

mitteln aber konstant sind und zwischen 2,7 und  $5,2 \cdot 10^{-4}$  cm liegen (die Waldensche Regel, S. 445, gilt für diese Salze). Es muß also mit sinkender Dk des Lösungsmittels immer stärkere „Ionenassoziation“ Platz greifen, die  $\Lambda$ -Kurven müssen (relativ) immer stärker von der Onsagerischen Grenzgeraden nach unten abweichen, aber um so weniger steil, je größer die beteiligten Ionen sind. Wir finden auch diese Forderung der Theorie in Abb. 9 ausgezeichnet bestätigt. (Reihenfolge von  $(\text{CH}_3)_4\text{N}^-$ ,  $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}^-$ ,  $(\text{C}_3\text{H}_7)_4\text{N}^-$  Pikrat).

Ganz anders verhält sich in diesen Lösungsmitteln eine große Gruppe von Salzen, die von Walden als die „schwachen“ Salze bezeichnet wurden. Abb. 10, die einige Leitfähigkeitskurven in Aceton, aufgetragen gegen die Wurzel aus der Konzentration, enthält, zeigt, daß die schwachen Salze (in Abb. 10 Diäthyl- und Isobutylammoniumchlorid), verglichen mit den starken Salzen (hier  $[\text{C}_2\text{H}_5]_4\text{N}^+$ ,  $[\text{C}_2\text{H}_5]_4\text{N}^+$ ,  $\text{NaJ}$ , ferner dem nur noch „mittelstarken“ Isobutylammoniumpikrat), außergewöhnlich kleine Leitfähigkeiten besitzen, die — vermutlich — erst in sehr großer Verdünnung, wo die Messungen nicht mehr sicher auszuführen sind (gestrichelter Teil der Kurve), gegen den aus den Ionenbeweglichkeiten für unendliche Verdünnung berechneten Grenzwert steil ansteigen. (Die strichpunktuierten Geraden sind die Onsagerischen Grenzgeraden.) Tab. 4 zeigt, daß in Dichloräthylen die Unterschiede zwischen den starken und schwachen Salzen noch ausgeprägter sind. Hier erreichen bei gleichen Konzentrationen die  $\Lambda$  der schwachen Salze nur wenige Prozent von denen der starken<sup>14)</sup>. Dichloräthylen ist ein typisches Beispiel für eine ganze Reihe bisher genauer untersuchter halogenierter Kohlenwasserstoffe.

Tab. 4.  $\Lambda$ -Werte starker und schwacher Salze.

Lösungsmittel: Dichloräthylen 25° Dk 7,5				
V =	1000	500	200	100
stark { $\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$ Pikrat	14,5	11,4	9,1	8,5
	9,6	7,7	5,9	5,3
schwach { $\text{HN}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ Pikrat	0,246	0,220	0,199	—
	0,360	0,293	0,290	0,307
$\text{H}_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ Pikrat	—	—	0,048	0,036

Zu den schwachen Salzen gehören vornehmlich Chloride, Bromide, Nitrate von nicht vierfach substituierten Ammoniumbasen, aber auch manche anorganischen Salze, namentlich mit mehrwertigem Kation (z. B.  $\text{LiCl}$ ,  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{CdJ}_2$ ,  $\text{CoCl}_2$ , usw.).

<sup>14)</sup> Messungen aus der Dissertation von Gloy, Rostock 1927.

soweit die Löslichkeitsverhältnisse die Feststellung zuließen. Eine Mittelstellung als mittelstarke Salze können die Jodide, Perchlorate und Pikrate der genannten Basen oder auch die Chloride der quartären Ammoniumbasen einnehmen. Es besteht also eine deutliche Stufenleiter der Anionen, indem Pikrat- und  $\text{ClO}_4^-$  stärkere Salze liefern als  $\text{J}^-$ , dieses wieder stärker als  $\text{Br}^-$  und  $\text{NO}_3^-$ , die schwächsten aber  $\text{Cl}^-$ . Schon aus dieser Reihenfolge ist zu vermuten, daß die Stärke der Salze nichts zu tun hat mit der Stärke der sie aufbauenden Säuren und Basen. Daß eine Aufspaltung der Salze in freier Säure und (Anhydro-)Base, die ja bei niedrig substituierten Ammoniumsalzen vom Typus  $\text{AmHCl}$  (Am bezeichnet ein Amin) nach dem Schema



möglich ist, keine nennenswerte Rolle spielt, beweisen unsere Messungen, die in Kürze veröffentlicht werden.

Wir sehen vielmehr die Ursache zu dem besonderen Verhalten der schwachen Salze in der Bildung undissoziierter Moleküle.

Die Gestalt der Leitfähigkeitskurven allein läßt natürlich eine sichere Entscheidung darüber, ob undissozierte Moleküle oder assoziierte Ionen vorliegen, nicht zu, wenn auch der besonders starke Leitfähigkeitsverlust der schwachen Salze auf das Auftreten eines neuen Faktors schließen läßt. Ein besseres Kennzeichen ist die Änderung der Lichtabsorption und der Refraktion. Wir fanden, daß parallel mit der Einbuße an Leitfähigkeit bei den schwachen und mittelstarken Pikraten ein Verlust an Farbintensität geht, der auf eine chemische Veränderung schließen läßt, und daß bei schwachen Salzen anomale Refraktionswerte auftreten. Die Messungen sind noch im Gange.

Wichtige Schlüsse läßt ferner die Dk der Lösungen zu. Freie Ionen bringen in allen Dipollösungsmitteln gemäß einer von Debye und Hückel gemachten Voraussage, die namentlich durch die Messungen von Walden, Ulich und Werner ihre Bestätigung fand, eine starke Erniedrigung der Dk hervor, dadurch verursacht, daß die Dipolmoleküle des Lösungsmittels in der Nähe der Ionen streng gerichtet werden und sich auf das schwache äußere Meßfeld nicht mehr einstellen können. Bei schwachen Salzen aber bleibt diese Erniedrigung ganz gering. Das ist ein Hinweis darauf, daß hier hauptsächlich undissozierte Moleküle vorliegen, die — verglichen mit freien Ionen — fast gar keine polarisierende Wirkung auf das Lösungsmittel ausüben.

