846 mg Substanz 0,790 ccm CH<sub>4</sub> (723 mm, 24°C) oder 0,691 ccm CH<sub>4</sub> (760 mm, 0°C).

$C_{20}H_{14}O_2N_2$  Ber. 2 H<sup>+</sup> = 0,63 %  
Gef. H<sup>+</sup> = 0,64 %

3.) 2,2'-Dioxy-azo-naphthalin durch entmethylierende Kupferung  
des 2-Methoxy-2'-oxy-1,1'-azo-naphthalins.



Herstellung der Diazoverbindung:

17,3 g (0,1 Mol) 1-Amino-2-methoxy-naphthalin wurden mit einem Ueberschuss an 2n Schwefelsäure mit Hilfe einer Pipette unter das Niveau einer angesäuerten, 8 g Natriumnitrit (Ueberschuss) enthaltenden Lösung unter gutem Rühren und Kühlen in dünnem Strahl einfließen gelassen. Auf diese Weise gelang es, die Blaugrünfärbung, die bei einer normalen Diazotierung immer auftrat und auf eine Nebenreaktion schliessen lässt, weitgehend zu verhindern.

Kupplung:

Die mit Bikarbonat abgestumpfte Diazolösung wurde in eine wässrige Lösung von 14,4 g (0,1 Mol) 2-Naphthol, 4 g (0,1 Mol) Natron und 2 g Soda einfließen gelassen. Die Kupplung begann sofort und war nach kurzer Zeit beendet. Der in wässrigem Milieu unlösliche Farbstoff fiel direkt aus. Er wurde abfiltriert und mit n Natronlauge und Wasser gut gewaschen. Die Ausbeute an violetterm Pulver betrug 30,5 g oder 93% der Theorie. Der Niederschlag wurde in Toluol heiss gelöst. Zur filtrierten Lösung gab man das gleiche Volumen Alkohol. Dabei fiel sofort ein Teil des Farbstoffs aus. Dieser in Alkohol schwerlösliche Teil, der 11 g wog und ein blauschwarzes Aussehen hatte, schmolz bei 224° C. (Produkt I). Beim Abdestillieren des Lösungsmittels erhielt man einen in Alkohol leichter löslichen Teil, der ein rothraunes Pulver darstellte und bei 177°C schmolz. Dieser Teil wog 17,5 g (Produkt II).

Die Mikroanalysen stimmten für beide Produkte:

Produkt I: 18,37 mg Substanz gaben 51,82 mg CO<sub>2</sub> und 7,83 mg H<sub>2</sub>O  
16,65 mg " " 1,29 ccm N<sub>2</sub> (28°, 725 mm)

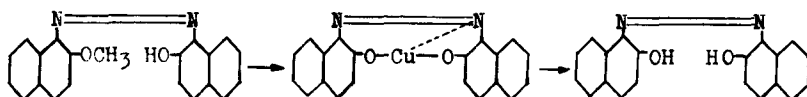
C<sub>21</sub>H<sub>16</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub> Ber. C 76,82 H 4,91 N 8,53 %  
Gef. C 76,98 H 4,77 N 8,38 %

Produkt II: 16,34 mg Substanz gaben 46,15 mg CO<sub>2</sub> und 6,95 mg H<sub>2</sub>O  
20,98 mg " " 1,57 ccm N<sub>2</sub> (28°, 725 mm)

C<sub>21</sub>H<sub>16</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub> Ber. C 76,82 H 4,91 N 8,53 %  
Gef. C 77,08 H 4,76 N 8,10 %

Beim Chromatographieren an Talk oder Aluminiumoxyd zeigte es sich, dass beide Produkte Bestandteile zweier Verbindungen aufwiesen. Das Produkt I war grössten Teils ein Farbstoff, der oben im Chromatogramm als blaue Zone adsorbiert wurde. Ein kleinerer Teil, der weiter unten im Chromatogramm eine violettrote Zone bildete und der Hauptbestandteil des Produktes II war, wurde eluiert. Dieser Farbstoff, der in Benzol rotorange gefärbt war, schmolz bei 187 - 188°C(korr.). In Alkohol löste sich dieses Produkt karminrot. Mit festem Kali schlug die Farbe der Lösung nach Gelborange um, der Farbe des Monoalkalisalzes. Beim Eluieren der blauen Zone erhielten wir ein Produkt, das sich in Benzol mit purpurner Farbe löste und in Alkohol gelöst, bei Kalizusatz nur nach Rot umschlug. Beim Umkristallisieren des Produktes I aus Ligroin bildete sich beim Abkühlen ein Niederschlag, der sich in Benzol auch mit purpurner Farbe löste und sich auch sonst ähnlich verhielt. Diese Verbindung schmolz bei 246 - 247°C(korr.). Die Konstitution dieses Nebenproduktes konnte nicht aufgeklärt werden, doch könnte es ein Dis-azo-farbstoff sein, der durch Selbstkupplung des diazotierten Alkoxy-amino-naphthalins mit noch undiazotiertem und nachfolgender Diazotierung des gebildeten Monoazofarbstoffs entstände. Aus dem Produkt I wie II liess sich durch entmethylierende Kupferung je eine Verbindung herstellen, die sich wie der erwartete o,o'-Dioxy-azo-körper verhielt.

Entmethylierende Kupferung (1):



6,65 g (0,02 Mol) des Monoäthers vom Schmelzpunkt 188°C wurden mit 6 g Kupferchlorid x 2H<sub>2</sub>O in 60 ccm Wasser und 300 ccm Pyridin 48 Stunden lang unter Rückfluss erhitzt. Die erhaltene Lösung wurde in gekühlte, verdünnte Schwefelsäure gegossen, wobei der unlösliche Komplex ausfiel. Der Niederschlag wurde abgenutscht, mit n Schwefelsäure und Wasser gewaschen und getrocknet. Die Ausbeute an Kupferkomplex betrug 7,5 g oder 96% der Theorie. Der Kupferkomplex löste sich mit violetter Farbe in Alkohol. Bei Zusatz von festem Natron zeigte sich kein Farbumschlag.

---

(1) M. HUNGERBUEHLER, Diss. E.T.H., S. 27 (1949).

Spaltung des Kupferkomplexes:

3,75 g (0,01 Mol) des Kupferkomplexes wurden mit 3 ccm konz. Salzsäure 4 Tage stehen gelassen. Das unlösliche Produkt wurde abgenutscht und mit 100 ccm Wasser neutral gewaschen. Man löste eine Probe des Niederschlages in Alkohol. Die rote, alkoholische Lösung schlug auf Zusatz von Ammoniak in Blau, auf Zusatz von festem Kali zuerst in Blau, dann in Gelb um. Man gewann 3 g an o,o'-Dioxy-azo-Verbindung, das sind ca. 95% der Theorie. Der Schmelzpunkt des mehrmals aus Alkohol und Ligroin umkristallisierten Produktes lag bei 232°C. (Smp.: Reiner o,o'-Dioxy-azofarbstoff: 237 - 38°C).

Die Bestimmung des Kupfers (1):

Das Volumen des Waschwassers und der konz. Salzsäure zusammen betrug 103 ccm. Diese Flüssigkeit, die das Kupfer enthielt, wurde mit Bromwasser versetzt und gekocht, bis alles Brom ausgetrieben war. Man gab nun zur Lösung, die das Kupfer in zweiwertiger Form enthielt, 6 g Kaliumjodid und titrierte das ausgeschiedene Jod mit n/10 Thiosulfatlösung unter Zusatz von Stärke zurück. Man benötigte 98,3 ccm n/10 Thiosulfatlösung; dies entspricht einer Kupfermenge von 0,624 g. Das sind 98% des Kupfers, wenn wir dem Komplex das Verhältnis von Farbstoff zum Kupfer von 1:1 zu Grunde legen.

---

(1) Nach HAEN-LOW: In TREADWELL, "Lehrbuch d. analyt. Chemie", S. 581 (1941).



#### 4.) Sulfiierte o,o'-Dioxy-azo-farbstoffe.

##### Allgemeines:

Herstellung der Ausgangsprodukte:

Die nicht im Handel erhältlichen Aminonaphtholsulfosäuren wurden entweder durch Nitrosieren der entsprechenden Naphtholsulfosäuren und nachfolgender Reduktion oder aus den entsprechenden Farbstoffen des o-Benzol-azo-naphtholsulfosäuretypus durch reduktive Spaltung hergestellt.

