

die p-Phenylendiamine nach *R. Fischer*⁴³) 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-

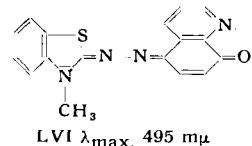
⁴³) *R. Fischer* u. *H. Siegrist*, Photogr. Korresp. 51, 18 [1914].

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 *Fairbairn*²) 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.

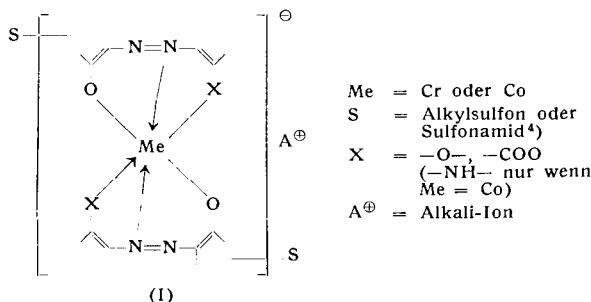
Aus früheren Veröffentlichungen^{3, bes. 3^h)}

 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].

chem das Metallatom an zwei Molekülen Farbstoff komplex gebunden ist und der Formel I entspricht.



Für die färberischen Eigenschaften entscheidend sind in dieser Formel die einfache negative Ladung, die Reste S, welche die Wasserlöslichkeit des Anions unterstützen und der koordinativ abgesättigte Charakter des sechsbindigen Metallatoms. Von Einfluß auf das färberische Verhalten ist auch die Natur der Ladung, welche nicht einer bestimmten Stelle zugewiesen werden kann. Schließlich glauben wir, daß der bei allen 2:1-Komplexen gleichartig sich wiederholende molekulare Aufbau zum Teil für die coloristischen Eigenschaften verantwortlich ist: die beiden durch das Metallatom verknüpften, dicyclisch metallisierten Azo-systeme bilden je senkrecht zueinander stehende Ebenen; die 2:1-Komplexe haben einen ausgesprochen dreidimensionalen Aufbau^{3k)}.

Die ziehkinetischen Eigenschaften hängen von der Hydrophilie der Gesamt molekel ab, d. h. mit zunehmender Hydrophilie sinkt die Ziehgeschwindigkeit.

Die Naßechtheiten gehen einigermaßen parallel mit dem Molekulargewicht des Komplexfarbstoffes.

Alle diese Beobachtungen sind an dicyclisch metallisierten Azofarbstoffen gemacht worden. Im Verlauf der weiteren Bearbeitung sind wir auf Probleme gestoßen, die sich mit den üblichen 2:1-Komplexen nicht mehr lösen ließen.

1. Sulfonsäuregruppen-freie o-Oxy-o'-aminoazo-Farbstoffe ergeben mit dreiwertigem Kobalt stabile graue bis blaue 2:1-Komplexe. Analoge Chromkomplexe sind ebenfalls patentiert worden⁵⁾. Sie zerfallen jedoch bereits beim Erhitzen in schwach saurer Lösung mehr oder weniger stark in die 1:1-Komplexe und die metallfreie Farbsäure. Zudem sind sie nur grau, weisen also nicht die klaren Grüntöne auf wie die entspr. sulfonsäuregruppen-haltigen Farbstoffe der ⁶Neolan- und ⁶Palatinecht-Reihen. Wohl besitzen die 1:1-Komplexe die gewünschten grünen Farbtöne, ziehen jedoch wie die sulfonsäuregruppen-freien 1:1-Komplexe der o,o'-Dioxyazo-Farbstoffe nicht genügend aus neutralem Bad, selbst dann nicht, wenn sie durch Anlagern farbloser Komplexbildner⁶⁾ abgewandelt wurden.

2. Bei Untersuchungen über die Sulfamido-Gruppe als komplexbildende Gruppe fanden wir, daß o-Oxy-o'-sulfamido-azofarbstoffe keine stabilen Chromkomplexe auszubilden vermögen.

In beiden Fällen erhielten wir durch Einführen einer weiteren Ligand-Gruppe in den Azofarbstoff beständige polycyclische Chromkomplexe, die zur Darstellung von neutral-ziehenden Wolfarbstoffen verwendbar sind.