Wir werden sehen, daß auch die Eigenschaften konzentrierter Lösungen gut verständlich werden, wenn wir für die schwachen Salze mit steigender Konzentration zunehmende Bildung undissoziierter Moleküle, für die starken Salze ganz vorliegendes Erhaltenbleiben freier (aber zunehmend assoziierter) Ionen annehmen. (Schluß folgt.)

## Über den Einfluß von Sulfogruppen sowie anderer Substituenten auf die Farbe von Trisazofarbstoffen.

Von Dr. HANS DINNER, Zofingen.

Technisch-chemisches Laboratorium der Eidgenössischen Technischen Hochschule, Zürich.

(Eingeg. 10. Mai 1928.)

Es war von Interesse, die von W. Meuly<sup>1)</sup> und E. Wanner<sup>2)</sup> durchgeführten Untersuchungen auf das Gebiet der Trisazofarbstoffe auszudehnen, wo die Verhältnisse teilweise etwas komplizierter liegen. Zu diesem Zwecke wurden auf Veranlassung von Prof. Dr. H. E. Fierz-David eine Reihe von blauvioletten bis blaugrünen Kombinationen der sog. Benzollichtblau hergestellt, deren Absorptionsspektren dann nach der bekannten Methode von J. Formanek bestimmt wurden. Das mir zur Verfügung stehende Instrument war ein Gitterspektroskop der Firma C. Zeiss, Jena, mit dem die Wellenlängen der Fraunhoferischen Linien des Sonnenspektrums bis

auf  $\pm 1$  bis  $2$  Å.E. genau eingestellt werden können. Die Maxima von Absorptionsspektren, speziell von Azofarbstoffen, können aber nie so genau gemessen werden, die Fehlergrenze kann bis  $\pm 3 \mu\mu$ , bei Trisazofarbstoffen mit etwas trüber Nuance oft sogar bis  $\pm 5 \mu\mu$  betragen. Außerdem wurden die Farbstoffe spektroskopisch auf ihre Alkali- und Säureempfindlichkeit geprüft (Verschiebung der Maxima bei Zugabe von verdünnter Natronlauge resp. Salzsäure), ferner wurden vergleichsberechtigte Färbungen (je nach der Stärke der Farbstoffe 0,5 bis 1%) belichtet, und so Daten für die Veränderung der Lichteinheit bei Konstitutionsänderungen gewonnen.

<sup>1)</sup> Helv. chim. Acta 6, 931 [1923].

<sup>2)</sup> Ztschr. angew. Chem. 38, 23 [1925].

<sup>3)</sup> W. Meuly, Diss. S. 35/59.

### Der Einfluß der Sulfogruppe auf Farbe und Echtheit.

Der Einfluß der Sulfogruppe in Azofarbstoffen ist hauptsächlich durch Meuly<sup>3)</sup> studiert und richtig erkannt worden. Er war der erste, der fand, daß die Absorptionsspektren in Schwefelsäure, die in älteren Arbeiten zum Studium des Einflusses der Sulfogruppe benutzt wurden, nicht vergleichsberichtig sind, indem sie meistens die Wirkung einer neuen Sulfogruppe verdecken und sehr oft sogar die eingetretene Verschiebung als eine negative erscheinen lassen, deshalb ist auch der Wert der älteren Arbeiten oft recht klein. Die Sulfogruppe verschiebt in Wasser die Farbe in positiver Richtung, in Schwefelsäure in negativer. In Wasser ist sie also bathochrom, in Schwefelsäure hypsochrom. Der Einfluß der Stellungsunterschiede der Sulfogruppen dagegen wird in schwefelsaurer Lösung gleich wie in wässriger Lösung, also richtig angezeigt. Meuly hat eine große Zahl von Disazofarbstoffen vom Typus des Biebricher Scharlachs mit Kresidin als Mittelkomponente untersucht und folgende Resultate erhalten:

Die Einführung einer Sulfogruppe in das Molekül des Azofarbstoffes hat immer eine positive Farbänderung zur Folge, gleichgültig, in welche Komponente die Sulfogruppe eintritt.

Die Größe der positiven Verschiebung wird um so geringer, je mehr Sulfogruppen schon im Molekül vorhanden sind. Sie ist auch geringer bei Substitution in die Diazokomponente als bei Substitution in die Kupplungskomponente. Ferner ist der Einfluß der Anzahl der Sulfogruppen immer größer als der Einfluß der Stellung.

Die Alkali- und Säureempfindlichkeit nimmt ab, die Lichtechtheit nimmt bei Einführung der neuen Sulfogruppe in Amine (Diazoo- und Mittelkomponenten) zu, bei Einführung in Naphthole dagegen ab.

Ich konnte bei den hergestellten Trisazofarbstoffen weniger den Einfluß der Sulfogruppe bei Einführung in Mittelkomponenten, sondern hauptsächlich den Einfluß der Substitution in die Diazokomponenten verfolgen. Es betrifft dies den Übergang von 2 zu 3 und 3 zu 4 Sulfogruppen an Hand der Spektren der Disazo- und Trisazofarbstoffe, die Monoazofarbstoffe wurden mit einer Ausnahme nicht dazu benutzt, da dort Korrekturen notwendig wären. Ferner konnte gleichzeitig die durch die verschiedene Stellung der Sulfogruppen hervorgerufenen Unterschiede bei Anwendung der drei Sulfosäuren des Anilins beobachtet werden. Ebenso interessant war es, die durch die Umstellung der beiden Mittelkomponenten *a*-Naphthylamin und Clevesäure 1.7 hervorgerufenen Änderungen zu konstatieren.

