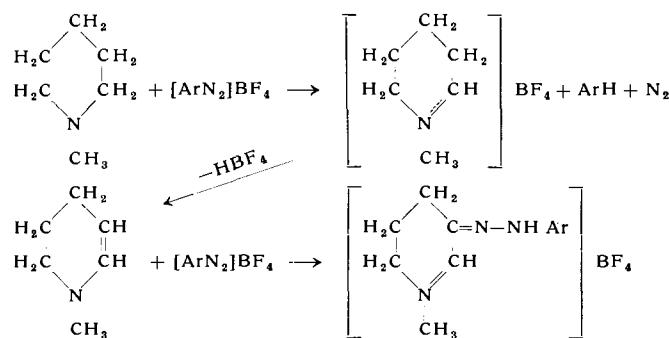


der schwächer basischen Enamine, die sofort mit einer zweiten Molekel des Diazonium-fluoroborats kuppeln:

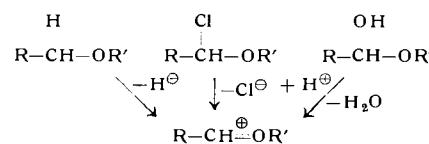


Über diese Reaktionen, die mit den Untersuchungen über die Reduktion der Diazoniumsalze nur in einem losen Zusammenhang stehen, soll in einer späteren Arbeit „Über den Mechanismus der Kuppelungsreaktion“ berichtet werden.

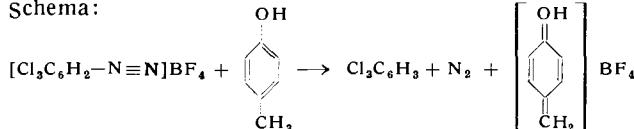
Schlußbetrachtung

Es liegt nahe, die Fähigkeit einer Verbindung zur Abgabe eines Hydrid-Ions unter Bildung eines Carbonium-Ions mit ähnlichen Reaktionen in Parallel zu setzen, bei denen gleichfalls unter Freisetzung des Anions als Primärprodukte Carbonium-Ionen auftreten, z. B. mit der Solvolyse der Halogen-Verbindungen und der Verätherung der Alkohole. Der in der vorstehenden Arbeit beschriebenen Neigung der Äther zur Abgabe eines α -ständigen Wasserstoff-Atoms als Hydrid-Ion entspricht die leichte Hydrolyserbarkeit der α -halogenierten Äther und die leichte

Verätherung der Halbacetale. In allen drei Fällen entsteht primär das gleiche Carbonium-Oxonium-Ion:



Diese Parallele hat uns angesichts der leichten Hydrolyserbarkeit der p-Oxybenzylhaloide und der leichten Ätherifizierbarkeit der p-Oxybenzylalkohole²⁶⁾ veranlaßt, die Reduzierbarkeit der Diazoniumsalze durch p-Kresol zu untersuchen. In der Tat gelingt die Reduktion ohne Schwierigkeit. Aus 2,4,6-Trichlor-benzoldiazonium-fluoroborat und p-Kresol erhält man 76,5% 2,4,6-Trichlorbenzol. Das als Oxydationsäquivalent zu erwartende Carbonium-Oxonium-fluoroborat, entsprechend folgendem Schema:



haben wir bisher nicht isolieren können, doch sollen die Versuche unter Verwendung anderer Phenole nach dieser Richtung hin fortgesetzt werden.

Dem Fonds der Chemie, den Farbenfabriken Bayer und der Chemischen Fabrik Schering A.G. danken wir für die großzügige Unterstützung unserer Arbeiten.

Eingegangen am 27. Januar 1958 [A 857]

²⁶⁾ J. de Jonge u. B. H. Bibo, Recueil Trav. chim. Pays-Bas 74, 1448 [1955].

Heterocyclische Azofarbstoffe durch oxydative Kupplung

Von Prof. Dr. S. HÜNING*

in Zusammenarbeit mit Dr. H. BALLI, Dr. K. H. FRITSCH, Dr. H. HERRMANN,
Dr. G. KÖBRICH, Dr. H. WERNER, Dipl.-Chem. E. GRIGAT, Dipl.-Chem. FRIEDHELM
MÜLLER, Dipl.-Chem. H. NÖTHER und Dipl.-Chem. K.-H. OETTE

Chemisches Institut der Universität Marburg/L.

Analog zu p-Phenyldiaminen kuppeln heterocyclische Hydrazone, soweit sie als (vinyloge) Amidrazone aufzufassen sind, oxydativ mit aromatischen Aminen, Phenolen und reaktiven Methylen-Verbindungen zu Azofarbstoffen besonderen Typs. Mit Aldehyd-hydrazonen entstehen Tetra-aza-pentamethin-cyanine bzw. Dehydro-formazane. Sowohl der Verlauf dieser sehr allgemeinen Reaktion als auch die Eigenschaften dieser durch direkte Azokupplung nicht zugänglichen Farbstoffe werden näher besprochen.

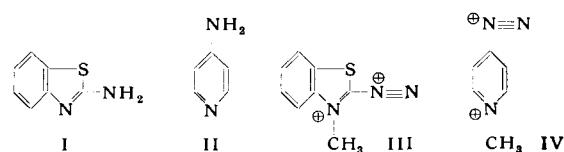
I. Einführung

Die von Peter Griess¹⁾ vor 100 Jahren entdeckten Diazonium-Verbindungen haben ihre größte Bedeutung zweifellos im Zusammenhang mit der Azokupplung erlangt. Vor allem wegen des enormen synthetischen Wertes dieser Reaktion, auf der ein Großteil der Farbstoffindustrie aufbaut, hat man immer wieder versucht, die Diazotierung der aromatischen Amine auch auf heterocyclische Amine auszudehnen. Hier gelingt die Diazotierung ebenfalls, solange sich diese Basen in ihren sonstigen Eigenschaften wie aromatische verhalten, so z. B. beim 3-Aminopyridin. Steht jedoch die Amino-Gruppe in 2-Stellung (5 und 6 Ringe) oder 4-Stellung (6 Ringe) zu einem Hetero-N-Atom, so lassen sich nur in wenigen Fällen Lösungen recht instabiler Diazoniumsalze erhalten (z. B. beim technisch wichtigen 2-Amino-benzthiazol (I)).

* IV. Mitteilg. dieser Reihe. — III. Mitteilg. S. Hünig u. K. H. Fritsch, Liebigs Ann. Chem. 609, 172 [1957].
1) P. Griess, ebenda 106, 123 [1858].

Bei starker basischen Heterocyclen wird dagegen die entstandene Diazonium-Gruppe spontan durch nucleophile Partner (HOH, Cl⁻) verdrängt (z. B. 4-Aminopyridin (II))^{2, 3)}.

Es ist daher verständlich, daß Quartärsalze mit 2- bzw. 4-ständiger Diazonium-Gruppe, wie z. B. III und IV, zumindest im hydroxylgruppen-haltigen Solvens erst recht nicht existenzfähig sind. Jedoch sollte gerade den von ihnen abzuleitenden Azofarbstoffen wegen ihrer eigenständlichen Struktur besonderes Interesse zukommen. Im fol-



²⁾ Vgl. K. Holzach: Die aromatischen Diazoverbindungen, F. Enke, Stuttgart 1947.

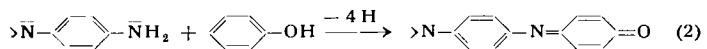
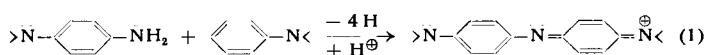
³⁾ K. H. Saunders: The Aromatic Diazo Compounds and their Technical Application, 2. Aufl., Arnold u. Co., London 1949.

genden wird nun eine allgemeine Reaktion beschrieben, die auf einem anderen Wege diese Farbstoffe zugänglich macht. Sie stellt eine Ergänzung der Azokupplung dar, indem sie gerade solche heterocyclischen Azofarbstoffe erschließt, die durch Azokupplung entweder gar nicht oder nur indirekt darstellbar sind.