##### a.) Diazotierung der o-Amino-naphthol-sulfosäuren:

Werden Amino-naphthol-sulfosäuren, deren Aminogruppe in Ortho-Stellung zur Hydroxylgruppe steht, mit Natriumnitrit normal in saurer Lösung behandelt, so entstehen an Stelle der erwarteten Diazoverbindungen die entsprechenden Naphthochinonsulfosäuren. Die Diazotierung muss daher nach der Vorschrift von SANDMEYER (1) unter Zusatz von Kupfersalzen in neutraler Lösung durchgeführt werden. Die meistens goldgelben Diazokörper wurden durch Ansäuern, Aussalzen oder durch Zugabe von Bariumchlorid als schwer lösliche Bariumsalze gewonnen. Die Ausbeuten lagen zwischen 60 und 90% der theoretisch berechneten Menge.

##### b.) Kupplung:

Die Kupplung wurde in sodaalkalischer Lösung bei 40 - 60°C ausgeführt. (Durch Kupplung in stark alkalischem Medium erhielt man die gleichen Farbstoffe.)

Die einzelnen o,o'-Dioxy-azo-farbstoffe wurden je nach den Löslichkeitsverhältnissen ausgesalzen oder durch Variieren des pH-Wertes gewonnen.

Die Farbstoffe wurden durch Umfällen weiter gereinigt.

---

(1) J.R. GEIGY, A.G., D.R.P. 171024, in Frdl. 8, 640 (1905 - 07).

Ausführungsbeispiel:

a.) Diazotierung:

24 g (0,1 Mol) 1-Amino-2-naphthol-7-sulfosäure, die durch reduktive Spaltung der 1-Benzol-azo-2-naphthol-7-sulfosäure mit Natriumhydrosulfit in sodaalkalischer Lösung hergestellt worden war, wurden in 200 ccm Wasser aufgeschlämmt und mit 1,6 g Kupfer-(II)-chlorid versetzt. Man diazotierte bei 0°C unter gutem Rühren, indem man eine konzentrierte Lösung von 7 g (ca. 0,1 Mol) Natriumnitrit einfließen liess. In dem Masse, wie sich die Diazotierung vollzog, verschwand die Suspension der Aminonaphtholsulfosäure. Nach dem Filtrieren der Diazolösung unter Zusatz von Tierkohle fällte man durch Zugabe von Bariumchlorid aus der schwach angesäuerten Lösung das Diazoxyd als schwer lösliches Bariumsalz aus. Der gelbbraune Niederschlag wurde abfiltriert und mit gesättigter Kochsalzlösung gut gewaschen. Die Ausbeute an getrocknetem Diazoxyd betrug 22 g oder 69% der Theorie.

b.) Kupplung:

14,4 g (0,1 Mol) 2-Naphthol wurden in 50 ccm 2n Natronlauge, 12 g fester Soda und 50 ccm Wasser gelöst. Zu dieser Lösung gab man bei einer Temperatur von 40°C 22 g (0,07 Mol) 1-Diazo-2-naphtholsulfosäure-(7) als Bariumsalz. Die Farbe der Reaktionslösung ging von Grün in ein dunkles Violett über. Nach 8 Stunden wurde das Kupplungsgemisch erhitzt. Man filtrierte heiss vom Bariumcarbonat ab und wusch den Niederschlag mit heisser Sodalösung nach, bis die Waschflüssigkeit farblos war. Aus der blauen Lösung wurde der Farbstoff durch Kochsalz ausgesalzen. Die ausgefallene 2,2'-Dioxy-1,1'-azo-naphthalin-7-sulfosäure wurde abfiltriert und mit gesättigter Kochsalzlösung gewaschen. Der getrocknete Farbstoff bildete ein blaues Pulver. Er wurde aus Sodalösung umgefällt.

Anmerkung: Bei der Kupplung von 1,2-Naphthalindiazoxyd und 2,7-Naphtholsulfosäure in sodaalkalischer Lösung sollte auch der o,o'-Dioxy-azofarbstoff entstehen. Auf diesem Wege wurde der Farbstoff aber nur in sehr schlechter Ausbeute und stark verunreinigt erhalten. Es gelang uns nicht, einen o,o'-Dioxy-azo-farbstoff auf diesem Wege in genügender Ausbeute und genügend rein zu erhalten. Daher wurden die auf diesem Wege hergestellten Farbstoffe nicht näher untersucht.

---

Hergestellte sulfierte o,o'-Dioxy-azo-farbstoffe.

1,1'-Dioxy-2,2'-azo-farbstoff:

Diazokomponente	Kupplungskomponente
2,1-Aminonaphthol-4-sulfosäure	1,5-Naphtholsulfosäure

Eigenschaften: Mit Bisulfit bildete sich keine Anlagerungsverbindung. Beim Erwärmen mit Bisulfit oder Bisulfit/Phenylhydrazin wurde der Farbstoff teilweise gespalten, teils unverändert zurückgewonnen. Der Umschlagspunkt der sauren, roten Form in die blaue, schwach alkalische Form lag beim pH von 7,2 - 7,4.

1,2'-Dioxy-1',2'-azo-farbstoffe:

Diazokomponente	Kupplungskomponente	
2,1-Aminonaphthol-5-sulfosäure	2,6-Naphtholsulfosäure	III
2,1- " -5- "	2-Naphthol	V
1,2- " -6- "	1,5-Naphtholsulfosäure	IV

Eigenschaften: Mit Bisulfit bildeten sich gelbe bis gelborange Anlagerungsverbindungen, aus denen durch Erwärmen mit 2n Sodalösung die Ausgangsfarbstoffe zurück erhalten wurden. Der Umschlagspunkt der roten, sauren in die blaue, schwach alkalische Form lag beim pH von ca. 7,2.

2,2'-Dioxy-1,1'-azo-farbstoffe:

Diazokomponente	Kupplungskomponente	
1,2-Aminonaphthol-6-sulfosäure	2-Naphthol	I
1,2- " -7- "	2- "	II

Eigenschaften: Mit Bisulfit bildeten sich sehr schnell gelbe Anlagerungsverbindungen, die beim Erwärmen mit 2n Sodalösung zu den Ausgangsfarbstoffen verseift wurden. Der Umschlagspunkt der roten, sauren in die blaviolette, schwach alkalische Form lag bei einem pH von ca. 8,0 - 8,3.

Allgemeines: Alle diese o,o'-Dioxy-azo-farbstoffe zeigen in Lösung bei pH-Änderung zwei Umschlagspunkte: Ihre saure Form ist rot bis rotorange, die schwach alkalische blau und die stark alkalische Form orange gefärbt. Sie färben Wolle aus essigsauerm Bade ziegelrot bis violett an. Beim Nachchromieren erhält man dunkelblaue bis dunkelviolette Farbtöne, die sich vor allem durch gute Echtheiten auszeichnen.

#### 5.) Sulfurierte o-Alkoxy-o'-oxy-azo-farbstoffe.

##### Allgemeines:

Herstellung der o-Alkoxy-amino-naphthalinsulfosäuren:

Sie wurden durch reduktive Spaltung aus den alkylierten Farbstoffen des o-Benzol-azo-naphtholsulfosäuretypus gewonnen. Die Alkylierung dieser o-Oxy-azo-farbstoffe gelang nach den Angaben von GHIGI (1), indem man sie in 30%-iger Natronlauge zwischen 40 und 60°C mit einem ca. 15-fachen Ueberschuss an Dimethylsulfat oder Diäthylsulfat behandelte. Die durch die Reduktion anfallenden o-Amino-alkoxy-naphthalinsulfosäuren wurden, sofern sie nicht direkt aus der Reduktionslösung ausfielen, durch Zugabe von konz. Salzsäure gefällt oder mit Kochsalz ausgesalzen, nachdem das mitentstandene Anilin durch Wasserdampf aus der schwach alkalischen Lösung entfernt worden war.

##### a.) Diazotierung:

Um die bei normaler, saurer Diazotierung immer entstehende, blau-grüne Farbe, die auf eine Nebenreaktion schliessen lässt, zu vermeiden, verfuhr man folgendermassen:

Die sodaalkalisch gelöste Alkoxy-amino-naphthalinsulfosäure wurde unter die Oberfläche einer angesäuerten Nitritlösung gleichzeitig mit der nötigen Menge an Mineralsäure unter Köhlen und Röhren einfliessen gelassen; oder man liess das sodaalkalische Gemisch von Sulfosäure und Natriumnitrit unter das Niveau einer verdünnten Mineralsäurelösung unter Köhlen und Röhren einfliessen.

##### b.) Kupplung:

Man liess die mit Bikarbonat abgestumpfte Diazolösung in die sodaalkalische Lösung des Naphtholats oder einer Naphtholsulfosäure einfliessen, wobei die Kupplung sofort von statten ging. Die gebildeten Farbstoffe waren in kalter Sodalösung teils schwer, teils unlöslich. Wir fällten die Farbstoffe daher durch Ändern des pH's aus. Sie wurden durch Umfällen gereinigt.

---

(1) G. 70, 206 (1940).