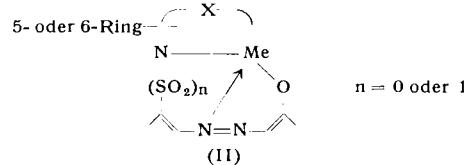
Wir berichten nun über den Aufbau dieser neuen Azofarbstoffe, über ihr komplexchemisches Verhalten und die sterischen Verhältnisse der Komplexe. Schließlich zeigen wir die Zusammenhänge zwischen den neuartigen polycy-

⁴⁾ Um die gebräuchlichsten Substituenten zu nennen. Über weitere Möglichkeiten vgl. sh.

⁵⁾ F P. 1138773, Schw. Prior. vom 27. 8. 1954 (Sandoz, Basel).
⁶⁾ DBP. 846142 vom 30. 6. 1950 (BASF, Ludwigshafen).

clischen und den schon länger bekannten dicyclischen 2:1-Komplextypen bezüglich ihres färberischen Verhaltens.

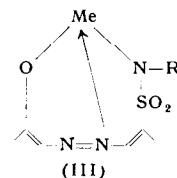
Um die oben erwähnten zwei Typen, den o-Oxy-o'-amino- und den o-Oxy-o'-sulfamido-azofarbstoff in ein tricyclisch metallisierbares System überzuführen, verknüpften wir den zusätzlichen Liganden über eine Kohlenstoff-Kette mit dem Stickstoffatom der Sulfamid- oder der Amino-Gruppe, wobei die Kette so gewählt wurde, daß Fünf- oder Sechs-Ringe bei der Komplexbildung entstehen (Formel II).



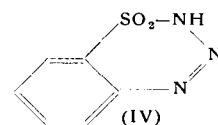
Die Zusammenhänge zwischen der Natur der Gruppe X (Formel II) und der Bildungstendenz von Tricyclen mit Chrom sind im Prinzip bei beiden Azotypen die gleichen. Da sie beim Sulfamid-Typ graduell etwas stärker ausgeprägt sind und sich aus präparativen Gründen einfacher verfolgen lassen, stellen wir diesen Typ in unseren Besprechungen voran.

o-Oxy-o'-sulfamido-azo-Systeme

Analog zu den o-Oxy-o'-carboxy-azo-Farbstoffen wäre zu erwarten, daß o-Oxy-o'-sulfamido-azo-Farbstoffe dicyclische Komplexe (III, R = H) bilden.



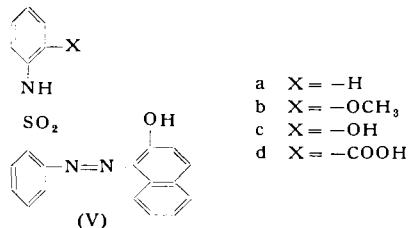
Wir konnten jedoch solche Farbstoffe, die durch Kupplungsreaktion aus o-Sulfamidoaryl diazonium-Verbindung entstehen sollten, nicht erhalten, da sich bei der Diazotierungs-Reaktion kupplungsunfähige Ringe der Formel IV bilden. Deshalb begannen wir damit, o-Oxy-o'-sulfanilido-azobenzol-Farbstoffe aus dem stabilen o-Sulfanilid-diazoniumbenzol und in o-Stellung zu einer Oxy-Gruppe



kuppelnden passiven Komponente darzustellen. Diese Typen haben jedoch, wie eingangs erwähnt, sehr geringe Komplexbildungstendenz: mit chrom-abgebenden Mitteln konnte die Bildung von dicyclischen Komplexen vom Typ III (R = Phenyl) nicht beobachtet werden. Offenbar ist die Bindung zwischen dem Chrom-Atom und dem Sulfamido-Stickstoff zu labil, d. h. der Sulfamido-Stickstoff scheint größere Affinität zu Protonen als zu Chrom zu haben. Wir prüften daher, ob durch Einführung einer weiteren Koordinationsstelle die Metall-Stickstoff-Bindung dadurch gefestigt werden kann, daß die beiden Atome, aus sterischen Gründen in tangierende Lage gezwungen, ihre an sich lockere Bindung nicht lösen können.

Eine weitere Koordinationsstelle kann nur in o-Stellung zum Amid-Stickstoff stehen. An jeder andern Stelle der Molekel ist sie aus räumlichen Gründen nicht mehr zur Komplexbildung befähigt. Als zusätzliche komplexbil-

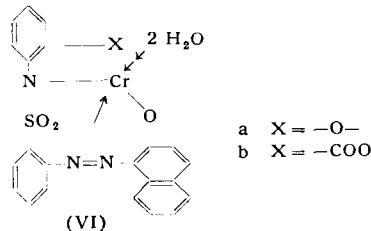
dende Gruppe untersuchten wir die Methoxy-, Oxy- und Carboxy-Gruppe in den Azofarbstoffen V b-d.