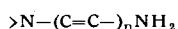
II. Oxydative Kupplung heterocyclischer Hydrazone

A) Entdeckung der Reaktion

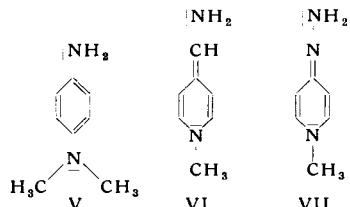
Den Ausgangspunkt bildete die oxydative Kupplung von p-Phenyldiaminen mit aromatischen Aminen bzw. Phenolen zu Indamin- bzw. Indanilin-Farbstoffen. Diese Reaktion verläuft unter milden Bedingungen sehr rasch und häufig erstaunlich glatt, obwohl nach dem Schema



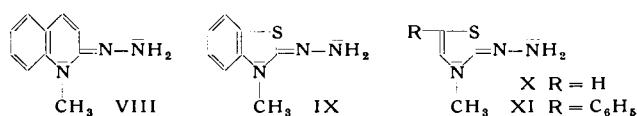
insgesamt vier Wasserstoff-Atome dehydrierend entfernt werden müssen. Diese zweifellos mehrstufige und dennoch glatte Reaktion ist an die Konstitution des p-Phenyldiamins gebunden, welche sich als ein Spezialfall des allgemeineren Bauprinzips



auffassen läßt. Dieser Minimalanforderung, daß zwei Amino-Gruppen (davon eine primäre) unmittelbar an den Enden eines konjugierten Systems stehen, entspricht nicht nur z. B. das Dimethyl-p-phenyldiamin V, sondern auch die hypothetische Verbindung VI. Die in ihr enthaltene labile exocyclische Doppelbindung läßt sich durch



Einbau eines N-Atoms an Stelle der Methin-Gruppe stabilisieren. Das entstehende N-Methylpyridon-4-hydrazon läßt sich leicht darstellen⁴⁾. Das Experiment bestätigt die vermutete Analogie zur Indamin- bzw. Indanilin-Synthese: VII kuppelt oxydativ mit aromatischen Aminen und Phenolen zu intensiven roten bis violetten Farbstoffen. Da sich in N-Heterocyclen 4- und 2-Stellung qualitativ gleichartig verhalten, ist die oxydative Kupplung z. B. auch mit den Hydrazonen VIII⁵⁾, IX⁶⁾, X⁷⁾ und XI⁸⁾ möglich.



Diese vier Verbindungen sind schon in der Literatur beschrieben, ohne daß deren oxydative Kupplung beobachtet worden wäre.

Den genannten Bauprinzipien entspricht natürlich eine große Zahl heterocyclischer Hydrazone, welche zur oxydativen Kupplung verwendet werden können. Jedoch sollen zunächst die zugänglichen Farbstofftypen besprochen werden, wobei die benutzten Hydrazone und Kupplungskomponenten jeweils nur als Beispiele dienen.

⁴⁾ G. Köbrich, Dissert., Marburg, 1956.

⁵⁾ K. Fuchs u. E. Graauw, Ber. dtsch. chem. Ges. 61, 57 [1928].

⁶⁾ E. Besthorn, ebenda 43, 1519 [1910].

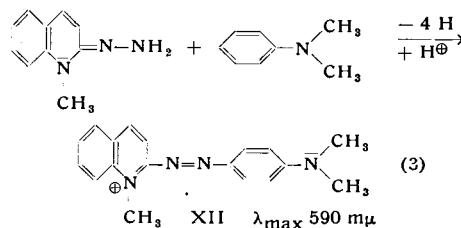
⁷⁾ E. Näf, Liebigs Ann. Chem. 265, 108 [1891].

⁸⁾ P. K. Bose, J. Indian chem. Soc. 2, 110 [1925]; ref. in Chem. Zbl. 1926 I, 1197.

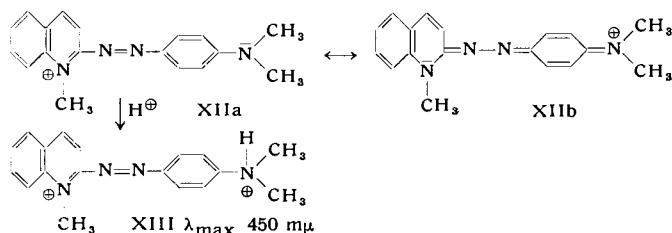
B) Die wichtigsten Reaktionstypen und die Eigenschaften der entstehenden Farbstoffe⁹⁾

1. Oxydative Kupplung mit aromatischen Aminen¹⁰⁻¹³⁾

Diazastaryl-Farbstoffe: Im sauren Medium kuppeln die Hydrazone mit aromatischen Aminen nach dem Schema 3 zu roten bis blauen Farbkationen wie z. B. XII.

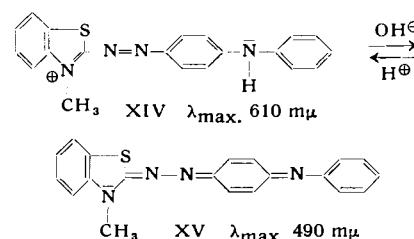


Gleichung 3 entspricht formal völlig der Indamin-Bildung nach Gl. 1. Auch ihr chemisches Verhalten erinnert an die Indamin-, noch mehr aber an die basischen Triphenylmethan-Farbstoffe. Wie diese lösen sie sich unter Farbaufhellung in starken Säuren, wobei das farbgebende mesomere Kation (z. B. XIIa ↔ XIIb) durch Blockierung



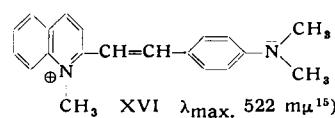
des einsamen Elektronenpaares der Amino-Gruppe seinen cyanin-artigen Zustand¹⁴⁾ verliert und in der polyen-ähnlichen Struktur¹⁴⁾ XIII festgehalten wird.

Mit Alkalien tritt bei Farbsalzen mit tert. Amino-Gruppe nur sehr langsam Entfärbung ein, die durch Säuren wieder aufgehoben werden kann. Sehr wahrscheinlich bilden sich, analog dem Malachitgrün, Carbinol-Basen. Lösungen von Farbkationen mit sek. oder prim. Amino-Gruppe, wie z. B. das blaue Ion XIV, schlagen dagegen in



alkalischer Lösung augenblicklich nach rotbraun um und scheiden dabei die meist schwerlöslichen Anhydrobasen, wie z. B. XV, ab. Dieser reversible Vorgang gleicht völlig dem Verhalten des Fuchsin.

Derartige Farbsalze lassen sich auch als Diaza-staryl-Farbstoffe auffassen. Die zugehörigen Styryl-Farbstoffe,



⁹⁾ Die Absorptionsmaxima der Farbstoffe beziehen sich stets auf Methanol-Lösungen.

¹⁰⁾ S. Hünig u. K. H. Fritsch, Liebigs Ann. Chem. 609, 143 [1957].

¹¹⁾ Unveröffentl. Versuche mit H. Nöther.

¹²⁾ Unveröffentl. Versuche mit F. Müller.

¹³⁾ Unveröffentl. Versuche mit G. Köbrich.

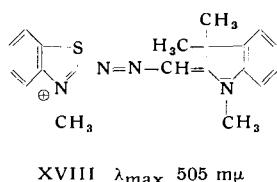
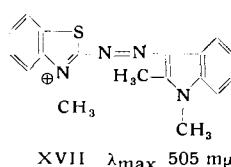
¹⁴⁾ Über den Einfluß cyanin- u. polyen-ähnlicher Doppelbindungsverteilung auf d. Farbe vgl. z. B. a) H. Kuhn, Chimia [Zürich] 4, 203 [1950]. b) S. Hünig u. O. Rosenthal, Liebigs Ann. Chem. 592, 161 [1955].