Ausführungsbeispiel:

Die Diazoverbindung des 1-Amino-2-äthoxy-naphthalins wurde nach der auf Seite 37 beschriebenen Vorschrift hergestellt. Man diazotierte 9,4 g (0,05 Mol) 1-Amino-2-äthoxy-naphthalin und liess die Lösung in eine sodaalkalische Lösung von 11,25 g (0,05 Mol) 2,6-Naphtholsulfosäure einfliessen. Die Farbstoffbildung begann sofort. Aus der sodaalkalischen Kupplungslösung fiel ein grosser Teil des gebildeten Farbstoffes direkt aus. Ein anderer Teil blieb in Lösung. Der in sodaalkalischem Milieu leichter lösliche Farbstoff zeigte eine blaue Nuance. Der Zusatz von Alkali veränderte die Farbe der Lösung nur wenig. Im Gegensatz dazu veränderte der in Sodalösung schwerer lösliche Farbstoff seine violette Farbe in starkem Alkali in Gelborange. Die zwei Farbstoffe, die nebeneinander entstanden waren, liessen sich auf Grund ihrer verschiedenen Löslichkeit in Sodalösung ziemlich gut trennen. Der monoalkylierte o,o'-Dioxy-azo-farbstoff war also in sodaalkalischem Milieu sehr schwer löslich. Er wurde durch Umkristallisation und Umfällung gereinigt. Der als Nebenprodukt entstandene blaue Farbstoff, der dem bei der Herstellung des unsulfierten o-Methoxy-o'-oxy-azo-farbstoffs entstandenen Nebenprodukt ähnlich ist, könnte, wie schon auf Seite 38 erwähnt, ein Dis-azo-farbstoff sein. Es gelang uns aber nicht, die Konstitution dieses blauen, als Nebenprodukt entstehenden Farbstoffs aufzuklären.

Hergestellte monoalkylierte Farbstoffe:

	Diazokomponente	Kupplungskomponente
I	1-Amino-2-methoxy-naphthalinsulfosäure-6	2-Naphthol
II	1- " -2-äthoxy- " " -6	2- " "
III	1- " -2-äthoxy- " " -6	1,5-Naphtholsulfosäure
IV	2- " -1- " - " " -5	2-Naphthol
V	2- " -1- " - " " -5	2,6-Naphtholsulfosäure
VI	1- " -2- " - " " -7	2-Naphthol
VII	1-Amino-2-methoxy-naphthalin	2,6-Naphtholsulfosäure
VIII	1- " -2- " " "	2,7- " "
IX	1- " -2- " " "	1,5- " "
X	1-Amino-2-äthoxy-naphthalin	2,6- " "
XI	1- " -2- " " "	2,7- " "
XII	1- " -2- " " "	1,5- " "

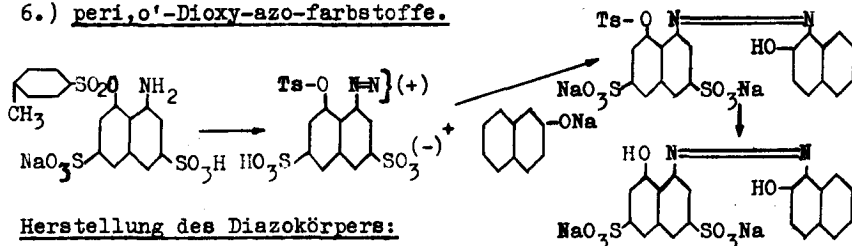
Eigenschaften:

Die 1-ständige Hydroxylgruppe bildete mit Sodalösung im Gegensatz zu den o-Oxy-azo-farbstoffen kein beständiges Alkalisalz. Erst in stark alkalischem Milieu trat Salzbildung ein. Die 1- wie die 2-ständige Hydroxylgruppe liess sich erst in stark alkalischer Lösung mit Dialkylsulfaten alkylieren. Die 2-ständige Hydroxylgruppe lagerte Bisulfit an im Gegensatz zu den 1-Naphtholderivaten, die beim Erwärmen mit Bisulfitlösung gespalten wurden.

Die Alkoxygruppen der Monoäther in 1- wie in 2-Stellung wurden durch 30%-ige Natronlauge verseift (Temp.: 130°C), wobei sich der entsprechende o,o'-Dioxy-azo-farbstoff bildete.

Alle die oben angeführten Monoäther waren neutral mit purpurner bis violetter Farbe löslich. Die Alkoxygruppe verschob die Farbnuance nach Bathochrom. Bei Zusatz von festem Kali bildete sich das gelborange gefärbte O-Alkalisalz. Die Monoäther waren in stark alkalischem Milieu mit Dialkylsulfaten zu den Diäthern alkylierbar, die in neutraler Lösung gelb gefärbt waren und bei Zusatz von Essigsäure keinen Farbumschlag zeigten. Auch diese Diäther konnten mit 30%-iger Natronlauge beim Erhitzen auf 130°C zu den entsprechenden o,o'-Dioxy-azo-farbstoffen verseift werden.

6.) peri,o'-Dioxy-azo-farbstoffe.



Herstellung des Diazokörpers:

11,6 g (0,02 Mol) O-p-Toluolsulfo-H-säure (1) (81%-ig) wurden in 300 ccm Wasser gelöst. Man gab dazu bei 0°C, wobei ein Teil der Sulfosäure bereits ausgefallen war, 5,2 g konz. Salzsäure und 1,4 g (0,02 Mol) Natriumnitrit. Dann wurden sofort 40 ccm gesättigte Kochsalzlösung zugegeben. Die Diazoverbindung fiel bald als flockiger Niederschlag aus. Nach Stehen über Nacht wurde der gelbe Diazokörper abfiltriert und mit gesättigter Kochsalzlösung gut gewaschen. Die Mutterlauge war hell orange gefärbt. Die gelbe Diazoverbindung kuppelte in sodaalkalischer Lösung nicht mit sich selbst. Es war also keine diazotierte H-säure durch Verseifen des Toluolsulfosäureesters entstanden.

(1) Dieses Produkt war uns zuvorkommenderweise von der J.R.GEIGY A.G. zur Verfügung gestellt worden, wofür wir an dieser Stelle bestens danken.

### Kupplung:

Die Diazoverbindung der O-p-Toluolsulfo-H-säure wurde zu einer Lösung von 2 g (0,05 Mol) 2-Naphthol, 25 ccm 2n Natronlauge und 50 ccm 2n Sodalösung gegeben und bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Es bildete sich sehr schnell der mono-"tosylierte" peri,o'-Dioxy-azo-farbstoff, der orange gefärbt war. Da dieser Farbstoff harzig ausfiel, wurde die Verseifung der Toluolsulfosäureestergruppe in der Kupplungslösung durchgeführt. Man gab 50 ccm 2n Natronlauge zu und erwärmte eine halbe Stunde auf dem Wasserbad. Dabei entstand der peri,o'-Dioxy-azo-farbstoff, der durch konz. Salzsäure gefällt wurde. Der Niederschlag wurde abfiltriert und durch Lösen in Sodalösung und Ausfällen mit konz. Salzsäure gereinigt. Die Ausbeute betrug 7,2 g an violetterm Pulver, das sind ca. 72,5% der Theorie.

### Eigenschaften:

Dieser Dioxy-azo-farbstoff zeigte bei pH-Änderung zwei Umschlagspunkte: In verdünnten Laugen löste er sich mit zinnoberroter, in sodaalkalischer Lösung mit purpurner und in verdünnten Säuren mit karminroter Farbe. Durch konz. Salzsäure wurde der Farbstoff als violetter Niederschlag vollständig gefällt.

In Wasser orangerot löslich.

In Pyridin orange löslich; auf Zugabe von  $\text{NH}_3$  schlug die Farbe nach Violett um.

Aus essigsaurer Lösung wurde Wolle weinrot angefärbt. Beim Nachchromieren mit  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  bildete sich ein Blauviolett. Beim Nachkupfern entstand ein Violett.

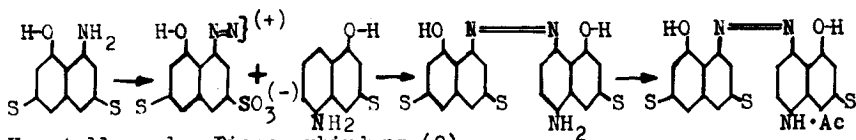
Auf dem gleichen Wege wurde der peri,o'-Dioxy-azo-farbstoff mit 1-ständiger Hydroxylgruppe hergestellt. Als Kupplungskomponente verwendeten wir 1,5-Naphtholsulfosäure. Die veresterte Hydroxylgruppe wurde wieder mit 2n Natronlauge verseift.