Während sich Vb wie der im Anilid-Rest nicht substituierte Farbstoff Va verhält, sich also nicht chromieren läßt, bilden Vc und Vd stabile Chrom-Komplexe.

Die qualitativ festgestellte Metallisierbarkeit läßt nun vorerst keine Schlüsse auf die Konstitution der Chrom-Komplexe zu. Es wäre denkbar, daß zwei Protonen, diejenigen des Naphthols und der im Anilid-Rest sitzenden Oxy- bzw. Carboxy-Gruppe, abgespalten worden sind und daß in den Komplexen entweder nur drei (Azostickstoff als dritte Bindungsstelle) oder aber vier Koordinationsstellen (Sulfamid-Stickstoff als vierte Bindungsstelle) besetzt sind. Alle diese Annahmen sind unwahrscheinlich. Im ersten Falle wäre die Ausbildung eines 9- bzw. 10-gliedrigen Ring-Systems erforderlich, im zweiten Falle müßten basische Eigenschaften des Sulfamid-Stickstoffatoms vorausgesetzt werden.

Diese Überlegungen führten zu der Vermutung, daß während der Chromierungs-Reaktion das naphtholische Proton und die beiden Protonen der Carboxyl- bzw. Oxy- und der Amid-Gruppe abgespalten werden. Die Komplexe entsprechen dann der Formel VI.

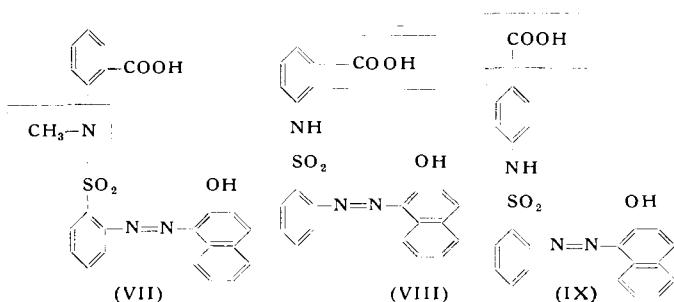


Tatsächlich stimmt diese Annahme zwangsläufig mit den Ergebnissen folgender Versuche überein:

1. Durch Methylieren des Sulfamid-Stickstoffatoms (VII) verliert der Farbstoff die Chromierfähigkeit, was beweist, daß das Sulfamid-Wasserstoffatom während der Chromierungs-Reaktion abgespalten wird.

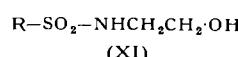
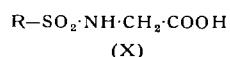
2. Wird die in o-Stellung zur Sulfanilid-Gruppe sitzende Carboxyl-Gruppe in m- oder p-Stellung ersetzt (VIII und IX), so geht die Chromierbarkeit ebenfalls verloren⁷⁾: die o-ständige Carboxyl-Gruppe ist also an der tricyclischen Komplexbildung beteiligt.

3. Nach beendeter Chromierung lassen sich durch Titration drei Protonen pro Azofarbstoff nachweisen.



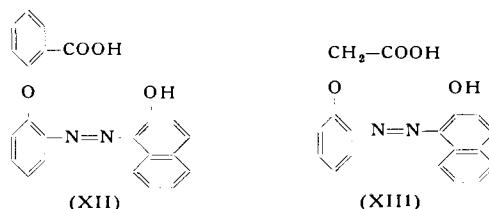
⁷⁾ Diese Farbstoffe bilden aber nicht-cyclische Carboxylato-Chromkomplexe, die nicht mehr wie die metallfreien Farbsäuren in Tetrachlorkohlenstoff löslich sind, sich aber farberisch nicht von jenen unterscheiden.

Wir haben die aromatischen Amid-Reste auch durch entspr. aliphatische Reste, den Sulfglycinid- (X) und den Sulfäthanolamid-Rest (XI), ersetzt.