¹⁵⁾ L. G. S. Brooker u. R. H. Sprague, J. Amer. chem. Soc. 63, 3203 [1941].

z. B. XVI, deren fargebende Mesomerie analog XIIa \leftrightarrow XIIb zu formulieren ist, absorbieren erheblich kürzerwelliger. Zwar muß in beiden Fällen beim Übergang zur „b“-Grenzstruktur sowohl die Aromatisierungsenergie des Heterocyclus als auch des Benzolkernes aufgebracht werden; aber nur im ersten Falle verwandelt sich gleichzeitig die $-N=N-$ in zwei $>C=N$ -Bindungen. Dieser Übergang wird in allen untersuchten Fällen bevorzugt und führt gegenüber der entspr. Vinylen-Verbindung zu einer stärkeren Betonung der chinoiden Grenzstruktur. D. h. im Azo-Kation entfernt sich der Mesomerieschwerpunkt des Grundzustandes stärker von der „a“-Grenzstruktur (z. B. XIIa) als im Styryl-Kation (z. B. XVI). Das Absorptionsystem des ersten kommt daher dem Elektronengaszustand (= Cyanin-Typ)¹⁴⁾ näher, so daß es bei längeren Wellen absorbiert.

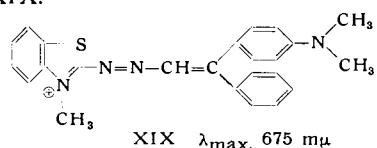
2. Oxydative Kupplung mit heterocyclischen und olefinischen Basen¹⁹⁾

Diaza-polymethin-Farbstoffe: Analog zur Azo-kupplung eignen sich auch hier Pyrrole und Indole als Kupplungskomponenten, wie die glatte Bildung des braunroten Farbstoffs XVII zeigt. Faßt man Indol als ringgeschlossenes Enamin auf, so ist es nicht verwunderlich, daß



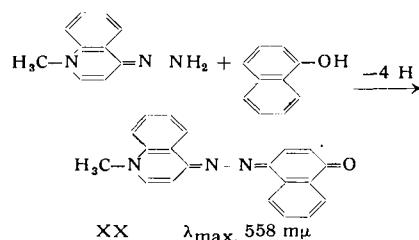
auch das schwach basische 1,3,3-Trimethyl-2-methylen-indolenin (Fischer-Base) sich in Eisessig zu dem unsymmetrischen Diaza-trimethincyanin XVIII oxydativ kuppln läßt. Wie man sieht, beeinflußt die endo- bzw. exocyclische Lage der Doppelbindung die Farbe nicht.

Selbst das vinyloge Enamin 1-(4-Dimethylamino-phenyl)-1-phenyläthylen, welches sich ebenfalls mit Diazonium-Salzen umsetzt¹⁶⁾, kuppiert oxydativ zu dem blaugrünen Farbsalz XIX.



3. Oxydative Kupplung mit Phenolen^{4, 10, 12, 17, 18, 19)}

Diaza-merocyanine: Die genannten heterocyclischen Hydrzone kuppeln oxydativ mit Phenolen, vor allem mit α -Naphthol und seinen Derivaten in ammoniakalischer Lösung besonders glatt. So entsteht nach dem Schema



fast quantitativ der violette Farbstoff XX analog zur Indanilin-Synthese. Wie jedoch Beispiel XXI zeigt, gelingt die Kupplung auch in o-Stellung, während stabile Indanilin-

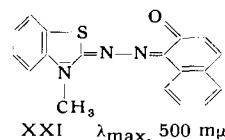
¹⁶⁾ R. Wizinger u. B. Cyriax, Helv. chim. Acta 28, 1018 [1945].

¹⁷⁾ H. Balli, Dissert., Marburg 1956.

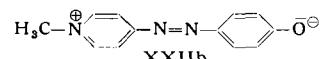
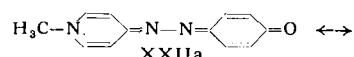
¹⁸⁾ K.-H. Oette, Diplomarbeit, Marburg 1957.

¹⁹⁾ H. Werner, Dissert., Marburg 1958.

Farbstoffe nur bei p-Kupplung zu fassen sind. Die oxydative Hydrazonkupplung hat also insofern einen größeren



Gültigkeitsbereich. In den Formeln erscheinen die Farbstoffe als unsymmetrische Azine. Zum Verständnis der Farbe muß allerdings die Mesomerie zwischen dieser unpolaren Azino- und einer zwitterionischen Azo-Grenzstruktur berücksichtigt werden, z. B. XXIIa \leftrightarrow XXIIb.



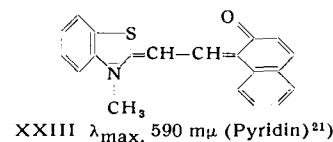
Für alle Farbstoffe mit Grenzstrukturen verschiedener Ladung ist Solvatochromie zu erwarten, deren Umfang über die Polarisierbarkeit des Absorptionssystems und deren Richtung über die Lage des Mesomerieschwerpunktes Auskunft geben²⁰⁾.

Sämtliche Phenol-Farbstoffe zeigen positive Solvatochromie, d. h. der Mesomerieschwerpunkt liegt auf der Seite der unpolaren Azino-Grenzstruktur. Der Solvatochromie-Umfang hängt stark von der Natur der phenolischen Komponente und des Heterocyclus ab. Er ist am größten, wenn im Phenol 2- und 6-Stellung unbesetzt sind²¹⁾. Für die Farbstoffe XX, XXI und XXII gibt Tabelle 1 diese Verhältnisse wieder.

Lösungsmittel	XX	Farbstoff XXI	XXII
Chloroform	545	495	522
Benzylalkohol . . .	578	510	558

Tabelle 1
Absorptionsmaxima (m μ) der Farbstoffe XX, XXI und XXII in verschiedenen Lösungsmitteln

Im Vergleich hierzu beobachtet man bei den entspr. Vinylen-Farbstoffen durchweg einen viel größeren Solvatochromie-Umfang sowie teilweise negative Solvatochromie^{20, 22)}. Gleichzeitig erscheint das Absorptionsmaximum bei wesentlich längeren Wellenlängen, wie Farbstoff XXIII



im Vergleich zu XXI zeigt. Derartige Vinylen-Farbstoffe werden als Merocyanine bezeichnet, so daß unsere Farbstoffe — einschließlich der im nächsten Abschnitt zu besprechenden — als Diaza-merocyanine²³⁾ klassifiziert werden können.

Dieser Unterschied zu den Vinylen-Farbstoffen beruht wiederum auf dem bei den Amin-Farbstoffen erläuterten Bestreben der Azo-Bindung, sich in zwei Azomethin-Bindungen zu verwandeln. Nur beeinflußt er die Farbe hier gerade umgekehrt. Die chinoide, unpolare Grenzstruktur

²⁰⁾ Vgl.^{14b); 22)}; K. Dimroth, Marburger S.-B. 76, Heft 3, 3 [1953].

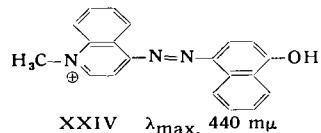
²¹⁾ Über d. Abschirmung v. Carbonyl-Gruppen gegen Solvatation durch kleine Nachbargruppen vgl. C. Golumbic, M. Orchin u. S. Weller, J. Amer. chem. Soc. 71, 2624, 4151 [1949]; G. H. Brown, B. Graham, P. W. Vittum u. A. Weißberger, ebenda 73, 924 [1951].

²²⁾ L. G. S. Brooker, G. H. Keyes, R. H. Sprague, R. H. van Dyke, E. van Lare, G. van Zandt, F. L. White, H. W. J. Cressman u. S. G. Dent jr., J. Amer. chem. Soc. 73, 5332 [1951].