### I. Einführung einer neuen Sulfogruppe in die Diazokomponente.

#### a) Übergang von 2 zu 3 Sulfogruppen.

Farbstoff aus	Absorption in Wasser	Verschiebung bei Zunahme um eine Sulfogruppe	Verschiebung bei Umstel- lung von <i>a</i> - Naphthylamin und Cleve- säure 1.7
<i>o</i> -Sulfanilsäure- <i>a</i> -Naphthylamin-Clevesäure 1.7	530	o m p	
Metanilsäure- <i>a</i> -Naphthylamin-Clevesäure 1.7	528		
Sulfanilsäure- <i>a</i> -Naphthylamin-Clevesäure 1.7	532		
Anilindisulfosäure 2.5- <i>a</i> -Naphthylamin-Clevesäure 1.7	538	± 10 ± 8	
Anilindisulfosäure 2.4- <i>a</i> -Naphthylamin-Clevesäure 1.7	540	± 8 ± 10	
<i>o</i> -Sulfanilsäure-Clevesäure 1.7- <i>a</i> -Naphthylamin	548		+ 18
Metanilsäure-Clevesäure 1.7- <i>a</i> -Naphthylamin	546		+ 18
Sulfanilsäure-Clevesäure 1.7- <i>a</i> -Naphthylamin	550		+ 18
Anilindisulfosäure 2.5-Clevesäure 1.7- <i>a</i> -Naphthylamin	558	± 12 ± 10	+ 20
Anilindisulfosäure 2.4-Clevesäure 1.7- <i>a</i> -Naphthylamin	560	± 10 ± 12	+ 20

#### b) Übergang von 3 zu 4 Sulfogruppen.

Farbstoff	Absorption		Verschiebung bei Zunahme				Verschiebung bei Umstellung von <i>a</i> -Naphthyl- amin und Clevesäure	Verschie- bung bei Zunahme um eine Phenyl- gruppe
	in Wasser	J-Säure	Phenyl- J-Säure	J-Säure-Reihe	Phenyl-J-Säure- Reihe	J-Säure	Phenyl- J-Säure- Reihe	
Diazotiert und gekuppelt mit								
<i>o</i> -Sulfanilsäure- <i>a</i> -Naphthylamin-Clevesäure 1.7	579,5	591,5	o m p	o m p				+ 12
Metanilsäure- <i>a</i> -Naphthylamin-Clevesäure 1.7	580,5	592						+ 11,5
Sulfanilsäure- <i>a</i> -Naphthylamin-Clevesäure 1.7	581,5	591						+ 9,5
Anilindisulfosäure 2.5- <i>a</i> -Naphthylamin-Clevesäure 1.7	582,5	594	+ 2 + 3	+ 2 + 2,5				+ 11,5
Anilindisulfosäure 2.4- <i>a</i> -Naphthylamin-Clevesäure 1.7	584	596	+ 2,5 + 4,5 + 5	+ 4,5				+ 12
<i>o</i> -Sulfanilsäure-Clevesäure 1.7- <i>a</i> -Naphthylamin	584	596,5				+ 4,5 + 5		+ 12,5
Metanilsäure-Clevesäure 1.7- <i>a</i> -Naphthylamin	584,5	596				+ 4 + 4		+ 11,5
Sulfanilsäure-Clevesäure 1.7- <i>a</i> -Naphthylamin	588,5	599				+ 7 + 8		+ 10,5
Anilindisulfosäure 2.5- <i>a</i> -Naphthylamin-Clevesäure 1.7	593	603	+ 8,5 + 9	+ 7 + 6,5		+ 10,5 + 9		+ 10
Anilindisulfosäure 2.4- <i>a</i> -Naphthylamin-Clevesäure 1.7	594	606	+ 5,5 + 10	+ 7 + 9,5		+ 10 + 10		+ 12
Säure IV- <i>a</i> -Naphthylamin-Clevesäure 1.7	583,5	599						+ 15,5

### II. Einführung einer neuen Sulfogruppe in die zweite Komponente.

#### (Übergang von *a*-Naphthylamin zu Clevesäure 1.7)

##### a) Übergang von 2 zu 3 Sulfogruppen.

Farbstoff aus	Absorption in alkalischer Lösung	Verschiebung bei Zunahme um eine Sulfogruppe
Anilindisulfosäure 2.5- <i>a</i> -Naphthylamin	475	
Anilindisulfosäure 2.4- <i>a</i> -Naphthylamin	480	
Anilindisulfosäure 2.5-Clevesäure 1.7	499	+ 24
Anilindisulfosäure 2.4-Clevesäure 1.7	500	+ 20

#### b) Übergang von 4 zu 5 Sulfogruppen.

Farbstoff aus	Absorption in neutraler Lösung	Verschiebung bei Zunahme um eine Sulfogruppe
Anilindisulfosäure 2.5- <i>a</i> -Naphthylamin-2-Methoxyclevesäure 1.6-Phenyl-J-Säure	637	
p-Toluidindisulfosäure 2.5- <i>a</i> -Naphthylamin-2-Methoxyclevesäure 1.6-Phenyl-J-Säure	637	
Anilindisulfosäure 2.5-Clevesäure 1.7-2-Methoxyclevesäure 1.6-Phenyl-J-Säure	644,5	+ 7,5
p-Toluidindisulfosäure 2.5-Clevesäure 1.7 = (Diois) 2-Methoxy-2-Clevesäure 1.6-Phenyl-J-Säure	648,5	+ 11,5

Wie aus den Tabellen ersichtlich ist, können Meuly's Beobachtungen bestätigt werden. Die Verschiebung ist in allen Fällen positiv. Bei Einführung einer zweiten Sulfogruppe in die Diazokomponente ist die positive Verschiebung recht klein, beim Übergang von 2 zu 3 Sulfogruppen ist sie etwas größer als beim Übergang von 3 zu 4 Sulfogruppen. Interessant ist auch, daß sie bei den Farbstoffen, die als zweite Komponente Clevesäure 1.7 und als dritte *α*-Naphthylamin haben, größer ist, als bei den Farbstoffen, die als zweite Komponente *α*-Naphthylamin und als dritte Clevesäure 1.7 haben.