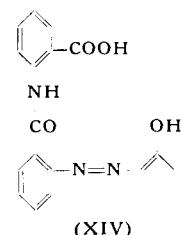


Während der Typ X wie der Sulfantranilid-Typ (Vd) metallisierbar ist, bildet Typ XI keine stabilen Chrom-Komplexe: Offenbar kann das nur sehr schwach saure alkoholische Wasserstoff-Atom unter den Reaktionsbedingungen nicht mehr abgespalten werden.

Es liegt die Vermutung nahe, daß stabile tricyclische Chromkomplexe nur dann gebildet werden, wenn das metallisierbare System während der Metallisierungs-Reaktion drei Protonen abzuspalten, d. h. drei heteropolare Bindungen auszubilden vermag; klassisch formuliert: Wenn es mit dem Metallatom durch drei Hauptvalenzen verbunden wird. Zur Stützung dieser Theorie haben wir außer den nicht chromierbaren Verbindungen Vb und VII auch die Komplexbildner XII und XIII untersucht und in Übereinstimmung mit obiger Vermutung gefunden, daß auch



diese Systeme nicht zur Ausbildung stabiler Chrom-Komplexe befähigt sind⁸⁾. Ebenso sind zur Chrom-Komplexbildung unbefähigt die o-Oxy-o'-carbonsäure-antranilidazo-Farbstoffe (XIV), in denen offensichtlich das Anilid-Wasserstoffatom bedeutend weniger acidifiziert ist als in den entspr. Sulfantraniliden und deshalb bei der Chromierungs-Reaktion nicht mehr als Proton losgelöst wird⁹⁾.



Technisch werden die metallisierbaren Farbstoffe Vc und Vd in einfacher Weise durch Diazotieren der entspr. o-Aminobenzol-sulfamide und Kuppeln mit einer zu einer Oxy-Gruppe in o-Stellung kuppelnden Azo-Komponente dargestellt¹⁰⁾.

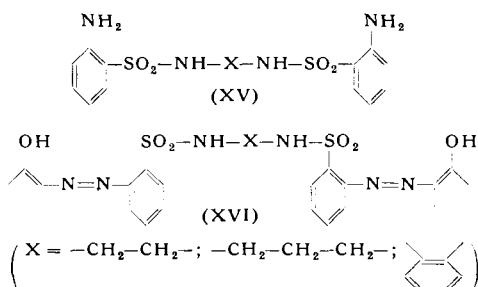
Nach diesen Resultaten schien es uns möglich, mit den leicht verknüpfbaren Sulfamid-Systemen pentacyclisch metallisierbare Azofarbstoffe aufzubauen. Wir untersuchten die durch Tetrazotieren der Diamine XV und Kuppeln mit einer in o-Stellung zu einer Hydroxy-Gruppe kuppelnden passiven Komponente darstellbaren Farbstoffe

⁸⁾ Die o-Oxy-o'-phenoxyessigsäure-azo-Gruppierung wird allerdings in manchen Patenten als zur Chromkomplex-Bildung befähigt behandelt (vgl. z. B. FP. 1006409 vom 9. 1. 1948). Anders sind die Verhältnisse beim Kupfern solcher Systeme (vgl. dazu H. Pfitzner, diese Ztschr. 62, 245 [1950]).

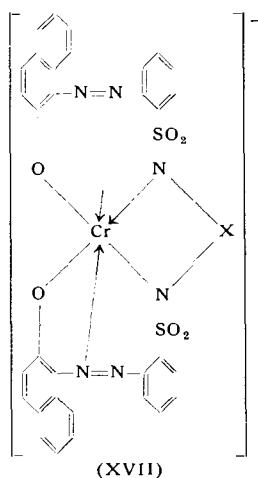
⁹⁾ Vgl. dazu die Dissoziationskonstanten von Benzol-sulfanilid, $K 25^\circ 3 \times 10^{-10}$, und Benzanzid, $K 26^\circ 2 \times 10^{-13}$.

¹⁰⁾ Die Darstellung der metallhaltigen Farbstoffe ist mit DBP. 1005664, Schw. Prior. vom 21. 4. 1954 (Geigy, Basel) geschützt. Unabhängig von unseren Arbeiten ist der gleiche Gegenstand auch bei Bayer bearbeitet und wenige Monate nach unserem Prioritätsdatum zum Patent angemeldet worden. Vgl. FP. 1128372, D. Prior. vom 2. 8. 1954, Erf. R. Pütter.