²³⁾ Vgl.⁴²⁾.

(z. B. XXIIa) gewinnt noch zusätzlich an Gewicht. Damit wird das Absorptionssystem gegenüber den Vinylen-Farbstoffen polyen-ähnlicher (= hypsochromer Effekt) und zugleich schwächer polarisierbar.

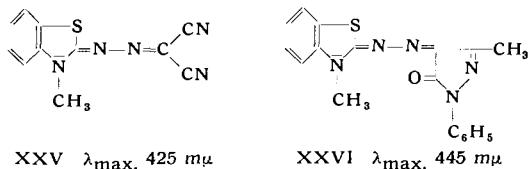
Sämtliche Phenol-Farbstoffe zeigen Indikator-Eigenschaften. So schlägt z. B. der Farbstoff XX schon mit verdünnten Säuren von violett nach gelb um, da er durch



Addition eines Protons an das Sauerstoff-Atom in der Grenzstruktur XXIV eingefroren wird.

4. Oxydative Kupplung mit reaktiven Methylen-Verbindungen

Diaza-merocyanine, Diaza-hemicyanine: Gegenüber Phenolen als Komponenten treten hier kaum Abweichungen auf. Der größte Teil der reaktiven Methylen-Verbindungen, der sich zur Darstellung von Azo-Farbstoffen^{2, 3, 24)} und Azomethin-Farbstoffen²⁵⁾ eignet, läßt sich auch hier einsetzen. Als typische Beispiele seien XXV und XXVI genannt.



Die Farbe der Verbindungen liegt zwischen Gelb und Rot, infolge des kürzeren Absorptionssystems tritt gegenüber den Phenol-Farbstoffen ein hypsochromer Effekt auf. Auch im Vergleich zu den zugehörigen Merocyaninen (zu XXVI) bzw. Hemicyaninen (zu XXV) liegt das Absorptionsmaximum um etwa 20–90 mμ kurzwelliger. Die Gründe sind die gleichen wie bei den Phenol-Farbstoffen.

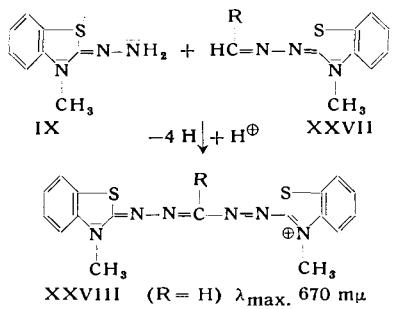
5. Oxydative Kupplung mit Aldehyd-hydrazonen²⁶⁾.

Tetra-aza-pentamethin-cyanine

Von dem hier häufig verwendeten Hydrazon IX hat E. Besthorn eine merkwürdige Reaktion beschrieben⁶⁾:

Aus dem mit Formaldehyd oder Benzaldehyd hergestellten Azin XXVII entwickelt sich in alkoholischer Lösung auf Zusatz von Eisen(III)-chlorid und etwas Salzsäure eine tiefblaue Färbung, die sich als wohlkristallisierendes Farbsalz fassen läßt. Jedoch blieben Konstitution und Entstehungsweise des Farbstoffs unbekannt.

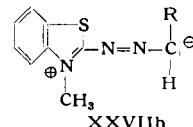
Wir beobachteten nun, daß sich der Farbstoff in Gegenwart des freien Hydrazons IX wesentlich rascher und mit höherer Ausbeute bildet. Damit läßt sich die Besthornsche



²⁴⁾ S. Hünig u. O. Boes, Liebigs Ann. Chem. 579, 28 [1953].
²⁵⁾ S. Hünig u. G. Peilstöcker, ebenda 598, 105 [1956].
²⁶⁾ S. Hünig u. K. H. Fritsch, ebenda 609, 172 [1957].

Farbreaktion als oxydative Kupplung des freien Hydrazon IX mit dem Aldehydhydrazone XXVII als Komponente verstehen.

Die Konstitution des Farb-Kations XXVIII ist sowohl durch Analyse als auch durch eine unabhängige Synthese gesichert²⁶⁾. Unter Besthorns Bedingungen ist also der eigentlichen Kupplung eine teilweise Hydrolyse von XXVII zum freien Hydrazon IX vorgeschaltet. Besthorn hat damit als erster die hier besprochene Kupplungsreaktion gehabt, ohne jedoch ihren Charakter erkennen zu können. Die zu einem Tetra-aza-pentamethincyanin führende Reaktion erinnert an die Formazan-Synthese durch Azo-Kupplung. Im Gegensatz zu dieser verläuft sie aber in saurer Lösung. Dennoch muß die Kupplungskomponente genau wie bei der Formazan-Kupplung und wie bei allen hier bisher besprochenen oxydativen Kupplungen am Reaktionsort ein

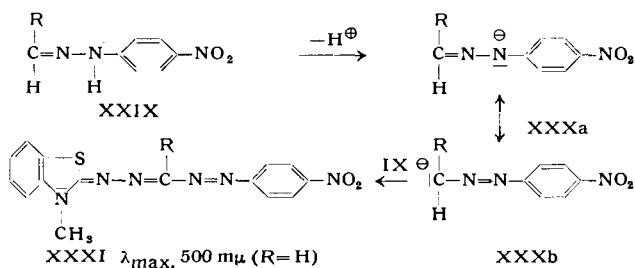


Elektronenpaar zur Verfügung stellen. Der besondere Charakter der Aldehyd-hydrazone vom Typ XXVII ermöglicht dies in saurer Lösung durch Ausbildung der Grenzstruktur XXVIIb. Die Substituentenwirkung von R bestätigt diese Vorstellung²⁶⁾.

Das Tetra-aza-pentamethin-cyanin XXVIII absorbiert um 20 mμ längerwellig als das zugehörige Pentamethincyanin²⁷⁾. In derartigen symmetrischen Farbstoffen liegt das π-Elektronensystem stets im Elektronenzustand vor^{14a)}. Da im ersten angeregten Zustand die Elektronendichte an den Atomen 1, 2, 4 und 5 der Methin-Kette größer ist als im Grundzustand, setzen die elektroaffineren Stickstoff-Atome an diesen Stellen^{14a)} die Anregungsenergie herab.

Dehydro-formazane

Die eben beschriebene Reaktion sollte auch mit „normalen“ Aldehyd-hydrazonen möglich sein, wenn man ihnen ein Proton entzieht, so daß die erforderliche Reaktionsstruktur ausgebildet werden kann. Das ist bei den p-Nitrophenyl-hydrazonen XXIX bereits in ammoniakalischer Lösung der Fall, was schon der Farbumschlag nach Rotbraun erkennen läßt. An Stelle von XXXa ist hier die Grenzstruktur XXXb entscheidend, aus der heraus nun tatsächlich oxidative Kondensation zu XXXI eintritt.



Diese braunroten Verbindungen wie XXXI enthalten zwei Wasserstoff-Atome weniger als Formazane und werden deshalb am besten als Dehydroformazane oder Formazene bezeichnet.

C) Anwendungsbreite der Reaktion

Der Gültigkeitsbereich einer chemischen Reaktion wird durch die Geschwindigkeit der erwünschten Umsetzung im Vergleich zu Nebenreaktionen bestimmt. Dieser Bereich

²⁷⁾ L. G. S. Brooker, R. H. Sprague, C. P. Smyth u. G. L. Lewis, J. Amer. chem. Soc. 62, 1116 [1940].

hängt vor allem ab von der Natur der Reaktionspartner, von Reaktionsmedium und -temperatur sowie von der Art und Menge zugesetzter Hilfsstoffe. Unter diesem Gesichtspunkt sei auch die vorliegende Reaktion betrachtet.