Bei Einführung einer Sulfogruppe in die zweite Komponente (Übergang von *α*-Naphthylamin zu Clevesäure 1.7) ist die positive Verschiebung recht groß beim Übergang von 2 zu 3 Sulfogruppen, kleiner hingegen beim Übergang von 4 zu 5 Sulfogruppen. Die Farbstoffe mit Anilindisulfosäuren wurden je mit den beiden ihnen entsprechenden Farbstoffen mit Anilinmonosulfosäuren verglichen, und so Zahlen für den Einfluß der zur Azogruppe o-, m- und p-ständigen Sulfogruppe gewonnen. Die größte positive Verschiebung gibt in den beobachteten Beispielen immer die p-ständige Sulfogruppe, oft wirkt die o-ständige Sulfogruppe ebenso stark, die m-ständige hingegen nie. Auch ist bei den hergestellten Sulfanilsäurefarbstoffen die Absorption mit einer Ausnahme immer etwas mehr gegen das Rote verschoben als bei den entsprechenden o-Sulfanilsäure- und Metanilsäurefarbstoffen. Die Werte für die von o-ständigen und m-ständigen Sulfogruppen hervorgerufenen Verschiebungen sind bald für die eine, bald für die andere Stellung größer. Vergleicht man die Werte für die Maxima der Absorption für o-Sulfanilsäure- und Metanilsäurefarbstoffe, so findet man, daß manchmal die o-Sulfanilsäurefarbstoffe, meistens aber die Metanilsäurefarbstoffe die größeren Werte zeigen (vgl. m-Toluidin, p-Xylydin und Kresidinfarbstoffe). Die Nuancen der Farbstoffe mit den drei Sulfosäuren des Anilins als Anfangskomponenten sind sozusagen gleich, die Färbungen der o-Sulfanilsäurefarbstoffe sind gewöhnlich etwas lebhafter als die anderen, speziell bei den Farbstoffen, die als zweite Komponente m-Toluidin, p-Xylydin oder Kresidin haben. Die Anilinsulfosäure-Farbstoffe sind blauer oder grünstichiger als die entsprechenden Anilinmonosulfosäure-Farbstoffe, allerdings ist der Unterschied bei den Farbstoffen mit Anilindisulfosäure 2.5 oft kaum bemerkbar. Die Phenyl-J-Säurefarbstoffe sind grünstichiger als die J-Säurefarbstoffe.

Vergleicht man die Farbstoffe vom Typus:

X-*α*-Naphthylamin-Clevesäure 1.7 - J-Säure  
Phenyl-J-Säure (I)  
mit den Farbstoffen vom Typus:

X-Clevesäure 1.7-*α*-Naphthylamin - J-Säure  
Phenyl-J-Säure (II)  
so findet man unerwarteterweise eine positive Verschiebung zugunsten des zweiten Typus, in den Zwischenfarbstoffen ist ihre Größe 18-20 $\mu\mu$ , in den Trisazofarbstoffen 5-10 $\mu\mu$ . Nach den Arbeiten von Meuly war es nicht vorauszusehen, daß der Einfluß der Stellung so groß werden kann. Er hat immer gefunden, daß der Einfluß der Stellung der Sulfogruppen kleiner ist, als der Einfluß der Zahl, was ich bestätigen kann beim Vergleich der Farbstoffe, die eine Monosulfosäure als Anfangskomponente haben, mit denen, die eine Disulfosäure als Anfangskomponente haben.

Vergleicht man aber die Absorptionsspektren der Farbstoffe vom Typus I mit Disulfosäuren an erster Stelle (4 Sulfogruppen) mit denen vom Typus II mit Monosulfosäuren an erster Stelle (3 Sulfogruppen), je in

der J-Säure- und Phenyl-J-Säurereihe, so findet man, daß die Maxima der Absorption der erwähnten Farbstoffe vom Typus II mit nur drei Sulfogruppen nie weniger, selten gleich viel, meistens aber etwas mehr gegen das rote Spektralgebiet verschoben sind.

Es tritt also hier der an anderen Beispielen noch nie beobachtete Fall ein, daß der Einfluß der Stellung der Sulfogruppen größer sein kann, als der Einfluß der Zahl. Beim Vergleich der verschiedenen Färbungen dieser Farbstoffe wird dies bestätigt: J-Säure-, resp. Phenyl-J-Säurefarbstoffe vom Typus II geben blauere oder grünstichigere Nuancen, als die J-Säure-, resp. Phenyl-J-Säurefarbstoffe vom Typus I.

Die Alkalischwefelsäureempfindlichkeit nimmt bei Einführung neuer Sulfogruppen bald zu, bald ab, Gesetzmäßigkeiten können keine erkannt werden.

Die Lichtechtheit der Farbstoffe bei denen nur die erste Komponente ein Benzolderivat ist, die anderen dagegen Naphthalinderivate sind, ist recht gut bis sehr gut, sie ist immer bedeutend besser als bei Farbstoffen, bei denen die ersten beiden Komponenten Benzolderivate sind. Auch Meuly hat gefunden, daß Produkte aus dieser Gruppe, bei denen die ersten beiden Komponenten Benzolderivate sind (Amidoazobenzol- und Amidoazotoluoldisulfosäure), nicht besonders gut lichtecht sind. Die Phenyl-J-Säurefarbstoffe sind lichtechter als die J-Säurefarbstoffe, die mit *β*-Naphthol entwickelten Färbungen sind eine Spur lichtechter als die unentwickelten Färbungen. Bei den Farbstoffen mit m-Toluidin, p-Xylydin und Kresidin an zweiter Stelle sind die o-Sulfanilsäurefarbstoffe den Metanilsäurefarbstoffen immer bedeutend überlegen, bei den Farbstoffen vom oben erwähnten Typus I und II aber ist ein Unterschied kaum bemerkbar, die o-Sulfanil-, Metanil- und Sulfanilsäurefarbstoffe sind sozusagen gleich gut lichtecht. Die Farbstoffe mit Disulfosäuren an erster Stelle sind gewöhnlich etwas lichtechter als die Farbstoffe mit Monosulfosäuren an erster Stelle, allerdings ist der Unterschied bei den Farbstoffen mit Anilinsulfosäure 2.5 oft kaum bemerkbar. Die Lichtechtheit nimmt also bei der Einführung einer zweiten Sulfogruppe in die Diazokomponente noch etwas zu. Die Anilin-disulfosäure 2.4-Farbstoffe sind etwas lichtechter als die Anilin-disulfosäure 2.5-Farbstoffe.

Die Einführung der Phenylgruppe in die Amidogruppe der J-Säure bewirkt eine positive Verschiebung, erhöht die Lichtechtheit und die Baumwollaffinität. Die Phenyl-J-Säurefarbstoffe sind etwas schwerer löslich als die J-Säurefarbstoffe. Diese Erfahrungen wurden in den von mir untersuchten Beispielen vollauf bestätigt. Die Größe der positiven Verschiebung schwankt von 9,5 bis 15,5 $\mu\mu$ , gewöhnlich ist sie 11 bis 13 $\mu\mu$ , die Nuance wird blauer oder grünstichiger. Bemerkenswert ist auch, daß die Phenyl-J-Säurefarbstoffe etwas farbstärker sind als die entsprechenden J-Säurefarbstoffe.