### Eigenschaften:

Diese beiden Farbstoffe lösten sich sauer karminrot, sodaalkalisch blau und stark alkalisch gelborange. In neutraler Lösung waren sie violett gefärbt. Aus essigsauerm Bade wurde Wolle karminrot angefärbt. Die Färbung schlug beim Waschen mit Ammoniak nach Blau um. Mit Essigsäure gewaschen entstand wieder der karminrote Farbton. Die Nachchromierung oder die Färbung auf mit Chromsalzen vorgebeizte Wolle ergab einen violetten Farbton, der sich in einer Ammoniakatmosphäre nicht veränderte.

---

7.) peri,peri'-Dioxy-azo-farbstoff (1).



Herstellung der Diazoverbindung (2):

6,82 g (0,02 Mol aufs saure Natronsalz berechnete) H-säure löste man in 10 ccm 10%-iger Sodalösung, verdünnte auf 500 ccm und fällte die H-säure durch Zusatz von 50 ccm konz. Salzsäure aus. Man diazotierte bei 5°C mit n-Natriumnitritlösung. Beim Aus-salzen fiel die Diazoverbindung gelb aus. Wir bestimmten zugleich die Nitritzahl. Die verwendete H-säure war 92%-ig. Die gelbe Diazolösung wurde abgenutscht und mit gesättigter Kochsalzlösung gewaschen.

Kupplung:

In eine mit Natriumacetat abgestumpfte, essigsäure Suspension von 5 g 1-Oxy-5-amino-3-sulfosäure (M-säure; Ueberschuss) in 330 ccm Alkohol und 20 ccm Wasser wurde die diazotierte H-säure einge-tragen. Man liess die Kupplungslösung bei Zimmertemperatur stehen. Die Farbstoffbildung trat ziemlich schnell ein. Nach Stehen über Nacht wurde der gebildete Farbstoff, der grösstenteils ausge-fallen war, abfiltriert. Man wusch den Niederschlag mit gesättigter Kochsalzlösung und Alkohol.

Wir erhielten 8 g an violetterm Pulver.

Eigenschaften:

Dieser Farbstoff liess sich diazotieren und kuppelte mit R-salz zu einem blauen Farbstoff. Der Farbstoff war sauer und schwach alkalisch violettblau gefärbt. Stark alkalisch zeigte er eine orange Farbe.

Acetylierung der Aminogruppe:

4 g des Farbstoffes wurden sodaalkalisch gelöst. Zu dieser violetten Lösung liessen wir bei einer Temperatur von 50°C ca. 50 g Essig-säureanhydrid unter gutem Rühren zutropfen. Sobald die Lösung karminrot gefärbt war, wurde die Acetylierung unterbrochen. Es war ein ziemlich einheitliches Produkt entstanden. Nur die Amino-gruppe war acetyliert worden. Die beiden Hydroxylgruppen wurden vermutlich durch die Wasserstoffbindung mit der Azo-Brücke vor der Acetylierung unter den oben angegebenen Bedingungen geschützt. Der Farbstoff wurde aus schwach alkalischer Lösung ausgesalzen. Er wurde durch Lösen in sodaalkalischer Lösung und Aussalzen mit ge-sättigter Kochsalzlösung gereinigt.

Wir erhielten 3,2 g dunkelblaues Pulver.

(1) PEREKALIN, J.Gen.Chem. (U.S.S.R.) 17, 1788-1800, ref. in C.A. 42, 5857 (1948).

(2) FIERZ, BLANGEY, "Grundl.Operationen d.Farbenchemie", S.367(1942).



Eigenschaften:

Dieser Dioxy-azo-farbstoff zeigte beim Variieren des pH's drei Formen: Er war in saurer Lösung karminrot, schwach alkalisch blau und stark alkalisch orange gefärbt. Beim Nachchromieren des violett auf Wolle färbenden Farbstoffs trat Spaltung ein. Mit Chromsalzen vorgebeizte Wolle wurde violett angefärbt. Dieser Dioxy-azo-farbstoff liess sich nicht nachchromieren.

3. Versuche zur Fixierung der Chinonform.

1.) Alle in dieser Arbeit hergestellten unsulfierten o-Oxy- und o,o'-Dioxy-azo-farbstoffe wurden mit "Girard-Reagens T" (1) behandelt.

Ausführungsbeispiel:

315 mg (0,001 Mol) 2,2'-Dioxy-1,1'-azo-naphthalin wurden in 100 ccm absolutem Alkohol und 8 g Eisessig (100%-ig) mit 5 g "Girard-Reagens T" 2 Stunden am Rückflusskühler gekocht. Nach dem Erkalten goss man auf Eis und neutralisierte mit Soda so weit, dass Bromthymolblaupapier sich noch nicht blau färbte. Das Gesamtvolumen betrug 800 ccm. Wir filtrierten den ausgefallenen, nicht umgesetzten Farbstoff ab. In der wässrigen Lösung war kein wasserlösliches Produkt vorhanden, das als Hydrazon auf die Chinonhydrazonform schliessen liesse.

Resultat: Es lag kein Anzeichen vor, dass die Chinonhydrazonform als solche oder als Grenzform eines mesomeren Systems beim oben untersuchten Farbstoff eine Rolle spielt.

Wir untersuchten mit dem gleichen Resultat folgende Farbstoffe: 1,2'-Dioxy-2,1'-azo-naphthalin, 2-Oxy-1,1'-azo-naphthalin, 2-Oxy-1,2'-azo-naphthalin und 2-Methoxy-2'-oxy-1,1'-azo-naphthalin.

2.) Die sulfierten und die unsulfierten o,o'-Dioxy-azo-farbstoffe wurden in Eisessig, Alkohol und Pyridin mit Phenylhydrazin, p-Nitro- und 2,4-Dinitro-phenylhydrazin behandelt. Die Reaktionsprodukte zeigten in allen untersuchten Fällen mit Soda die blaue und mit starkem Alkali die orange Farbe der o,o'-Dioxy-azo-farbstoffe. Es wurden alle auf Seite 42 erwähnten Farbstoffe untersucht.

Ergebnis: Wir konnten keinen Anhaltspunkt dafür finden, dass die sulfierten o,o'-Dioxy-azo-verbindungen oder die unsulfierten in der Chinonhydrazonform bestehen oder sich in die Chinonform umlagern können.

---

(1) A. GIRARD, Helv. 19, 1095 (1936): Das "Girard-Reagens T" ist das Hydrazid des Betains, des völlig methylierten Glykokolls,  $\text{Cl}(\text{CH}_3)_3\text{NCH}_2\text{CONHNH}_2$ , und bildet mit Ketonen wasserlösliche Hydrazone.

3.) Herstellung von Acetaten und Benzoaten und Kondensationsversuche mit Hydrazinen:

a.) Herstellung des Diacetats des 2,2'-Dioxy-1,1'-azo-naphthalins:

320 mg (0,001 Mol) o,o'-Dioxy-azo-naphthalin wurden in 10 ccm Essigsäureanhydrid unter Zusatz von 0,5 g wasserfreiem Natriumacetat 48 Stunden am Rückflusskühler erhitzt. Aus der gekühlten Lösung wurde durch Wasserzusatz das Diacetat abgeschieden. Wir kristallisierten das Acetat aus Aethanol um. Das Produkt löste sich gelb in Alkohol und gab auf Zusatz von Essigsäure keinen Farbumschlag. Das Produkt, das sich den Monoacetaten der o-Oxy-azo-naphthaline analog verhielt, schmolz bei 158 - 159°C (korr.).

b.) Herstellung der Dibenzoate des 2,2'-Dioxy-1,1'-azo- und 1,2'-Dioxy-2,1'-azo-naphthalins:

Je 320 mg (0,001 Mol) der o,o'-Dioxy-azo-naphthaline wurden in 10 ccm Pyridin mit 2 g (ca. 7-facher Ueberschuss) Benzoylchlorid behandelt und über Nacht stehen gelassen. Dann goss man in eisgekühlte n-Schwefelsäure, wobei die Benzoate verunreinigt mit Benzoessäure ausfielen. Die Niederschläge wurden abgenutscht, mit gekühlter n-Schwefelsäure und nach dem Neutralwaschen mit Wasser, mit kalter Bikarbonatlösung gewaschen. Man erhielt Produkte, die leicht verseifbar waren, die sich in Alkohol gelb lösten und auf Zusatz von Essigsäure keinen Farbumschlag zeigten. Da die Dibenzoate leicht verseifbar waren, wurden sie direkt, wie sie anfielen, verwendet.

c.) Herstellung der Dibenzoate der sulfierten Dioxy-azo-farbstoffe:

Ausführungsbeispiel: 4 g (ca. 0,01 Mol) 2,2'-Dioxy-1,1'-azo-naphthalin-7-sulfosäure wurden in 100 ccm Pyridin mit 15 g (ca. 5-facher Ueberschuss) Benzoylchlorid versetzt. Nach 2-stündigem Kochen unter Rückfluss, liess man über Nacht stehen. Dann wurde die Lösung mit Bikarbonat alkalisch gemacht und das Pyridin ausgeäthert. Nachher wurde die Lösung angesäuert und mit Aether die Benzoessäure ausgezogen. Der dibenzoylierte Farbstoff wurde durch Kochsalz ausgesalzen. Man erhielt ein braunes Pulver, das sich in Alkohol und Wasser gelb löste und auf Zusatz von Alkali zum Ausgangsfarbstoff verseift wurde. Die gelbe Lösung der Dibenzoylverbindung schlug bei Zusatz von Essigsäure nicht um.