1. Typen kupplungsfähiger Hydrazone

Schon aus der eingangs gegebenen Ableitung ließ sich voraussehen, daß eine große Zahl von Heterocyclen kupplungsfähige Hydrazone liefern sollte. Die experimentelle Prüfung von über einhundert Hydrazonen hat gezeigt, daß sich diese noch stärker als ursprünglich vermutet, abwandeln lassen. In diesem Zusammenhang kann auf die Darstellung dieser größtenteils gut zugänglichen Verbindungen²⁸⁻³⁰⁾ nicht eingegangen werden. Der allgemeinste Syntheseweg besteht in der Darstellung eines heterocyclischen Quartärsalzes mit reaktivem 2- bzw. 4-Substituenten (z. B. $-Cl$, $-SCH_3$) und dessen Reaktion mit Benzhydrazid. Das entstehende Benzoyl-hydrazone wird anschließend verseift. Die meisten „Hydrazone“ fallen dadurch in Form ihrer Salze, z. B. XXXII an. In dieser Form müssen besonders auch die Abkömmlinge stark basischer Heterocyclen aufbewahrt werden, da die freien Hydrazone zu oxydations-empfindlich sind. Entscheidend ist jedoch, wie noch zu zeigen sein wird, die Möglichkeit der Ausbildung einer Hydrazon-Form, weshalb stets die letztere als Formelbild erscheint.

Neben den bisher schon als Beispiele benutzten Hydrazonen quasi-aromatischer Heterocyclen zeigt Tabelle 2 Hydrazone weiterer Ringsysteme³¹⁾, die durchweg kuppfen. Man erkennt die starken Variationsmöglichkeiten sowohl in der 6- wie in der 5-Ringreihe. Als N-Substituent wurde fast ausschließlich die Methyl-Gruppe gewählt, doch leisten andere Alkyl-Reste die gleichen Dienste. Auch mit

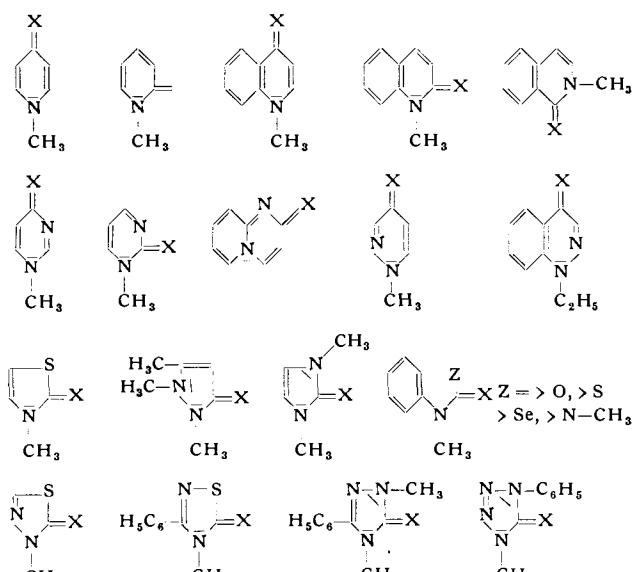


Tabelle 2
Hydrazone quasiaromatischer Heterocyclen ($X := N-NH_2$)

aromatischen N-Substituenten entstehen sehr glatt kuppfende Hydrazone. Daneben können die verschiedensten Kernsubstituenten anwesend sein. Die Substituentenwirkung läßt sich wegen der günstigen synthetischen Mög-

²⁸⁾ S. Hünig u. H. Balli, Liebigs Ann. Chem. 609, 160 [1957].

²⁹⁾ Unveröffentl. Versuche mit K.-H. Oette.

³⁰⁾ Unveröffentl. Versuche mit W. Brenninger.

³¹⁾ Es wurden nach Möglichkeit die substituenten-freien Grundverbindungen dargestellt.

lichkeiten besonders gut am Pyridon-4-hydrazone studieren. Tabelle 3 enthält die dargestellten Hydrazone⁴⁾, die ebenfalls durchweg kuppfen.

R ₁	R ₂	R ₆	R ₃	R ₅
CH ₃	H	H	H	H
CH ₃	CH ₃	CH ₃	H	H
CH ₃	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	H	H
CH ₃	COOH	COOH	H	H
CH ₃	CH ₂ OH	H	H	OCH ₃
CH ₃	H	H	NO ₂	H
CH ₃	H	H	NH ₂	H
CH ₃	H	H	OCH ₃	H
CH ₃	H	H	Cl	H
H	H	H	NO ₂	H
CH ₃	H	H	Br	Br
C ₆ H ₅	H	H	H	H
C ₆ H ₅	CH ₃	CH ₃	H	H
C ₆ H ₅ CH ₃	H	H	H	H
C ₆ H ₄ NO ₂	H	H	H	H
C ₆ H ₄ N(CH ₃) ₂	H	H	H	H
C ₆ H ₄ Cl	H	H	H	H

Tabelle 3. Substituierte Pyridon-4-hydrazone

Damit sind die Wandlungsmöglichkeiten der Hydrazone noch nicht erschöpft. Es hat sich nämlich überraschenderweise gezeigt, daß der quasi-aromatische Kern keine notwendige Voraussetzung für die Fähigkeit zur oxydativen Kupplung ist. Nicht nur 1,3,3-Trimethyl-indolinon-hydrazone und 1-Methyl-dihydro-chinolon-2-hydrazone (Tabelle 4) kuppfen ohne weiteres mit Aminen und Phenolen, sondern auch die 2-Hydrazone der perhydrierten Heterocyclen der Tabelle 4.

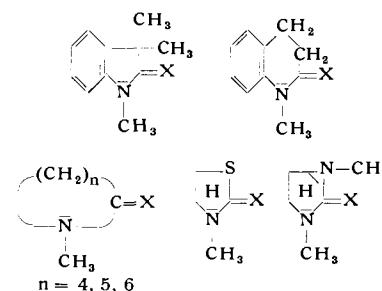
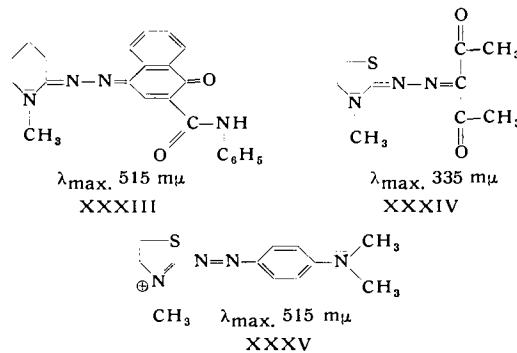


Tabelle 4
Hydrazone hydrierter Heterocyclen ($X := N-NH_2$)

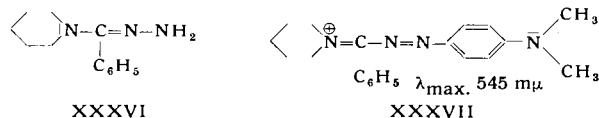
Als Beispiele für die dargestellten Farbstoffe seien XXXIII, XXXIV und XXXV genannt^{12, 32)}.



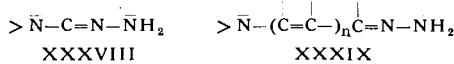
Diese Ergebnisse lassen bereits die Analogie zur Indamin- bzw. Indanilin-Synthese weit hinter sich.

³²⁾ F. Müller, Diplomarbeit, Marburg 1957.

Den Heterocyclus ganz aufzugeben, stellt danach nur eine Frage der Hydrazon-Synthese dar. In der Tat kuppelt das offenkettige Hydrazon XXXVI ebenfalls zu Farbstoffen¹²⁾ wie z. B.



Damit ist es schließlich gelungen, als Grundlage für die vorliegende Reaktion das Amidrazen-System XXXVIII oder allgemeiner XXXIX herauszuschälen.