#### Der Einfluß der Methylgruppe auf Farbe und Echtheit.

Die Literatur über den Einfluß der Methylgruppe in Azofarbstoffen ist ziemlich umfangreich. Schütze<sup>4)</sup> und etwas später Grebe<sup>5)</sup> haben gefunden, daß bei Eintritt von Methylgruppen in die Diazokomponente die Farbe in positivem Sinne verschoben wird. Auch Georgievics<sup>6)</sup> und viele Patentangaben bestätigen den positiven Einfluß der Methylgruppe. Der Einfluß der zur Azogruppe o-ständigen und p-ständigen Methyl-

<sup>4)</sup> Schütze, Ztschr. physikal. Chem. 9, 109 [1892].

<sup>5)</sup> Grebe, ebenda 10, 673 [1893].

<sup>6)</sup> Die Beziehungen zwischen Farbe und Konstitution, S. 45 [1921].

gruppen wird immer stärker als der Einfluß m-ständiger Gruppen angegeben.

Meuly und etwas später Wanner haben dann Ausnahmen zu dieser Regel gefunden. Meuly hat analoge Disazofarbstoffe vom Typus des Biebricher Scharlachs, die als Anfangskomponenten Sulfanilsäure und o-Toluidin-p-Sulfosäure und als unveränderliche Mittelkomponente Kresidin enthalten, miteinander verglichen und festgestellt, daß die betreffende Methylgruppe schwach negativ verschiebt ( $3 \mu\mu$ ). Das wurde durch Wanner bestätigt, der mit den gleichen Anfangskomponenten Farbstoffe vom Typus des Benzolichttrot 8 BL herstellte (J-Säure- und Benzoyl-J-Säure als Endkomponente). Sonst hat Wanner immer gefunden, daß die Methylgruppe positiv verschiebt, und daß die Alkaliempfindlichkeit durch ihre Einführung etwas zunimmt. Meuly hat ferner gefunden, daß bei einigen Trisazofarbstoffen der Benzolichtblaugruppe die Produkte mit Amidoazobenzoldisulfosäure bedeutend blauere Nuancen liefern als die mit Amidoazotoluoldisulfosäure, die Methylgruppe verschiebt also auch hier negativ ( $13 \mu\mu$ ).

### I. Einführung einer p-ständigen Methylgruppe in die Anfangskomponente.

Farbstoff	Absorption in Wasser	Verschiebung bei Einführung einer Methylgruppe
Anilindisulfosäure 2.5- <i>o</i> -Naphthylamin	489	
p-Toluidindisulfosäure 2.5- <i>o</i> -Naphthylamin	500,5	+11,5
Anilindisulfosäure 2.5-Clevesäure 1.7	499	
p-Toluidindisulfosäure 2.5-Clevesäure 1.7	508	+9

Farbstoff	Absorption in Wasser	Verschiebung bei Einführung einer Methylgruppe
Anilindisulfosäure 2.5- <i>o</i> -Naphthylamin-Clevesäure 1.7	538	
p-Toluidindisulfosäure 2.5- <i>o</i> -Naphthylamin-Clevesäure 1.7	544	+6
Anilindisulfosäure 2.5-Clevesäure 1.7- <i>o</i> -Naphthylamin	558	
p-Toluidindisulfosäure 2.5-Clevesäure 1.7- <i>o</i> -Naphthylamin	563	+5

Farbstoff	Absorption in Wasser	Verschiebung bei Einführung einer Methylgruppe	Verschiebung bei Einführung einer Phenylgruppe
Anilindisulfosäure 2.5- <i>o</i> -Naphthylamin-Clevesäure 1.7-J-Säure	582,5		
p-Toluidindisulfosäure 2.5- <i>o</i> -Naphthylamin-Clevesäure 1.7-J-Säure	584,5	+2	
Anilindisulfosäure 2.5-Clevesäure 1.7- <i>o</i> -Naphthylamin-J-Säure	593		
p-Toluidindisulfosäure 2.5-Clevesäure 1.7- <i>o</i> -Naphthylamin-J-Säure	595,5	+2,5	
Anilindisulfosäure 2.5- <i>o</i> -Naphthylamin-Clevesäure 1.7-Phenyl-J-Säure	594		+11,5
p-Toluidindisulfosäure 2.5- <i>o</i> -Naphthylamin-Clevesäure 1.7-Phenyl-J-Säure	597,5	+3,5	+13
Anilindisulfosäure 2.5-Clevesäure 1.7- <i>o</i> -Naphthylamin-Phenyl-J-Säure	603		+10
p-Toluidindisulfosäure 2.5-Clevesäure 1.7- <i>o</i> -Naphthylamin-Phenyl-J-Säure	607	+4	+11,5
Anilindisulfosäure 2.5- <i>o</i> -Naphthylamin-2-Methoxyclevesäure 1.6-Phenyl-J-Säure	637		
p-Toluidinsulfosäure 2.5- <i>o</i> -Naphthylamin-2-Methoxyclevesäure 1.6-Phenyl-J-Säure	637	0	

Ich habe sowohl positive als auch negative Verschiebungen bei Einführung einer Methylgruppe beobachtet. Positive Verschiebungen habe ich beim Übergang von Anilindisulfosäure 2.5 zu p-Toluidindisulfosäure 2.5 gefunden. Es handelt sich hier also um Einführung einer p-ständigen Methylgruppe in die Diazokomponente. Negative Verschiebungen habe ich beim Übergang von m-Toluidin zu p-Xylyliden festgestellt. Hier handelt es sich um Einführung einer o-ständigen Methylgruppe in die zweite Komponente.

Man sieht deutlich, daß die positive Verschiebung kleiner wird, wenn das Farbstoffmolekül größer wird. Merkwürdigerweise erreicht in den beiden zuletzt aufgeführten Farbstoffen ausnahmsweise der Farbstoff mit Anilindisulfosäure 2.5 den Farbstoff mit p-Toluidindisulfosäure 2.5. Die Nuance der Trisazofarbstoffe mit p-Toluidindisulfosäure 2.5 ist grünstichiger als die derjenigen mit Anilindisulfosäure 2.5.