---

Die Dibenzoate folgender Farbstoffe wurden nach der angeführten Vorschrift hergestellt:

2,2'-Dioxy-1,1'-azo-naphthalin-6-sulfosäure,

1,2'- " -1',2- " - " -5- "

Nach der gleichen Vorschrift wurden die Monobenzoate der folgenden monoalkylierten o,o'-Dioxy-azo-farbstoffen hergestellt:

2-Aethoxy-2'-oxy-1,1'-azo-naphthalin-6-sulfosäure,

2-Oxy-2'-äthoxy -1,1'- " - " -6- "

1-Oxy-2'- " -2,1'- " - " -5- "

d.) Kondensationsversuche:

Die beiden unter b.) hergestellten unsulfierten Dibenzoylverbindungen und die unter a.) hergestellte Diacetylverbindung wurden in der Kälte in absolutem Alkohol mit "Girard-Reagens T" (1) behandelt. Nach wochenlangem Stehen zeigte es sich, dass kein wasserlösliches Hydrazone entstanden war. Beim Verseifen der Reaktionsprodukte entstanden die o,o'-Dioxy-azo-farbstoffe.

Folgerungen: Bei den unsulfierten o,o'-Dioxy-azo-Verbindungen entstanden nur Sauerstoff-acyl-derivate.

Die sulfierten Mono- und Dibenzoylverbindungen der o,o'-Dioxy-azo-farbstoffe, die unter c.) angeführt wurden, liessen wir unter verschiedenen Bedingungen wochenlang mit Phenylhydrazin, p-Nitro- und 2,4-Dinitro-phenylhydrazin stehen. Die Kondensationsversuche verliefen negativ, da beim Verseifen der Reaktionsprodukte immer wieder der Ausgangsfarbstoff entstand.

Resultat: Auch bei den sulfierten o,o'-Dioxy-azo-farbstoffen, die hier untersucht wurden, entstanden nur Sauerstoffbenzoate.

Allgemein: Es konnte bei den hier untersuchten o,o'-Dioxy-azo-Verbindungen keine Chinonhydrazoneform nachgewiesen werden.

---

(1) Siehe Seite 48 unter (1).

#### D. Alkylierungen.

##### 1.) Alkylierung der o-Oxy-azo-farbstoffe mit 1-ständiger Hydroxylgruppe.

###### Ausführungsbeispiel:

400 mg (ca. 0,001 Mol) Farbstoff aus diazotiertem 1-Naphthylamin und 1,4-Naphtholsulfosäure wurden in 50%-igem Alkohol unter Zusatz von fester Soda unter Kochen am Rückflusskühler mit 25 g Dimethylsulfat behandelt. (Ca. 200-facher Ueberschuss an Dimethylsulfat.) Das methylierte Produkt war in sodaalkalischer Lösung sehr schwer löslich im Gegensatz zu dem unmethylierten Ausgangsprodukt, das sich in Sodalösung ziemlich leicht unter Bildung des Dinatriumsalzes löste. Der Methyläther löste sich in Alkohol und Wasser mit gelber Farbe. Säuerte man die gelbe, neutrale Lösung mit Essigsäure an, so zeigte sich kein Farbumschlag nach Rot, wie es geschah, wenn man eine gelborange, sodaalkalische Lösung des freien o-Oxy-azo-farbstoffes mit Essigsäure ansäuerte. Durch Kochen mit konz. Natronlauge wurde der Monoäther zum Ausgangsfarbstoff zurückverseift.

Folgerung: Die o-Oxy-azo-farbstoffe mit 1-ständiger Hydroxylgruppe sind bereits in sodaalkalischer Lösung mit Dialkylsulfaten alkylierbar. Denn es gelang uns, alle auf Seite 30 erwähnten 1-Naphtholderivate auf diese Weise zu veräthern.

##### 2.) Alkylierung der o-Oxy-azo-farbstoffe in starkem Alkali.

Da unter den unter 1.) angegebenen Bedingungen die 2-Naphtholderivate nicht veräthert wurden, führten wir die Alkylierung folgendermassen durch:

###### Ausführungsbeispiel:

800 mg (0,002 Mol) Farbstoff aus diazotiertem 1-Naphthylamin und 2,6-Naphtholsulfosäure wurden mit 2 g (ca. 15-facher Ueberschuss) Diäthylsulfat veräthert, indem man in 20 ccm Natronlauge von 30% bei einer Temperatur von 80°C das Dialkylsulfat zum Farbstoff unter Rühren zutropfen liess. Es bildete sich ein orange gelbes Produkt, das sich neutral gelb löste und auf Zugabe von Essigsäure keinen Farbumschlag zeigte. Der Ausgangsfarbstoff war in essigsaurer Lösung orangerot gefärbt.

Resultat: Alle in dieser Arbeit hergestellten o-Oxy-azo-farbstoffe (1) konnten nach dieser Methode, die nach den Angaben von GHIGI, G. 70, 206 (1940), durchgeführt wurde, alkyliert werden. Die gelben Monoäther wurden durch konz. Natronlauge zu den Oxy-azo-farbstoffen zurückverseift.

---

(1) Siehe Seiten 30/31.

3.) Monoalkylierung der o,o'-Dioxy-azo-farbstoffe.

a.) Alkylierung in stark alkalischem Milieu:

2 g (0,005 Mol) Farbstoff aus 1,2-Amino-naphthol-6-sulfosäure und 2-Naphthol wurden in 100 ccm Wasser und 20 ccm Natronlauge (36° Bé) bei einer Temperatur von 50°C unter gutem Rühren mit 10-14 ccm Dimethylsulfat (ca. 20-30-facher Ueberschuss) oder bei einer Temperatur von 80°C mit 12-14 ccm Diäthylsulfat (ca. 20-30-facher Ueberschuss) alkyliert, bis eine angesäuerte Probe mit Sodalösung nicht mehr blau wurde. Das monoalkylierte Produkt war in 2n Sodalösung praktisch kaum löslich. Durch Ansäuern wurde der Monoäther quantitativ gefällt.

b.) Sodaalkalische Alkylierung:

2 g (0,005 Mol) Farbstoff aus 2,1-Amino-naphthol-5-sulfosäure und 2-Naphthol wurden in Sodalösung mit 12-15 ccm Diäthylsulfat (ca. 20-30-facher Ueberschuss) behandelt, bis eine angesäuerte Probe auf Sodazusatz nicht mehr blau wurde. Der in Sodalösung schwerer lösliche, in 1-Stellung alkylierte Farbstoff fiel grösstenteils aus. Der in 2-Stellung monoalkylierte Farbstoff blieb in Lösung und wurde durch Ansäuern gefällt. Durch mehrmaliges Umfällen aus Sodalösung konnte der in 1-Stellung verätherte Farbstoff ziemlich rein erhalten werden, wie es sich beim Vergleichen der Eigenschaften mit den aus den äthylierten Komponenten hergestellten Monoäthern zeigte. Es zeigte sich, dass sich mehr von dem in 1-Stellung verätherten Farbstoff gebildet hatte als vom Isomeren. Auch die reduktive Spaltung des Aethylierungsproduktes zeigte die gleichen Resultate.

Die Alkylierung in stark alkalischem Milieu nach a.) gab ein Aethylierungsprodukt, das ähnlich zusammengesetzt war, wie das durch sodaalkalische Alkylierung erhaltene Produkt.

c.) Reduktive Spaltung des Alkylierungsproduktes:

1 g des monoäthylierten Farbstoffes wurde in heisser, sodaalkalischer Lösung mit Natriumhydrosulfit gespalten. Die Reduktionslösung wurde, sobald Entfärbung eingetreten war, gekühlt, mit 2n Essigsäure angesäuert und sofort wieder bikarbonatalkalisch gemacht. Man ätherte aus, wobei das Aminonaphthol und das Alkoxyaminonaphthalin in den Aether gingen. Der Aether wurde mit Kochsalzlösung neutral gewaschen. Beim Ausschütteln mit n Natronlauge unter Eiszugabe färbte sich der Aether dunkelbraun.

Mit starkem Alkali wurde das Aminonaphthol ausgezogen: Auszug I.