Relative Reaktivität der Hydrazone. Selbststrend übt die Natur des Heterocyclus einen starken Einfluß auf die Kupplungsaktivität der entspr. Hydrazone aus. Diese Aktivität wächst mit fallender Basizität der Hydrazone, mit der, wenigstens soweit bisher geprüft, zugleich das polarographische Halbstufenpotential ansteigt¹⁷⁾. Tabelle 5 vermittelt diesen Zusammenhang für einige Hydrazone, wobei zur Erzielung von differenzierten Farbstoffausbeuten (optisch bestimmt) eine nur mäßig aktive Kupplungskomponente (Phenol) verwendet wurde. D. h. mit einer aktiveren Komponente wie α -Naphthol kann die Farbstoffausbeute z. B. beim N-Methylchinolon-2-hydrazen von 10% (Tabelle 5) auf 99% (Tabelle 6) ansteigen.

Hydrazon	P _{1/2} [mV]	U _{1/2} [mV] gegen ges. Kal. E.	F %
N-Methyl-benzselenazolon-2-...	710	+ 110	87
N-Methyl-benzthiazolon-2-....	720	+ 70	79
N-Methyl-4,5-tetramethylen-thiazolon-2-.....	875	- 50	25
N-Methyl-chinolon-2-.....	935	- 70	10
N,N'-Dimethyl-benzimidazolon-2-	945	- 110	2

Tabelle 5

Halbwertspotentiale P_{1/2} verschiedener Hydrazone (gemessen als p-Nitro-benzalazine)³³⁾, polarographisches Halbstufenpotential U_{1/2} bei pH 10,8 sowie Farbstoffausbeute F mit überschüssigem Phenol bei pH 10,8³⁴⁾

Außerdem liefern in allen Fällen 2-Hydrazone eine höhere Farbstoffausbeute als 4-Hydrazone (vgl. z. B. Tabelle 6). Dies ist wohl auch der Grund, weshalb Hydrazone hydrierter Heterocyclen recht gute Farbstoffausbeuten ergeben. Beispielsweise entsteht XXXV zu 65% (optisch bestimmt). Die meisten Hydrazone kuppeln gegen genügend aktive Komponenten und unter passenden Oxydationsbedingungen mit Ausbeuten zwischen 100 und 50%, ein kleinerer Teil mit 50–15%. Allerdings kann bisweilen die präparative Gewinnung analysenreiner Farbstoffe mit erheblichen Verlusten verknüpft sein.

Für die Erprobung von Kupplungskomponenten ist das Besthornsche Hydrazon IX vorzüglich geeignet. Es ist bequem in größeren Mengen darstellbar, wohlkristallisiert, in freiem Zustand lagerfähig, besitzt sehr starkes Kupplungsvermögen und liefert schwerlösliche, gut kristallisierbare Farbstoffe.

2. Typen kupplungsfähiger Komponenten

Prinzipiell eignen sich auch alle Amine, Phenole und reaktiven Methylen-Verbindungen, die zur Azo-Kupplung Verwendung finden, bzw. zur Synthese von Indamin-,

³³⁾ Die beständigen p-Nitro-benzalazine wurden in Nitrobenzol, welches 5% Eisessig enthält, mit 0,1 N HClO₄ in Eisessig titriert (ges. Kalomel-/Glaselektrode). P_{1/2} ist der Potentialwert beim halben Äquivalenzverbrauch.

³⁴⁾ Oxydationsmittel: Kaliumhexacyanoferrat(III).

Indanilin- und Azomethin-Farbstoffen dienen. Auch die dort geltende aktivierende oder inaktivierende Wirkung von Kernsubstituenten findet sich hier wieder. Hydrazon und Komponente müssen jedoch aufeinander abgestimmt sein, sonst wird durch das Oxydationsmittel entweder die Komponente angegriffen oder das Hydrazon unter Stickstoff-Entwicklung zersetzt, eine Reaktion, die auch bei ziemlich glatt verlaufender Kupplung nebenher auftritt.

In günstigen Fällen werden auch andere Substituenten als Wasserstoff am Kupplungsort verdrängt. So entsteht z. B. der Farbstoff XXI auch aus 2-Naphthol-sulfonsäure-1.

3. Reaktionsmedium und Oxydationsmittel

Das Reaktionsmedium muß nicht nur auf die Löslichkeiten von Hydrazon, Kupplungskomponente und Oxydationsmittel abgestimmt, sondern vor allem auch auf die richtige Wasserstoffionen-Konzentration eingestellt werden.

Wasser in Mischung mit Methanol, Glykol-monomethyläther oder Dimethylformamid sind universell anwendbar. Auf Phenole kuppelt man im bicarbonat- bis ammoniakalischen Medium. Für reaktive Methylen-Verbindungen wäre gelegentlich ein stärker alkalisches Milieu wünschenswert. Hier tritt jedoch die oxydative Zersetzung des Hydrazons ganz in den Vordergrund, so daß die Farbstoffausbeuten rapide absinken. Als Oxydationsmittel ist fast immer Kalium-hexacyano-ferrat(III) am geeignetesten. Aber auch Bleidioxyd, Cu(II)- und Silbersalze, Natriumchromat und andere sind verwendbar.

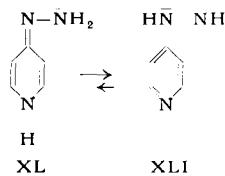
Auf Amine kuppelt man je nach deren und des Hydrazons Basizität in verdünnt mineralsaurer bis acetat-gepufferter Lösung. Als Oxydationsmittel sind Eisen(III)-chlorid, Wasserstoffperoxyd in Gegenwart von Fe(II)-Ionen, Ammonium-peroxydisulfat und bisweilen Kaliumhexacyano-ferrat(III) sehr geeignet. Die beiden letzteren bilden zugleich mit den entstehenden Farbstoff-Kationen schwerlösliche Salze. Auch Bleidioxyd oder Bleitetraacetat, vor allem in Eisessig als Reaktionsmedium, liefern gute Ergebnisse.

Die meisten Kupplungen verlaufen bei Raumtemperatur. In kritischen Fällen läßt sich die Ausbeute durch Erhöhen der Gesamtkonzentration, überschüssige Kupplungskomponente und Verlängerung der Oxydationszeit steigern.

D) Zum Chemismus der Reaktion

Obwohl bisher noch keine eindeutigen kinetischen Messungen vorliegen, geben die folgenden Versuche ein Bild von dem vermutlichen Reaktionsverlauf.

Es wurde wiederholt betont, daß die Ausbildung der Hydrazon-Form Voraussetzung für die oxydative Kupplung ist. In diesem Sinne ist die Notwendigkeit einer Alkylierung oder Arylierung des Hetero-N-Atoms zu verstehen. Wasserstoff an dieser Stelle führt praktisch zu völliger Isomerisierung zur Hydrazino-Form (z. B. XL → XLI)³⁵⁾, aus der bekanntlich durch Oxydation glatt Stickstoff abgespalten wird³⁶⁾.



³⁵⁾ Dieser Übergang läßt sich aus dem Verhalten der Aminopyridine schließen. L. C. Anderson u. N. V. Seeger, J. Amer. chem. Soc. 71, 340 [1949]; S. J. Angyal u. C. L. Angyal, J. chem. Soc. [London] 1952, 1461; C. L. Angyal u. R. L. Werner, ebenda 1952, 2911; J. D. S. Goulden, ebenda 1952, 2939; Aminopyrimidine: D. J. Brown, Earl Hoerger u. S. F. Mason, J. chem. Soc. [London] 1955, 4035.

³⁶⁾ E. Thielepape u. O. Spreckelsen, Ber. dtsch. chem. Ges. 55, 2929 [1922]. Lediglich sehr schwach basische Hydrazino-Verbindungen, wie z. B. 6-Nitro-2-hydrazino-benzthiazol vermögen ebenfalls oxydativ zu kuppeln. Hier kommt offenbar dem Hydrazon-Tautomeren größereres Gewicht zu.