Die Alkaliempfindlichkeit verändert sich bei der Einführung der Methylgruppe nur wenig, die Säureempfindlichkeit nimmt bald zu, bald ab. Gesetzmäßigkeiten können keine erkannt werden.

Die recht gute bis sehr gute Lichtechnik nimmt noch etwas zu bei Einführung der Methylgruppe. Die Farbstoffe mit Phenyl-J-Säure sind lichtechter als die mit J-Säure, die mit  $\beta$ -Naphthol entwickelten Färbungen sind lichtunechter als die unentwickelten Färbungen.

### II. Einführung einer o-ständigen Methylgruppe in die zweite Komponente.

Farbstoff	Absorption in Wasser	Verschiebung bei Einführung einer Methylgruppe	Verschiebung bei Einführung einer Phenylgruppe
o-Sulfanilsäure-m-Toluidin-Clevesäure 1.7	506		
o-Sulfanilsäure-p-Xylyliden-Clevesäure 1.7	501	-5	
Metanilsäure-m-Toluidin-Clevesäure 1.7	509		
Metanilsäure-p-Xylyliden-Clevesäure 1.7	502	-7	
o-Sulfanilsäure-m-Toluidin-Clevesäure 1.7-J-Säure	566,5		
o-Sulfanilsäure-p-Xylyliden-Clevesäure 1.7-J-Säure	564	-2,5	
Metanilsäure-m-Toluidin-Clevesäure 1.7-J-Säure	567,5		
Metanilsäure-p-Xylyliden-Clevesäure 1.7-J-Säure	566	-1,5	
o-Sulfanilsäure-m-Toluidin-Clevesäure 1.7-Phenyl-J-Säure	579,5		+13
o-Sulfanilsäure-p-Xylyliden-Clevesäure 1.7-Phenyl-J-Säure	577	-2,5	+13
Metanilsäure-m-Toluidin-Clevesäure 1.7-Phenyl-J-Säure	580		+12,5
Metanilsäure-p-Xylyliden-Clevesäure 1.7-Phenyl-J-Säure	577	-3	+11

Auch hier wird die negative Verschiebung kleiner, wenn das Farbstoffmolekül größer wird. Die Nuance der p-Xylylindrisazofarbstoffe ist etwas rotstichiger als die der m-Toluidinfarbstoffe, was die negative Verschiebung bestätigt. Die Phenyl-J-Säurefarbstoffe sind blauer als die J-Säurefarbstoffe. Die o-Sulfanilsäurefarbstoffe sind von bedeutend lebhafterer Nuance als die Metanilsäurefarbstoffe.

Die Alkaliempfindlichkeit verändert sich bei Einführung von Methylgruppen fast nicht, die Säureempfindlichkeit nimmt bald zu, bald ab. Gesetzmäßigkeiten können keine erkannt werden.

Die Lichtechnik dieser p-Xylylindrisazofarbstoffe ist recht gering, sie ist aber etwas besser als die der entsprechenden m-Toluidinfarbstoffe, was der Einführung

der Methylgruppe zuzuschreiben ist. Die Phenyl-J-Säurefarbstoffe sind lichtechter als die mit  $\beta$ -Naphthol entwickelten J-Säurefarbstoffe, diese sind lichtechter als die J-Säurefarbstoffe. Die o-Sulfanilsäurefarbstoffe sind lichtechter als die Metanilsäurefarbstoffe.

#### Der Einfluß der Alkoxygruppe auf Farbe und Echtheit.

Erfahrungsgemäß findet bei Einführung dieser Gruppe in das Farbstoffmolekül meistens eine positive, oft recht erhebliche Farbänderung statt<sup>7)</sup> (z. B. von rot nach violett und blau in Benzidinfarbstoffen beim Übergang von Benzidin zu Dianisidin). Zugleich wird die Schönheit und Farbkraft vergrößert, die Lichtechnheit jedoch nimmt sehr stark ab. Wanner hat dies bestätigt. Er hat Disazofarbstoffe vom Typus des Benzollichtrot 8 BL hergestellt und diese spektroskopisch untersucht. Seine Messungen ergaben bei Einführung einer Methoxylgruppe im allgemeinen 30—35  $\mu\mu$ , bei  $\gamma$ -Säurefarbstoffen 12—17  $\mu\mu$  große positive Verschiebungen. Ferner hat er gefunden, daß die Alkali- und Säureempfindlichkeit, die bei seinen Produkten allerdings sowieso schon gering ist, durch die Einführung der Methoxylgruppe meistens praktisch auf Null reduziert wird. Ich kann diese Resultate im großen und ganzen bestätigen, allerdings habe ich in bezug auf die Lichtechnheit und zum Teil auch in bezug auf die Alkali- und Säureempfindlichkeit andere Resultate erhalten, doch bei den von mir hergestellten Produkten ist die Stellung der Methoxylgruppe im Farbstoffmolekül anders und dieses selbst größer.

Ich habe verschiedene Typen von Farbstoffen hergestellt, an denen man den Einfluß der Methoxyl- und anderer Alkoxygruppen verfolgen kann. In beiden Fällen wird in eine Mittelkomponente substituiert. Im ersten Typus wird eine Methoxylgruppe in einen Benzolkern eingeführt, und zwar in o-Stellung zur zweiten (mittleren) Azogruppe. Im zweiten Typus wird eine Alkoxygruppe in einen Naphthalinkern eingeführt, und zwar in o-Stellung zur dritten Azogruppe.