Der Aether wurde mit Kochsalzlösung neutral gewaschen. Dann zog man mit n Salzsäure das Alkoxy-amino-naphthalin aus: Auszug II.

Aufarbeitung der Auszüge:

Auszug I: Der alkalische Auszug wurde auf zwei Wegen aufgearbeitet:

a.) Wir versetzten den alkalischen Auszug sofort mit Säure, wobei das Hydrochlorid des Aminonaphthols ausfiel. Dieser Niederschlag zeigte typisch amphoteren Charakter. Löste man das Hydrochlorid in Ammoniak, so war die Lösung zuerst gelb gefärbt. Beim Stehen an der Luft schlug die Farbe langsam nach Braun um (2).

b.) Man gab zur alkalischen Lösung 1g festes Natron und sofort einen Ueberschuss an Benzoylchlorid, wobei sich das Dibenzoat bildete. Das ausgefallene Dibenzoat wurde abgenutscht und aus Alkohol umkristallisiert. Der Schmelzpunkt wurde bei 225°C gefunden. (Lit.: 226,5° oder 235°C) (1).

Anmerkung: Der Nachweis des 1-Amino-2-naphthols gelang nicht immer, da sich das Aminonaphthol sehr leicht zersetzt.

Auszug II: Zu einer Probe des sauren Auszuges wurde FeCl<sub>3</sub> gegeben. Bei Anwesenheit von 1-Amino-2-naphtholäthyläther trat sofort eine dunkelblaue Farbe auf. Der gleiche Farbumschlag zeigte sich auch, wenn man zur sauren Lösung, die den Aminonaphtholäther enthielt, Natriumnitrit zugab. Weiter kuppelte man den sauren Auszug mit diazotierter Sulfanilsäure, wobei sich, wenn Amino-naphtholäther vorhanden war, ein schwer löslicher, oranger Farbstoff bildete. Zur Hauptmenge des sauren Auszuges gaben wir Bikarbonat, wobei der Aether in Freiheit gesetzt wurde. Wir kristallisierten ihn aus Petroläther um. Der Schmelzpunkt des Aethyläthers lag bei 49°C (Lit.: 50°C). Der Methyläther schmolz bei 54°C. (Lit.: 53°C) (3).

Resultate:

Alkylierung:	Farbstoffe(4)	Spaltprodukte:
Sodaalkalisch	I	1-Amino-2-naphthol+1-Amino-2-alkoxy-naphthalin
Natronalkalisch	I	1- " -2- " +1-Amino-2-alkoxy-naphthalin
Sodaalkalisch	II	1- " -2- " +1-Amino-2-alkoxy-naphthalin
Natronalkalisch	II	1- " -2- " +1-Amino-2-alkoxy-naphthalin
Soda- und Natronalkalisch	III,IV	Aus den Eigenschaften des Alkylierungsproduktes zeigte es sich, dass beide isomeren Monoäther entstanden, wobei aber die 1-Stellung bevorzugt alkyliert wurde.
Soda- und Natronalkalisch	V	1-Amino-2-naphthol+1-Amino-2-alkoxy-naphthalin. Es entstand ein Gemisch der beiden isomeren Monoäther, wobei die 1-ständige Hydroxylgruppe bevorzugt veräthert wurde.

- (1) SACHS, B. 39, 3024 (1906). (2) BRUNNER, "Analyse d. Azofarbstoffe", S. 71 (1929).  
 (3) RHODE, Z. El. Ch. 7, 340 (1900). SCHROETER, A. 426, 137 (1922).  
GAESS, J. pr. (2<sup>o</sup>) 43, 27 (1891).  
 (4) Nummerierung der Farbstoffe siehe Seite 42.

Folgerungen: Die Verätherung der hier untersuchten o,o'-Dioxy-azo-farbstoffen mit Dialkylsulfaten in soda- wie stark alkalischer Lösung ergab immer ein Gemisch der beiden möglichen Monoäther, wobei es sich zeigte, dass die 1-ständige Hydroxylgruppe bevorzugt veräthert wurde. Es entstanden in schwach und stark alkalischem Milieu ähnliche Gemische der isomeren Monoäther. In sodaalkalischem Milieu war nur Monoalkylierung möglich. (In stark alkalischer Lösung ist auch Dialkylierung möglich; siehe unten !)

Anmerkung: Bei der Alkylierung der 1,2'-Dioxy-2,1'-azo-naphthalin-5,6'-disulfosäure, die auf zwei Wegen hergestellt worden war, a.) aus diazotierter 1-Amino-2-naphthol-6-sulfosäure und 1,5-Naphtholsulfosäure und b.) aus diazotierter 2,1-Aminonaphthol-5-sulfosäure und 2,6-Naphtholsulfosäure, zeigte es sich, dass der gleiche Farbstoff entstanden war, da sich in schwach, wie in stark alkalischem Milieu die gleichen Alkylierungsprodukte bildeten.

#### 4.) Dialkylierung der o,o'-Dioxy-azo-farbstoffe und ihrer Monoalkyläther.

Ausführungsbeispiel: 2,5 g (0,005 Mol) Farbstoff, der durch Kupplung von 1-Diazo-2-naphtholäthyl- oder 1-Diazo-2-naphtholmethyl-äther mit 1,5-Naphtholsulfosäure erhalten worden war, wurden in 250 ccm Wasser und 70 g festem Natron teils gelöst, teils suspendiert. Man gab 240 g Diäthylsulfat (ca. 350-facher Ueberschuss) zu, wobei bei einer Temperatur von 80°C Dialkylierung eintrat. Die Dialkylierung war beendet, wenn beim Ansäuern einer Probe mit Essigsäure, die gelbe Lösung nicht mehr nach Purpur umschlug. Man säuerte mit konz. Salzsäure an und filtrierte den ausgefallenen Farbstoff ab. Das dialkylierte Produkt wurde durch Umfällen aus Sodalösung gereinigt. Der Diäther löste sich alkalisch und neutral, wie auch essigsauer gelb. Konz. Mineralsäuren bewirkten einen Farbumschlag nach Violett. Machte man diese sauren Lösungen wieder bikarbonatalkalisch, so entstand wieder die gelbe Lösung des Diäthers. Durch Kochen mit konz. Natronlauge wurde der Diäther zum o,o'-Dioxy-azo-farbstoff verseift, der mit Soda das blaue Alkalisalz bildete.

Folgende Farbstoffe (1) liessen sich dialkylieren: III, IV, V, VI, VIII, IX, XI, XII.

Ihre Diäther wurden durch konz. Natronlauge verseift.

---

(1) Nummerierung der Farbstoffe siehe Seite 42, 44.

E. Spektroskopische Untersuchungen.

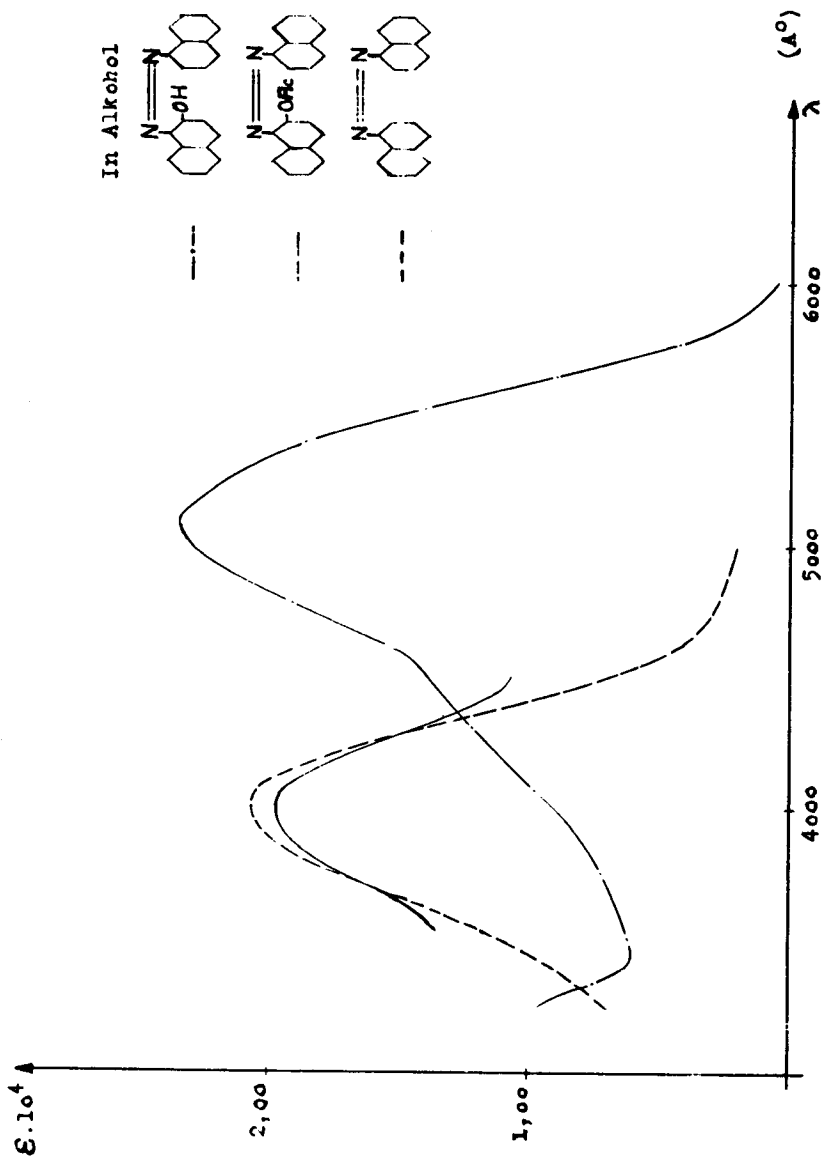
Wir untersuchten einzelne Vertreter aus der Reihe der o-Oxy- und o,o'-Dioxy-azo-verbindungen spektroskopisch. Die Untersuchungen wurden mit einem BECKMANN-SPEKTROPHOTOMETER 206 B durchgeführt(1). In der folgenden Tabelle sind die Hauptabsorptionsmaxima der untersuchten Farbstoffe zusammengestellt:

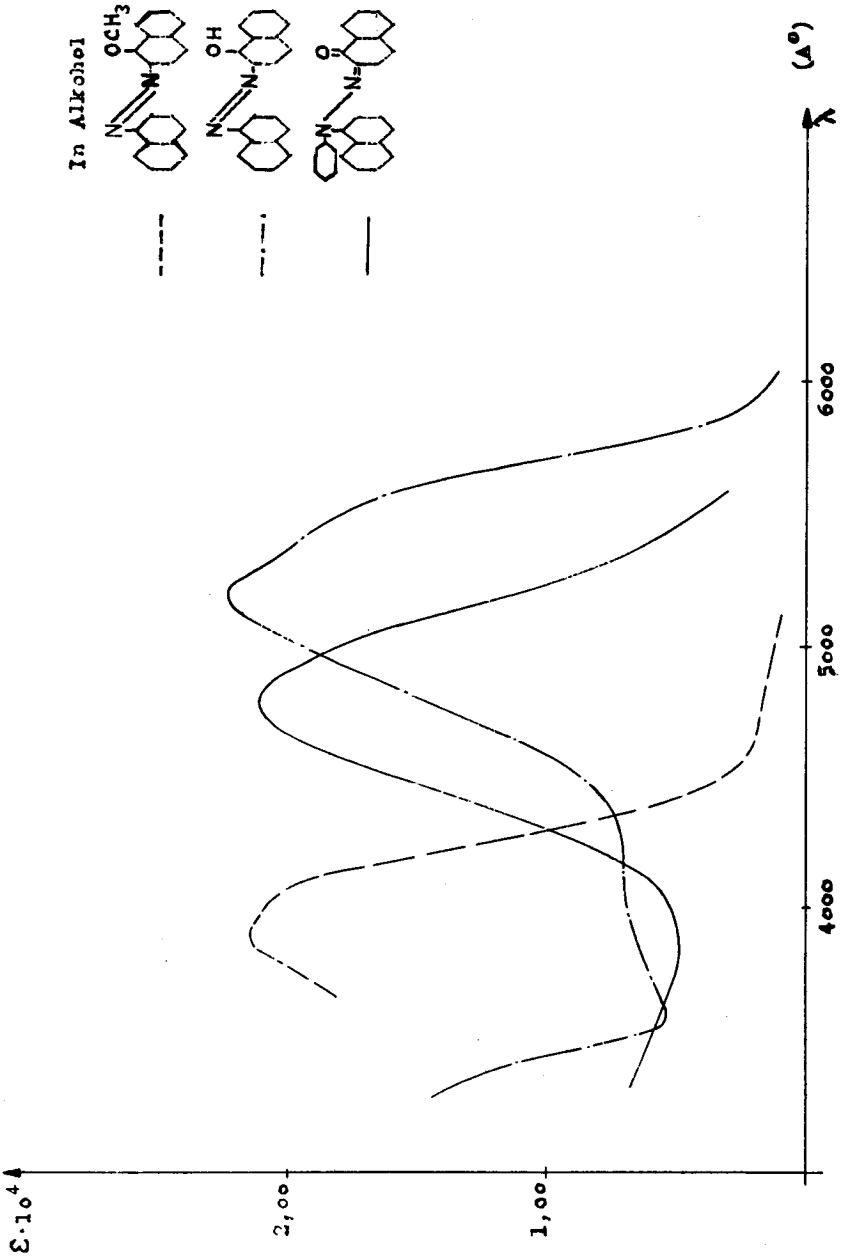
Farbstoff	Alkohol	Pyridin	Eisessig	Nitrobenzol	Hexan
Aus Phenyl-naphthylhydrazin + 1,2-Naphthochinon.	475				
2-Oxy-1,1'-azonaphthalin. Monoacetat.	440 502,5 400	445 500	(440) 502,5	505	
1-Oxy-2,1'-azonaphthalin-4-sulfosäure. Monoäther.	(395) 515 385				
2,2'-Dioxy-1,1'-azo-naphthalin. Monoäther	370 (500) 515 335 530 375	370 (500) 520 340 525	370 (495) 510 335 370 542	500 520 530	365 488 510 332 512
Diacetat	375				
Sodaalkalische blaue Form	370 595 625				
1,1'-Azonaphthalin.	400				

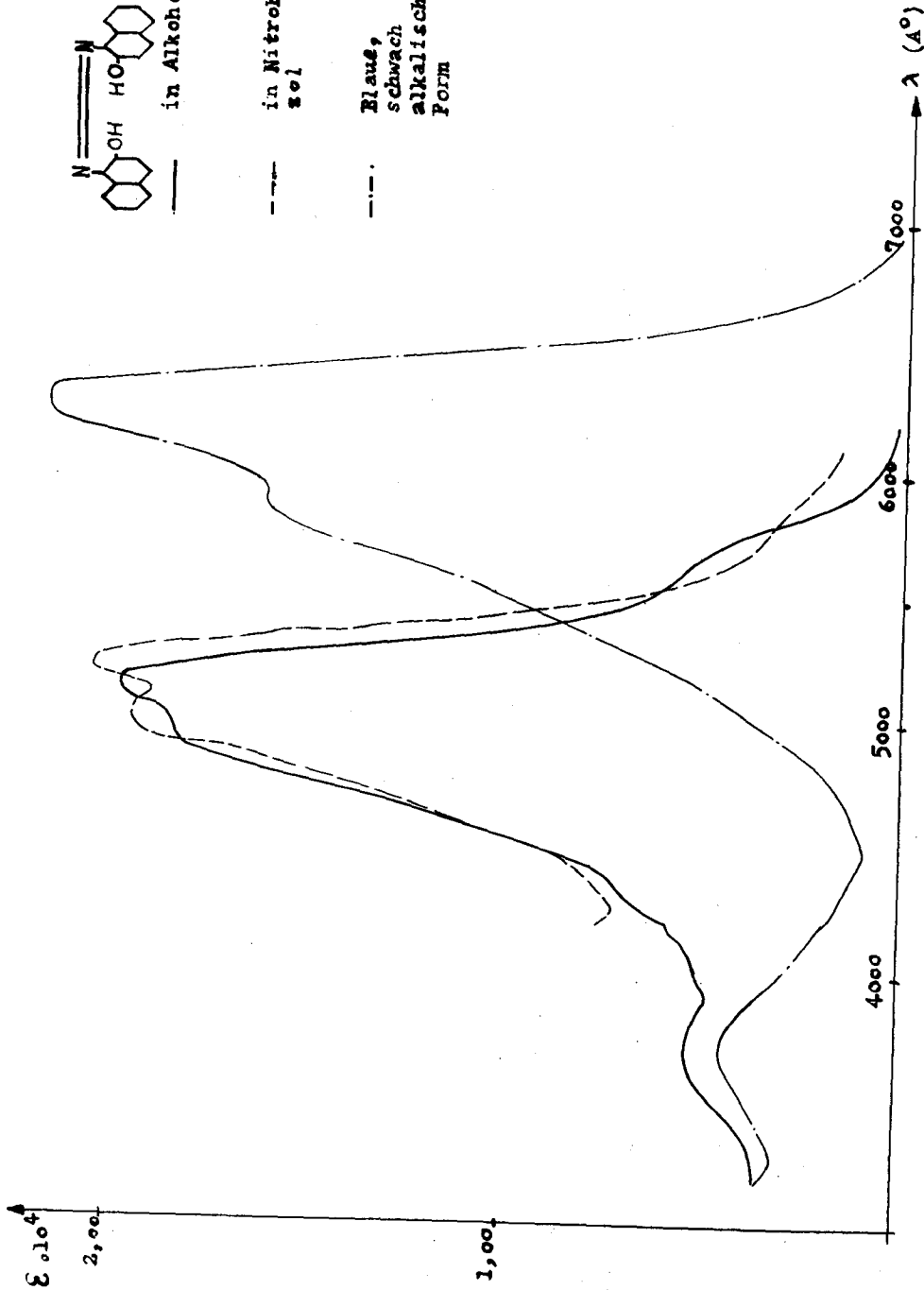
Anmerkung: Die Wellenlänge ist in  $m\mu$  angegeben. Die Maxima in ( ) sind undeutlich. Siehe graphische Darstellungen auf den folgenden Seiten ! Die Höhen der Absorptionsmaxima dürfen nicht quantitativ gewertet werden, da uns das Spektrophotometer nur kurze Zeit zur Verfügung stand !