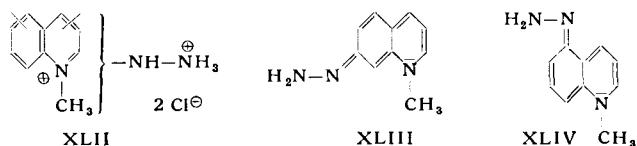
Einen weiteren Beweis für die Notwendigkeit der Hydrazon-Form bildet das Kupplungsverhalten der sechs N-Methylchinolinium-„x“-hydraziniumsalze XLII mit der Hydrazino-Gruppe in 2- bis 7-Stellung gegenüber α -Naphthol bei p_H 10. Nach Tabelle 6 reagieren erwartungsgemäß „4“- und insbesondere „2“-Verbindung recht glatt. Überraschend erscheint zunächst das Kupplungsvermögen

„x“	F %	„x“	F %
2	99	5	0
3	0	6	0
4	42	7	16

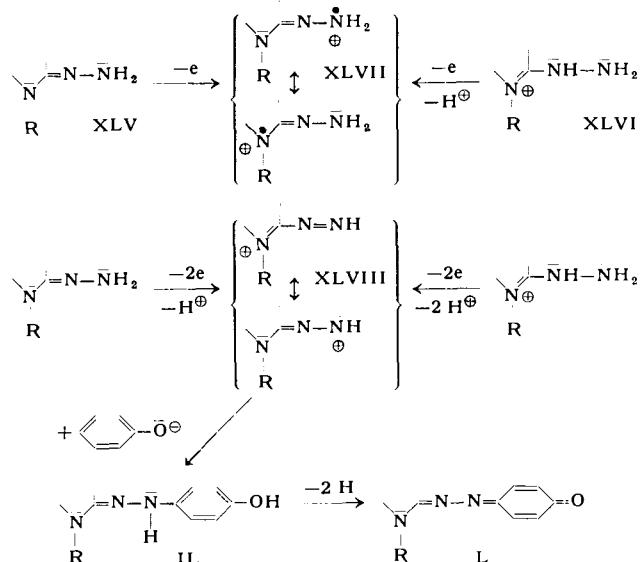
Tabelle 6

Oxydative Kupplung von N-Methyl-chinolinium-„x“-hydrazinium-dichloriden (XLII) mit α -Naphthol bei p_H 10³⁷)

energierich ist. Auch im p_K -Wert und im polarographischen Halbstufenpotential schließt sich nur die „7“- der „2“- und „4“-Verbindung an. Dennoch ist diese Darstellung nicht



exakt, da zumindest die stark basischen Hydrazone im sauren bis neutralen Gebiet nicht als solche, sondern in Form von 2- bzw. 4-Hydrazino-quartärsalzen vorliegen. Dieser scheinbare Widerspruch klärt sich auf, wenn man die kupplungsfähige Oxydationsstufe des Hydrazons betrachtet. Als solche kommen die um ein bzw. zwei Elektronen ärmeren Stufen XLVII bzw. XLVIII in Frage, zwischen denen noch experimentell zu entscheiden sein wird.

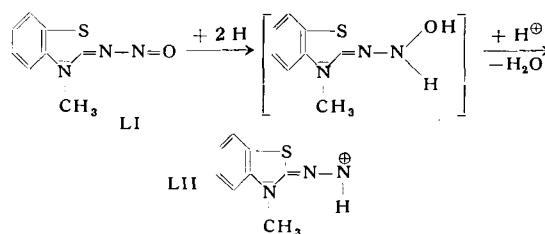


Beide Stufen sind mesomerie-stabilisierte Kationen, welche die Hydrazon-Struktur enthalten. Diese ist aber nicht nur von den Basen XLV, sondern auch von deren Kationen XLVI zugänglich. Wahrscheinlich verläuft die Kupplung analog zu der genau analysierten Indanilin-Kupplung³⁸⁾ als elektrophile Substitution der Stufe XLVIII zum Leukofarbstoff IL, der anschließend sofort zum Farbstoff L dehydriert wird.

³⁷⁾ Oxydationsmittel: Kaliumhexacyanoferrat-(III). Ausbeute optisch bestimmt.

³⁸⁾ J. Eggers u. H. Frieser, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. 60, 372 [1956]; J. Eggers, ebenda 60, 987 [1956]; L. K. J. Tong u. M. C. Glesmann, J. Amer. chem. Soc. 79, 583, 592 [1957].

Im Sinne der reaktiven Stufe XLVIII lässt sich die reduktive Kupplung des N-Methyl-2-nitrosimino-benzthiazols LI mit Dimethylanilin in Gegenwart von Zinkstaub und Luftsauerstoff verstehen³⁹⁾. Durch Reduktion

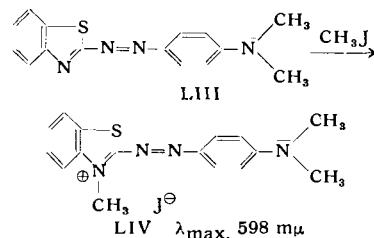


entsteht zunächst das Ion LII, welches mit Dimethylanilin zum Leukofarbstoff kuppelt, der von Luftsauerstoff dehydriert wird.

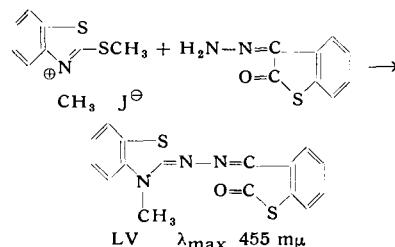
E) Darstellung der Farbstoffe auf anderem Wege

Ein Teil der beschriebenen Farbstoffe lässt sich auch auf anderem Wege synthetisieren. So kann man z. B. an Stelle der oxydativen Kupplung mit Phenol oder α -Naphthol die Hydronium mit p -Benzochinon bzw. Naphthochinon-1,4 kondensieren. Diese Reaktion ermöglicht die Konstitutionskontrolle der oxydativ dargestellten Farbstoffe.

Eine weitere Möglichkeit besteht in der nachträglichen Quaternierung von durch Azokupplung dargestellten Farbstoffen. So haben z. B. A. I. Kiprianoff und G. M. Ochsenhändler den Farbstoff LIII mit Methyljodid



in LIV verwandelt⁴⁰⁾. Ganz analog haben bereits R. H. Glauert, F. G. Mann und A. J. Tetlow⁴¹⁾ den Farbstoff XVII gewonnen. Eine weitere Variante besteht in der Umsetzung bestimmter Hydronium mit reaktiven heterocyclischen Quartärsalzen z. B. zum Diazamero-cyanin LV⁴²⁾.



LV ist identisch mit dem aus dem Besthornschen Hydronium IX und 2-Hydroxy-thionaphthen oxydativ erzeugten Farbstoff.

Diese zuletzt genannten Methoden sind zwar in einzelnen Fällen wertvoll, ihre Anwendungsbreite ist jedoch verhältnismäßig begrenzt.

F) Bedeutung der Reaktion und der entstehenden Farbstoffe

Neben der Ausweitung der Azochemie als solcher bieten sowohl die Reaktion als auch die Farbstoffe einige spezielle Anwendungsmöglichkeiten.

So sind die meisten der besprochenen Hydronium photographische Entwickler. Sie können daher genau wie

³⁹⁾ H. Noether, Diplomarbeit, Marburg 1957.

⁴⁰⁾ Acta chimica (C) Kiewer Staatl. Univ. 5, 29 [1949].

⁴¹⁾ J. chem. Soc. [London] 1953, 3742.

⁴²⁾ R. H. Glauert u. F. G. Mann, ebenda 1952, 2135.

die p-Phenyldiamine nach R. Fischer⁴³⁾ als chromogene Entwickler verwendet werden, wenn geeignete Kupplungskomponenten wie z. B. Derivate des Acetessig-anilids, der I-Säure oder des 1-Hydroxy-2-naphthoësäure-anilids in der photographischen Schicht vorliegen⁴⁴⁾. Der Vorgang entspricht ganz der bei den Phenolen und reaktiven Methylen-Verbindungen geschilderten Reaktion, wobei das belichtete Halogensilber als Oxydationsmittel wirkt.