#### I. Einführung einer o-ständigen Methoxylgruppe in die zweite Komponente.

Farbstoff	Absorption in Wasser	Verschiebung bei Einführung einer Methoxylgruppe	Verschiebung bei Einführung einer Phenylgruppe
o-Sulfanilsäure-m-Toluidin-Clevesäure 1.7	506		
o-Sulfanilsäure-Kresidin-Clevesäure 1.7	540	+34	
Metanilsäure-m-Toluidin-Clevesäure 1.7	509		
Metanilsäure-Kresidin-Clevesäure 1.7	540	+31	
o-Sulfanilsäure-m-Toluidin-Clevesäure 1.7-J-Säure	566,5		
o-Sulfanilsäure-Kresidin-Clevesäure 1.7-J-Säure	578	+11,5	
Metanilsäure-m-Toluidin-Clevesäure 1.7-J-Säure	567,5		
Metanilsäure-Kresidin-Clevesäure 1.7-J-Säure	581	+13,5	
o-Sulfanilsäure-m-Toluidin-Clevesäure 1.7-Phenyl-J-Säure	579,5	+13	
o-Sulfanilsäure-Kresidin-Clevesäure 1.7-Phenyl-J-Säure	591	+11,5	+13
Metanilsäure-m-Toluidin-Clevesäure 1.7-Phenyl-J-Säure	580		+12,5
Metanilsäure-Kresidin-Clevesäure 1.7-Phenyl-J-Säure	593	+13	+12

<sup>7)</sup> G. Georgievics, Beziehungen zwischen Farbe und Konstitution, S. 26

Auch hier wird die positive Verschiebung kleiner, wenn das Farbstoffmolekül größer wird. Die Nuance der Trisazofarbstoffe wird von blauviolett resp. rotstichig blau nach blau resp. grünstichig blau verschoben. Die Phenyl-J-Säurefarbstoffe sind grünstichiger als die J-Säurefarbstoffe. Die Nüancen der o-Sulfanilsäurefarbstoffe sind lebhafter als die der Metanilsäurefarbstoffe. Interessanterweise haben diese Kresidinfarbstoffe das Maximum der Absorption fast am gleichen Ort wie die entsprechenden  $\alpha$ -Naphthylaminfarbstoffe. Die Nüancen sind aber nicht identisch, die Kresidinfarbstoffe sind eher etwas grünstichiger, aber auch trüber.

Die Alkaliempfindlichkeit nimmt bei der Einführung der Methoxylgruppe in den beiden Zwischenfarbstoffen stark zu, in den Trisazofarbstoffen bleibt sie gleich klein. Die Säureempfindlichkeit bleibt oft gleich, manchmal nimmt sie um wenig zu.

Die Lichtechnheit dieser Kresidinfarbstoffe ist inäßig, die Produkte mit o-Sulfanilsäure sind etwas besser als die mit Metanilsäure. Interessanterweise ist sie aber bedeutend besser als bei den entsprechenden m-Toluidinfarbstoffen, deren Färbungen schon nach einer Belichtungszeit von einer Woche sehr stark abgesunken sind. Hier wird also durch die Einführung der Methoxylgruppe die Lichtechnheit verbessert. Auch die entsprechenden p-Xylylaminfarbstoffe sind deutlich lichtechter als die Kresidinfarbstoffe, die entsprechenden  $\alpha$ -Naphthylaminfarbstoffe aber sind bedeutend lichtechter als die Kresidinfarbstoffe. Die Phenyl-J-Säurefarbstoffe sind lichtechter als die mit  $\beta$ -Naphthol entwickelten J-Säurefarbstoffe, diese sind lichtechter als die J-Säurefarbstoffe. Bemerkenswert ist auch, daß die Kresidinfarbstoffe etwas farbstärker sind als die entsprechenden m-Toluidinfarbstoffe.

#### II. Einführung einer o-ständigen Alkoxygruppe in die dritte Komponente.

Farbstoff aus	Absorption in Wasser	Verschiebung bei Einführung einer Alkoxygruppe
Anilindisulfosäure 2.5- $\alpha$ -Naphthylamin-Clevesäure 1.7-Phenyl-J-Säure	594	
Anilindisulfosäure 2.5- $\alpha$ -Naphthylamin-2-Methoxyl-Clevesäure 1.6-Phenyl-J-Säure	637	+43
Anilindisulfosäure 2.5- $\alpha$ -Naphthylamin-2-Athoxyl-Clevesäure 1.6-Phenyl-J-Säure	634,5	+40,5
Farbstoff	Absorption in Wasser	Verschiebung bei Einführung einer Alkoxygruppe
p-Toluidindisulfosäure 2.5- $\alpha$ -Naphthylamin-Clevesäure 1.7-Phenyl-J-Säure	597,5	
p-Toluidindisulfosäure 2.5- $\alpha$ -Naphthylamin-2-Methoxyl-Clevesäure 1.6-Phenyl-J-Säure	637	+39,5
p-Toluidindisulfosäure 2.5- $\alpha$ -Naphthylamin-2-Athoxyl-Clevesäure 1.6-Phenyl-J-Säure	638	+40,5
p-Toluidindisulfosäure 2.5- $\alpha$ -Naphthylamin-2-(n)Propoxyl-Clevesäure 1.6-Phenyl-J-Säure	638,5	+41

Es wurden nicht nur Methoxyl-, sondern auch Athoxyl- und in einem Fall die (n)Propoxylgruppe substituiert. Die Einführung der Alkoxygruppe gibt hier eine außerordentlich starke positive Verschiebung, was

wohl darauf zurückzuführen ist, daß sie in diesen Beispielen in einen Naphthalinkern substituiert wird.

Man könnte einwenden, daß man vorliegende Farbstoffe überhaupt nicht vergleichen darf, da in den beiden Farbstoffen ohne Alkoxygruppen die Sulfogruppen in der Clevesäure sich in 1.7-Stellung, in den Farbstoffen mit 2-Alkoxy-clevesäuren aber in 1.6-Stellung befinden. Wir können sie aber trotzdem miteinander vergleichen, denn der Fehler ist sicher sehr klein. Farbstoffe mit Clevesäure 1.6 und 1.7 geben nämlich ein fast identisches Spektrum. (Der Farbstoff: Clevesäure 1.6- $\beta$ -Naphthol z. B. absorbiert bei 499  $\mu\mu$  [Wasser], der Farbstoff Clevesäure 1.7- $\beta$ -Naphthol bei 500  $\mu\mu$ .)<sup>8)</sup>

Die Nuance wird durch den Eintritt der Alkoxygruppe von grünlich blau nach blau verschoben. Von der Verschiebung beim Übergang von Methoxyl- zur Äthoxyl- und (n)Propoxylgruppe gewinnt man kein klares Bild bei der Vergleichung der Spektren, denn bei den Farbstoffen mit p-Toluidindisulfosäure 2.5 an erster Stelle findet eine sehr kleine positive Verschiebung statt, ist Anilindisulfosäure 2.5 Anfangskomponente eine kleine negative. Diese kleine negative Verschiebung wird durch die Färbungen bestätigt, denn die Nuance des Farbstoffes mit Anilindisulfosäure 2.5 als erste und 2-Äthoxyclevesäure als dritte Komponente ist tatsächlich weniger grünlich als die des Farbstoffes mit 2-Methoxyl-Clevesäure. Dasselbe gilt auch für die entsprechenden Farbstoffe mit p-Toluidindisulfosäure 2.5, nur ist dort der Unterschied etwas kleiner. Der Farbstoff mit 2-(n)Propoxyl-Clevesäure hingegen ist etwas grünlicher als der entsprechende Farbstoff mit 2-Methoxyl-Clevesäure.