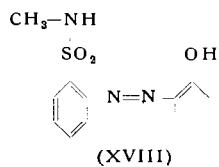
der Formel XVI. Dieses System bildet tatsächlich stabile Chrom-Komplexe, die pro Farbstoffmoleköl ein Chrom-Atom enthalten, einfach negativ geladen und koordinativ



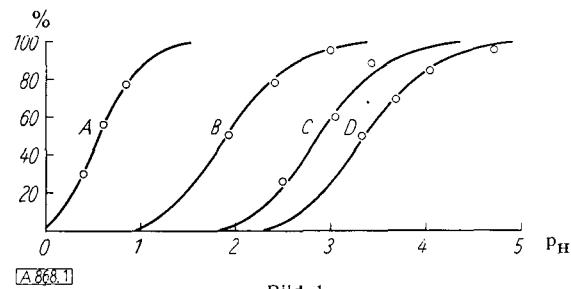
gesättigt sind¹¹⁾). Danach erscheint für die Struktur die Formel XVII wahrscheinlich. Auch hier geht die Chro-



mierfähigkeit beim Methylieren der Sulfamid-Wasserstoffatome verloren. Die „Hälfte“ des Systems, Farbstoff XVIII, ist bezeichnenderweise nicht chromierbar.



Um die Stabilität solcher tri- und polycyclischer Chrom-Komplexe von o-Oxy-o'-sulfamido-azo-Farbstoffen, besonders im Vergleich mit den vorbekannten 2:1-Komplexen zu prüfen, haben wir jeweils eine 10^{-3} molare Lösung des Komplexes bis zur Einstellung des Gleichgewichts in einem Gemisch aus gleichen Volumteilen Methylenglykolkomonomethyläther und Wasser unter Zusatz von Perchlorsäure auf 100 °C erhitzt. Der abgespaltene metallfreie Farbstoff konnte entweder direkt im Gleichgewichtsge-

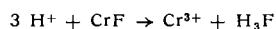


pH -Abhängigkeit der Stabilität von Chrom-Komplexen: A = 1:1-Komplex von V d; B = 2:1-Komplex von XIX; C = 2:1-Komplex von XX; D = Anlagerungsprodukt von 8-Oxychinolin an den 1:1-Komplex von XXIV

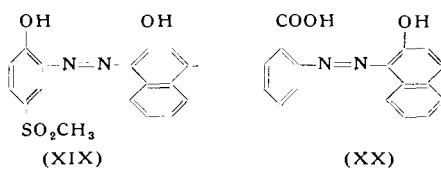
¹¹⁾ Diese Farbstoffe sind mit DBP. 955 260, Schwz. Prior. vom 18. 9. 1953 (Geigy) geschützt.

misch oder, da das Gleichgewicht in der Kälte eingefroren ist, nach Ausschütteln mit Tetrachlorkohlenstoff colorimetriert werden.

In Bild 1 sind die Prozente an unzersetztem Komplex als Funktion des pH -Werts (in der Kälte gemessen) eingezeichnet. Die Kurve A entspricht der Zersetzung des Komplexes aus dem Sulfantrianilid-Farbstoff Vd nach dem Vorgang:



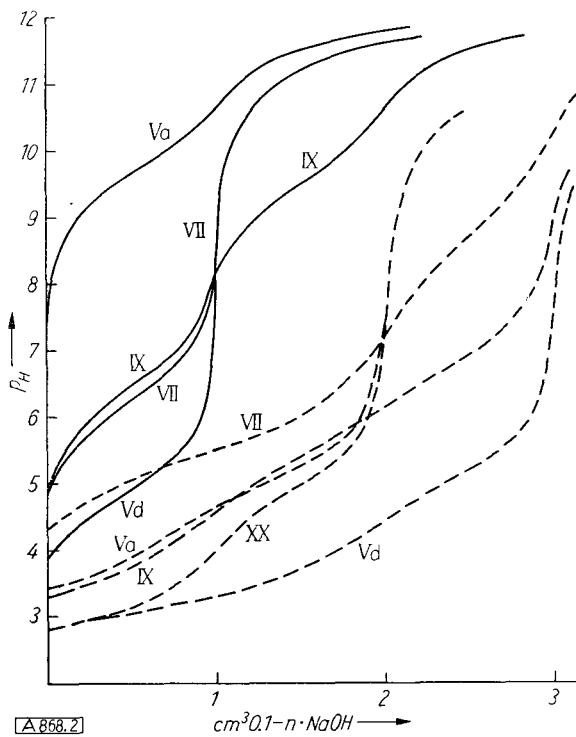
Die Kurven B und C geben den Zerfall der 2:1-Komplexe aus dem Dioxyazo-Farbstoff XIX und dem Oxy-carboxy-azofarbstoff XX in die 1:1-Komplexe und Farbsäure nach der Gleichung: $2 \text{H}^+ + \text{CrF}_2 \rightarrow \text{CrF} + \text{H}_2\text{F}$ wieder.