Wenn die Komponenten in der gebräuchlichen Weise „diffusionsfest“ oder „geschützt“ in der photographischen Emulsion vorliegen, lassen sich Mehrschichtenfilme aufbauen, die in einem Entwicklungsgang mehrfarbige photographische Bilder liefern, welche aus Azofarbstoffen bestehen.

Die Farbstoffe können auch im Sinne der Oxydationsfarbstoffe unmittelbar aus den Komponenten auf dem anzfärbenden Gegenstand (Textilien) erzeugt werden, nur gehören die entstehenden Verbindungen einer ganz anderen Klasse an⁴⁵⁾.

Fast alle Farbstofftypen ziehen auf die gebräuchlichen Textilien auf. Insbesondere eignen sich die Amin-Farbstoffe vorzüglich zum Anfärben von Poly-acrylnitril-Fasern⁴⁶⁾. Durch Auswahl geeigneter Kupplungskompo-

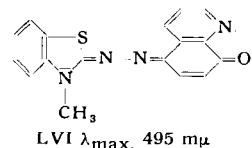
⁴³⁾ R. Fischer u. H. Siegrist, Photogr. Korresp. 51, 18 [1914].

⁴⁴⁾ DBP. 963297 vom 6. 7. 1954.

⁴⁵⁾ DBP. 963176 vom 14. 7. 1954.

⁴⁶⁾ Belg. P. 548936 vom 25. 6. 1955.

nenten wie z. B. 8-Hydroxychinolin, lassen sich Farbstoffe aufbauen^{10, 47)}, z. B. LVI, die mit Schwermetallen in saurer Lösung Farbumschläge und teilweise außerordentlich



schwerlösliche Niederschläge bilden. Schon die ersten Versuche haben gezeigt, daß sich mit LVI eine sehr empfindliche und spezifische Kupfer-Bestimmung ausarbeiten läßt⁴⁸⁾.

Die vorgelegten Ergebnisse verdanke ich der vorzüglichen Mitarbeit der oben genannten Herren sowie der ausgezeichneten Hilfe von Herrn W. Brenninger. Mein besonderer Dank gilt der großzügigen Unterstützung dieser Arbeiten durch die Adox-Fotowerke Dr. C. Schleussner G.m.b.H., Frankfurt/M., die Badische Anilin- und Soda-Fabrik, Ludwigshafen sowie den Fonds der Chemischen Industrie und der Deutschen Forschungsgemeinschaft. Die beiden letzten Institutionen gewährten an einige Mitarbeiter Stipendien, wofür ebenfalls herzlich gedankt sei.

Ein eingegangen am 10. Februar 1958 [A 867]

⁴⁷⁾ Grigat, Diplomarbeit, Marburg 1957.

⁴⁸⁾ H. Klamberg, unveröffentl. Versuche.

Über neutralziehende tricyclische und pentacyclische Metallkomplex-azo-Farbstoffe

Von Dr. G. SCHETTY und Dr. H. ACKERMANN

Wissenschaftliche Laboratorien der J. R. Geigy A.G., Basel, Farbstoffabteilung

Es werden neue tricyclisch und pentacyclisch metallisierbare Azosysteme und deren Metallkomplexe beschrieben. Die Säurestabilität der Komplexe wird untersucht und ihre Eignung als neutralziehende Wollfarbstoffe diskutiert. Dabei werden die gleichen konstitutionellen Regelmäßigkeiten wie bei den bekannten 2:1-Komplexfarbstoffen beobachtet: Fehlen der Sulfonsäure-Gruppe, einfache negative Ladung, koordinativ abgesättigter Zustand des Metallatoms, räumlicher Aufbau und abgewogene Hydrophilie der Komplexmolekel.

Die Einführung des Wollfarbstoffs Polargrau BL (jetzt Irgalan grau BL[®]) 1949 durch die J. R. Geigy A.G. hat dem Gebiet der Metallkomplex-Farbstoffe frische Impulse gegeben. Die darauf aufbauende Entwicklung, unabhängig und ungefähr gleichzeitig von der BASF und der J. R. Geigy begonnen, hat in wenigen Jahren zu einer großen Zahl neuer, prinzipiell jedoch ähnlicher Farbstoff-Sortimente geführt¹⁾. Im Gegensatz zu den Chromkomplexen der Neolan- und Palatinecht-Reihe[®] sind diese Farbstoffe durch das Fehlen von Sulfonsäure-Gruppen gekennzeichnet, und da sie auf ein Metallatom zwei Farbstoff-Moleküle enthalten, bezeichnet man sie kurz als 1:2- oder 2:1-Komplexe. Färberisch zeichnen sie sich dadurch aus, daß sie im Gegensatz zu den sulfogruppen-haltigen 1:1-Komplexen bereits aus neutralem oder schwach saurem Bade gefärbt werden können, daß sie auf ungleiche Wollqualitäten nur sehr wenig ansprechen und dabei so echte Färbungen ergeben, wie sie sonst nur von Chromierungs-Farbstoffen erreicht werden.

Der den neuen Metallkomplex-Farbstoffen zugrunde liegende Komplex-Typus war schon lange vor dem Erscheinen der neuen Farbstoffsortimente von Drew und Fairbairn²⁾ beschrieben worden. Für die färberische Brauchbarkeit

¹⁾ Capracyl-(DuPont), Cibalan-(Ciba), Irgalan-(Geigy), Isolan-(Bayer), Lanasyn-(Sandoz), Ortolan-(BASF)-Farbstoffe u. a. m.
²⁾ H. D. K. Drew u. R. E. Fairbairn, J. chem. Soc. [London] 1939, 823–835.

entscheidend war eine geeignete strukturelle Abwandlung, nämlich die Einführung nicht-ionogener hydrophiler Gruppen. Bei den ungeheuer großen Variations- und Kombinationsmöglichkeiten der Azochemie ist es nicht verwunderlich, daß bald nach Bekanntwerden des Prinzips von den verschiedensten Anmeldern viele Patente auf diesem Gebiet beantragt worden sind.

Kennzeichnend für alle diese Patente ist die Tatsache, daß sie – komplexchemisch gesprochen – den Grundtypus in Varianten behandelnd, sich in einem zweckentsprechenden Ausbau der an sich bekannten metallisierbaren Systeme erschöpfen.

Aus früheren Veröffentlichungen^{3, bes. 3b)} geht hervor, daß ein aus neutralem oder schwach saurem Färbebad auf Wolle nicht schipprig färbender Metallkomplexfarbstoff folgende Merkmale aufweist:

Er ist ein chrom- oder kobalt-haltiger o,o'-Dioxy-, o-Oxy-o'-carboxy- oder o-Oxy-o'-aminoazo-Farbstoff, in wel-

³⁾ a) J. G. Grundy, Dyer, Textile Printer, Bleacher, Finisher 1952, 685–692; b) W. Widmer u. E. Krähenbühl, Textil-Praxis 8, 491–495 [1953]; c) R. Casty, SVF-Fachorgan 8, 132–136, 189–193 [1953]; Melliand-Textilber. 35, 170–171 [1954]; d) Ch. Weidmann, Amer. Dyestuff. Reporter 43, 167–171 [1954]; e) Th. Egger u. R. Casty, Teintex 1954, 227–237; f) H. F. Clapham, Amer. Dyestuff. Reporter 43, 200–208 [1954]; g) H. Pfitzner, Melliand Textilber. 35, 649–651 [1954]; h) G. Schetty, J. Soc. Dyers Colourists 71, 705–724 [1955]; Textil-Rdsch. [St. Gallen] 71, 216–226, 263–276 [1956]; i) K. Venkataraman: The Chemistry of Synthetic Dyes, New York 1952, Bd. I, S. 540–541; k) H. Pfitzner, diese Ztschr. 62, 244 [1950].