Die Alkaliempfindlichkeit nimmt bei der Einführung der Alkoxygruppe in den Zwischenfarbstoffen außerordentlich stark zu, so daß diese Farbstoffe nicht einmal schwach sodaalkalisch umgefällt werden können. Bei den Trisazofarbstoffen nimmt die Alkaliempfindlichkeit bei der Einführung der Alkoxygruppe oft um wenig zu, speziell die Alkaliempfindlichkeit bei der Einführung der (n)Propoxylgruppe.

Der Vergleich der belichteten Färbungen ist wegen der verschiedenen Nuancen und der geringen Größe der Unterschiede recht schwer, die sehr gute Lichtechtheit nimmt bei der Einführung der Alkoxygruppe nur sehr wenig ab.

<sup>8)</sup> Siehe: H. E. Fierz: Künstliche organische Farbstoffe, S. 668.

### Zusammenfassung.

Die Einführung einer neuen Sulfogruppe bewirkt in allen beobachteten Beispielen eine positive Farbänderung. In einigen Fällen konnte gezeigt werden, daß die Verschiebung um so kleiner wird, je mehr Sulfogruppen schon im Molekül vorhanden sind.

Bei Einführung einer zweiten Sulfogruppe in die Diazokomponente ist die Größe der positiven Verschiebung oft recht gering. Die größte positive Verschiebung gibt in den untersuchten Beispielen immer die zur Azo-gruppe p-ständige Sulfogruppe, oft wirkt die o-ständige Sulfogruppe ebenso stark, die m-ständige hingegen nie. Die Absorptionsmaxima der o-Sulfanilsäure-, Metanilsäure- und Sulfanilsäurefarbstoffe liegen sehr nahe beieinander, doch sind die Maxima der Absorption für die Sulfanilsäurefarbstoffe fast immer etwas mehr gegen das Rote verschoben als die der andern.

Vertauscht man in den Farbstoffen mit  $\alpha$ -Naphthylamin an zweiter Stelle und Clevesäure 1.7 an dritter Stelle diese Komponenten, so tritt eine positive Farbänderung ein. Hier konnte gezeigt werden, daß der Einfluß der Stellung der Sulfogruppen größer sein kann als der Einfluß der Zahl.

Die Lichtechtheit nimmt bei der Einführung der Sulfogruppe etwas zu. o-Sulfanilsäurefarbstoffe sind etwas lichtechter als Metanilsäurefarbstoffe. Farbstoffe mit Anilindisulfosäure 2.4 sind meistens etwas lichtechter als Farbstoffe mit Anilindisulfosäure 2.5.

Farbstoffe, deren erste Komponente ein Benzolderivat, die anderen aber Naphthalinderivate sind, sind lichtechter als Farbstoffe, deren erste beiden Komponenten Benzolderivate sind.

Die in der Amidogruppe der J-Säure substituierte Phenylgruppe verschiebt die Farbe positiv. Die Lichtechtheit und die Baumwollaffinität werden durch ihre Einführung erhöht, die Löslichkeit der Farbstoffe nimmt ab.

Die Methylgruppe verschiebt die Farbe je nach ihrer Stellung positiv oder negativ. Durch ihre Einführung nimmt die Lichtechtheit etwas zu.

Die Alkoxygruppe verschiebt die Farbe stark positiv. Die Lichtechtheit wird in den untersuchten Beispielen durch ihre Einführung verbessert oder nimmt nur sehr wenig ab.

[A. 95.]

## Wertbestimmung von Waschmitteln auf Grund der Oberflächenspannung.

Von Textilchemiker BRUNO WALTHER, Köln-Ehrenfeld.

(Eingeg. 22. Mai 1928.)

Die praktische Bedeutung eines Waschmittels hängt bekanntlich neben der Wirtschaftlichkeit von zwei Dingen ab, erstens von der möglichst hohen Reinigungskraft und zweitens von der weitest gehenden Faserschonung. Diese drei Momente, also Wirtschaftlichkeit, Reinigungswirkung und Faserschonungsvermögen, müssen selbstverständlich in der Prüfungstechnik gegenüber richtiger ausgewertet werden, um eine Wertbestimmung über eine Gruppe von Waschmitteln korrekt zu vollführen.

Während es aber durch Vornahme von Waschversuchserien in Verbindung mit der Durchführung von Zerreißproben praktisch möglich ist, das Faserschonungsvermögen eines Waschmittels, oder vielleicht richtiger gesagt, eines Waschverfahrens, zahlenmäßig fest-

zulegen, bereitet die Bestimmung des Reinigungswertes versuchstechnische Schwierigkeiten. Die Methoden der künstlichen Anschmutzungen, der Bestimmungen der Flottenrückstände usw. sind sämtlich unvollkommen. Damit soll keineswegs gesagt werden, daß sie direkt wertlos sind. Wie in vielen Fällen, so trägt im Gegenteil jede Untersuchungsmethode mit bei, das Verhalten dieses oder jenes Waschmittels zu klären und damit einen Beitrag zu seiner Wertbestimmung zu liefern.

Von nicht zu unterschätzender Bedeutung hierfür ist die Feststellung der Oberflächenspannung von Waschmitteln bzw. deren Lösungen von zweckentsprechender Konzentration, indem man davon ausgeht, daß eine Waschflotte eine um so größere Netzfähigkeit besitzt, je geringer die Oberflächenspannung der Lösung ist. Vom