Der tricyclische Komplex ist wesentlich säurebeständiger als die normalerweise für neutralziehende Wollfarbstoffe verwendeten 2:1-Komplexe. Der 1:1-Komplex von XIX ist noch beständiger. Er konnte, wie dies auch von Bentley¹²⁾ für den analogen sulfogruppen-haltigen Komplex erwähnt wird, bei pH -Werten zwischen 0–1 nicht zerlegt werden.

Für den pentacyclischen Komplex XVII ($\text{X} = -\text{CH}_2-\text{CH}_2-$) ist die genaue Ermittlung der Säurestabilität durch die Schwerlöslichkeit des metallfreien Farbstoffs, wie auch durch die große pH -Abhängigkeit der Zersetzung erschwert. Der Wert für 50proz. Zerfall liegt zwischen pH 2 und 3, ähnlich wie für den 2:1-Komplex von XIX.

Um Weiteres über die Natur der o-Oxy-o'-sulfamidoazo-Farbstoffe zu erfahren, haben wir die Neutralisationskurven¹³⁾ der Farbstoffe Va, Vd, VII und IX aufgenommen (Bild 2). Va zeigt ein Puffergebiet entsprechend einem pK_a -

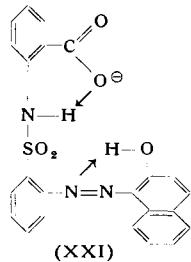


Neutralisationskurven: — = Farbstoffe V a, V d, VII und IX; - - - = Farbstoffe V a, V d, VII, IX und XX unter Zusatz äquimolekularer Mengen Kupfersulfat

¹²⁾ R. B. Bentley u. a., J. Soc. Dyers Colourists 72, 340 [1956].

¹³⁾ Titration in einem Gemisch aus 75 Volumteilen Äthylenglykolkomonomethyläther und 25 Teilen Wasser bei 20 °C.

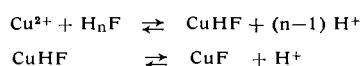
Wert von 9,6. Dieses ist der Ablösung des Sulfanilid-Protons zuzuschreiben, denn es verschwindet beim Methylieren dieser Gruppe (vgl. Kurve für VII). Das gleiche Puffergebiet findet man bei der Kurve für IX, wo daneben noch ein weiteres, entsprechend einem p_K -Wert von 6,4 auftritt, welches nur der Carboxyl-Gruppe zugeschrieben werden kann. Im Sulfantrianilid-Farbstoff Vd ist das Puffergebiet der Carboxyl-Gruppe stark erniedrigt (p_K 4,9), während dasjenige der Sulfanilid-Gruppe so stark erhöht ist, daß das Proton in der verdünnten Lösung nur noch wenig abdissoziert und ein p_K -Wert nicht mehr angegeben werden kann. Dies muß so gedeutet werden, daß das Wasserstoff-Atom des Sulfanilid-Rests eine ausgesprochene Tendenz zur Ausbildung einer Wasserstoff-Brücke mit der Carboxylat-Gruppe aufweist, dadurch das Proton der Carboxyl-Gruppe lockert und die eigene Ablösung erschwert. Das Proton des Naphthol-Rests wird, analog wie bei den o,o'-Dioxy- oder o-Oxy-o'-carboxyazo-Farbstoffen, erst bei sehr hohen p_H -Werten abgelöst (p_K ca. 13), erklärbar durch eine Wasserstoff-Brücke an die Azogruppe. Die Struktur des Sulfantrianilid-Farbstoffs wird deshalb am besten durch Formel XXI veranschaulicht:



Die Protonen der Ligand-Gruppen eines Komplexbildners werden bekanntlich durch komplexbildende Metallionen acidifiziert. Aus den Neutralisationskurven, aufgenommen unter Zusatz von Metall-Ionen, geht deshalb hervor, wie viele basische Gruppen an der Komplexbildung beteiligt sind, und aus der Stärke des Acidifizierungseffekts können Schlüsse über die Stabilität des Komplexes gezogen werden. In Bild 2 sind solche Kurven, aufgenommen in Gegenwart äquimolekularer Mengen Kupfersulfat, gestrichelt eingezeichnet. Wie die Kurve für den o-Oxy-o'-sulfanilido-azofarbstoff (Va) zeigt, wird sowohl die Sulfanilid- wie auch die Hydroxyl-Gruppe acidifiziert; dieser Farbstofftypus verhält sich also komplexchemisch dem o-Oxy-o'-carboxy-azofarbstoff ähnlich (vgl. Kurve für XX). Die Messungen lassen jedoch wegen der unterschiedlichen Aciditäten der zu vergleichenden Gruppen und der hohen Stabilität des Kupfer-Komplexes von XX¹⁴⁾ keinen strengen Vergleich der Stabilitäten zu.

Die Bedeutung des Sulfanilid-Protons für die Stabilität der Komplexe zeigt sich in der bei viel tieferen p_H -Werten verlaufenden Kurve für den Farbstoff Vd gegenüber der für VII. Ebenso äußert sich der die Komplexbildung fördernde Einfluß einer ortho-ständigen Carboxyl-Gruppe (vgl. die Kurven für die Farbstoffe Vd und IX).

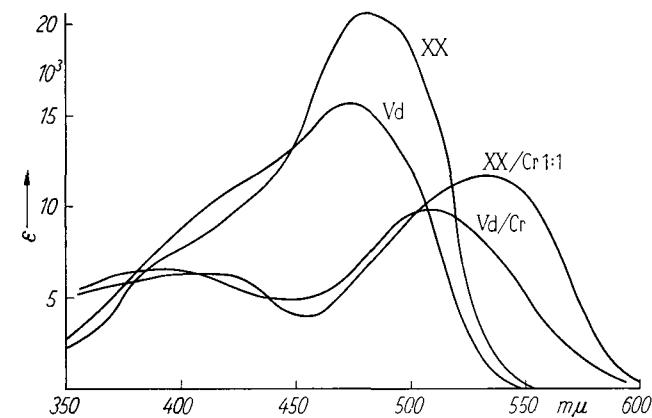
Alle Neutralisationskurven in Gegenwart von Kupfer-Ionen haben ein Puffergebiet entsprechend einem p_K -Wert von ca. 5,1, das von den vorangehenden durch einen deutlichen Sprung getrennt ist, d. h. die Komplexbildung verläuft stufenweise:



¹⁴⁾ Bereits zu Beginn der Titration ist der Komplex vollständig gebildet; die Kurve entspricht folglich der Titration einer starken Säure.

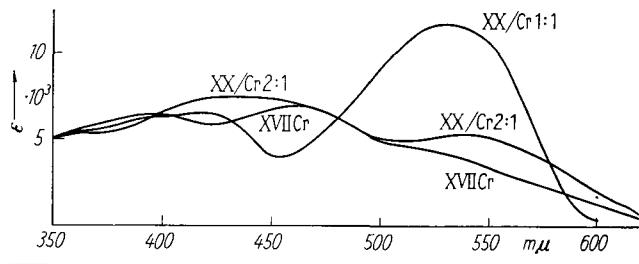
Das Proton des Hydrogen-Komplexes CuHF kann nicht mit Sicherheit einer bestimmten Gruppe zugeordnet werden. Da jedoch die Acidität in allen untersuchten Fällen ungefähr gleich groß ist, darf angenommen werden, daß es an die in allen untersuchten Beispielen vorhandene Gruppe, die Hydroxyl-Gruppe, gebunden ist. Es ist wahrscheinlich, daß die an die Azogruppe chelierte Hydroxyl-Gruppe vorerst bei der Komplexbildung bestehen bleibt und das Proton erst bei einem höheren p_H -Wert durch das bereits an die übrigen komplexbildenden Gruppen gebundene Metallion verdrängt wird.

Schließlich zeigen auch die Absorptionsspektren (Bild 3) eine gewisse Ähnlichkeit zwischen den o-Sulfamido- und o-Carboxyazo-Farbstoffen. Die geringe Verschiebung des Absorptionsmaximums nach kürzeren Wellenlängen beim Farbstoff Vd und die herabgesetzte molare Extinktion bei λ_{\max} bei sonst ähnlichem Kurvenverlauf sind Ausdruck geringerer Resonanzfähigkeit der Sulfamid-Gruppe.