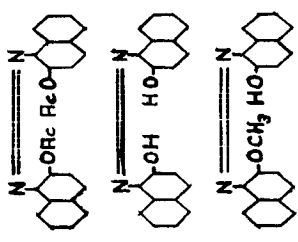
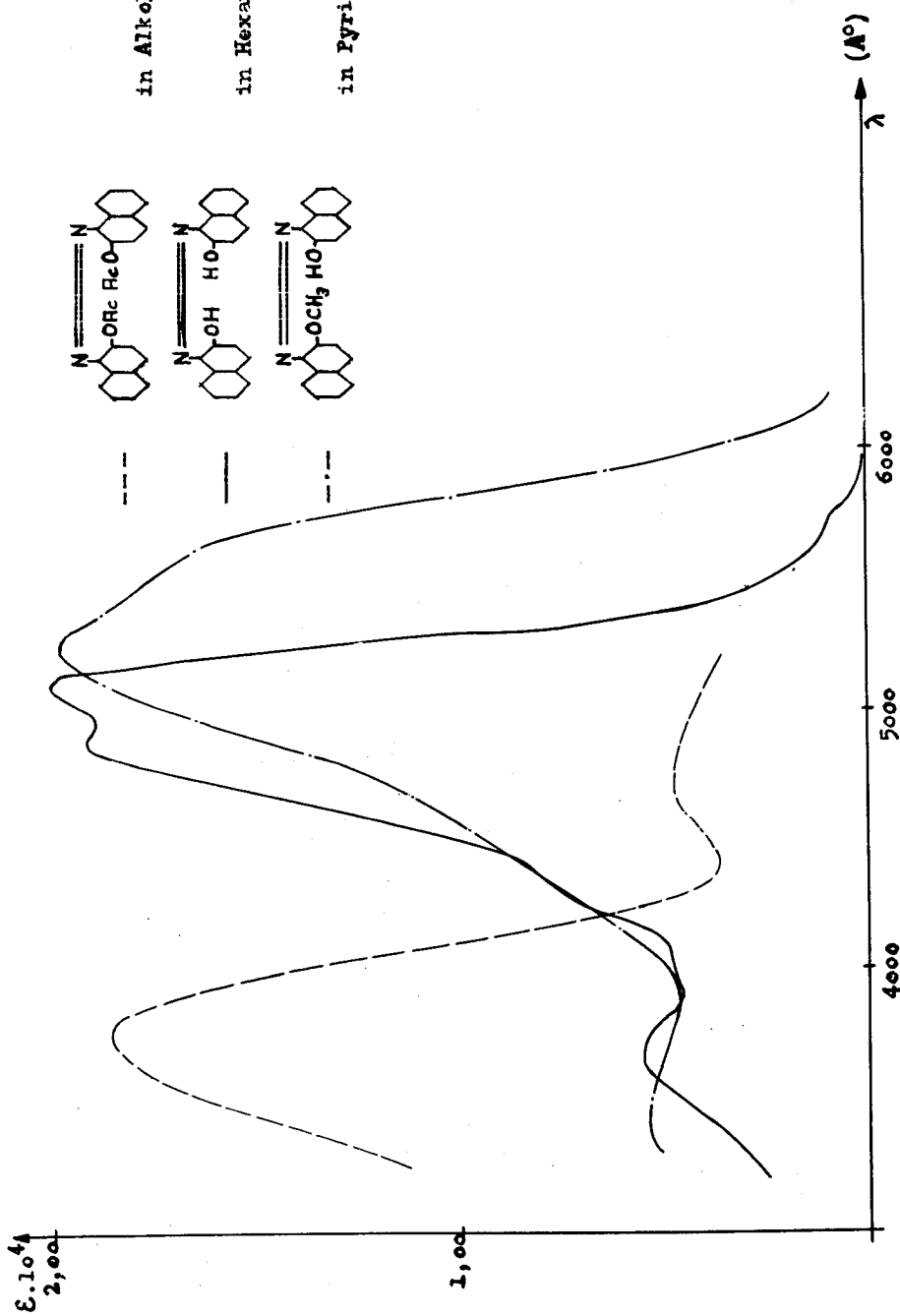
(1) Diese spektroskopischen Aufnahmen konnten bei Herrn Prof. Dr. G. SCHWARZENBACH und Herrn Prof. Dr. W.D. TREADWELL durchgeführt werden. An dieser Stelle möchte ich diesen beiden Herren für Ihr mir entgegengebrachtes Wohlwollen bestens danken.











in Alcohol

in Hexan.

in Pyridin

$\epsilon, 10^4$   
 $2,000$

$1,000$

$\lambda$  (nm)

$6000$

$5000$

$4000$

## F. ZUSAMMENFASSUNG.

1. Es wurde erstmals der Farbstoff aus N-Phenyl-1-naphthylhydrazin und  $\beta$ -Naphthochinon hergestellt.
  2. Es gelang das 1,2'-Dioxy-2,1'-azo-naphthalin und das 2,2'-Dioxy-1,1'-azo-naphthalin erstmals herzustellen.
  3. Beim Kupferkomplex des 2,2'-Dioxy-1,1'-azo-naphthalins betrug das Verhältnis des Kupfers zum Farbstoff 1:1.
  4. Es wurde erstmals das 2-Methoxy-2'-oxy-1,1'-azo-naphthalin hergestellt.
  5. Wir gewannen peri,o'-Dioxy-azo-farbstoffe, welche sich nachchromieren lassen.
  6. Wir stellten einen peri,peri'-Dioxy-azo-farbstoff her.
  7. Ausser den Bisulfitanlagerungsprodukten der 2-Naphthol-derivate konnten wir keinen weiteren Anhaltspunkt für ein Bestehen der Chinonhydrazonform finden.
  8. Bei der Monoalkylierung der o,o'-Dioxy-azo-körper bildeten sich immer Gemische der beiden möglichen, isomeren Monoäther.
  9. In sodaalkalischer Lösung trat nur Monoalkylierung ein.
  10. In stark alkalischer Lösung gelang uns die Dialkylierung der o,o'-Dioxy-azo-verbindungen.
  11. Die o-Oxy-azo-verbindungen mit 1-ständiger Hydroxylgruppe liessen sich schon in sodaalkalischem Milieu mit Dialkylsulfaten alkylieren. (Die 2-ständige Hydroxylgruppe war erst in stark alkalischem Milieu alkylierbar.)
  12. Wir nahmen die Absorptionsspektren folgender Verbindungen auf: Vom Farbstoff aus N-Phenyl-1-naphthylhydrazin und  $\beta$ -Naphthochinon, 2-Oxy-1,1'-azo-naphthalin und seinem Monoacetat, 1-Oxy-2,1'-azo-naphthalin-4-sulfosäure und seinem Monomethyläther, 2,2'-Dioxy-1,1'-azo-naphthalin, seinem Monomethyläther und seinem Diacetat, sowie vom 1,1'-Azo-naphthalin.
-

## LEBENS LAUF.

Ich wurde am 25. November 1925 in Bern geboren. 1928 übersiedelte ich mit meinen Eltern nach Wohlen (Aargau), wo ich die Primar- und die Bezirksschule besuchte. 1942 trat ich in die Kantonsschule von Frauenfeld ein, wo ich im Juni 1945 die Maturitätsprüfung, Typus B, bestand. Im Herbst 1945 begann ich mein Studium an der chemischen Abteilung der E.T.H. und erhielt im Frühjahr 1949 das Diplom als Ingenieur-Chemiker. Im Juni 1949 begann ich unter Leitung von Herrn Prof. Dr. H. E. Fierz-David und Herrn Prof. Dr. L. Blangey die vorliegende Promotionsarbeit, die ich Ende 1950 abschloss.

Rolf Heinz Forrer

Zürich, im Januar 1951.