[A 868.3] Bild 3
Absorptionsspektren der Farbsäuren und 1:1-Chrom-Komplexe von Vd und XX. ϵ = Extinktion pro Mol Azofarbstoff

Die gleichen Verhältnisse bestehen auch bei den Chrom-Komplexen dieser Farbstoffe (vgl. Kurven Vd/Cr und XX/Cr 1:1)¹⁵⁾ (Bild 3). Beim Übergang vom 1:1 zum 2:1-Chrom-Komplex beim Farbstoff XX tritt ein neues, flach verlaufendes Maximum bei viel kürzeren Wellenlängen auf, und die molare Extinktion bei λ_{\max} (bezogen auf den Azofarbstoff) ist dabei noch weiter gesunken (Bild 4).



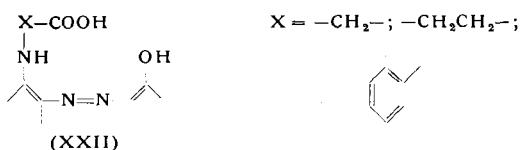
[A 868.4] Bild 4
Absorptionsspektren der 1:1- und 2:1-Chrom-Komplexe von XX und des Chrom-Komplexes XVII ($x = -\text{CH}_2\text{CH}_2-$). ϵ = Extinktion pro Äquivalent $-\text{N}=\text{N}-$

Analog verhält sich auch der pentacyclische Chrom-Komplex XVII ($X = -\text{CH}_2-\text{CH}_2-$), den man als verknüpften 2:1-Komplex auffassen kann. Die molare Extinktion ist, entsprechend der geringeren Resonanz, noch kleiner als beim vergleichbaren 2:1-Chrom-Komplex von XX, und an Stelle des breiten Maximums treten nun deren zwei.

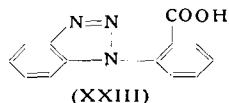
¹⁵⁾ Bemerkenswert ist dabei die gegenüber den Farbsäuren stark erniedrigte molare Extinktion bei λ_{\max} .

o-Oxy-o'-amino-azo-Systeme

Um die an den tricyclisch metallisierbaren Sulfamid-Farbstoffen gewonnenen Erfahrungen auf analoge o-Oxy-o'-amino-azo-Systeme zu übertragen, untersuchten wir die Farbstoffe **XXII**.



Präparativ mußte dabei von vornherein ein anderer Weg als bei den Sulfamid-Farbstoffen eingeschlagen werden, da die entsprechenden Aminoaryl-Verbindungen, z. B. 2-Amino-diphenylamin-2'-carbonsäure, beim Diazotieren eine intramolekulare, nicht mehr kupplungsfähige Diazo-amino-Verbindung, z. B. **XXIII**, ausbilden.



Die Verbindungsgruppe **XXII** läßt sich nur durch Ankuppeln von in o-Stellung zur Amino-Gruppe kuppelnden Arylaminen der allgemeinen Formel $\text{Aryl}-\text{NH}-\text{X}-\text{COOH}$ (X Bedeutung wie in Formel **XXII**) darstellen. Die Möglichkeiten sind daher hier wesentlich geringer als in der Sulfamid-Reihe. Eine charakteristische Kupplungskomponente ist 2'-Carboxyphenyl-2-naphthylamin, das in Kombination mit diazierten 2-Aminophenolen, z. B. mit 2-Aminophenol-4-methylsulfon, tatsächlich sehr stabile grüne 1:1-Chrom-Komplexe ausbildet¹⁶⁾. Wie bei den o-Oxy-o'-sulfantrianilid-azo-Farbstoffen werden während der Chromierungsreaktion drei Protonen abgespalten (Bild 5), so daß auch hier wieder die Regel aufgestellt werden kann, daß die Stabilität der tricyclischen Chrom-Komplexe erst dann vorhanden ist, wenn die Metallisierung unter Austritt dreier Protonen vor sich geht. Daher erwiesen sich die schon vorbekannten, zur Ausbildung von tricyclischen Metallkomplexen befähigten o-Oxy-o'-chinolylamino-azo-Farbstoffe¹⁷⁾ für unsere Zielsetzungen als ungeeignet.

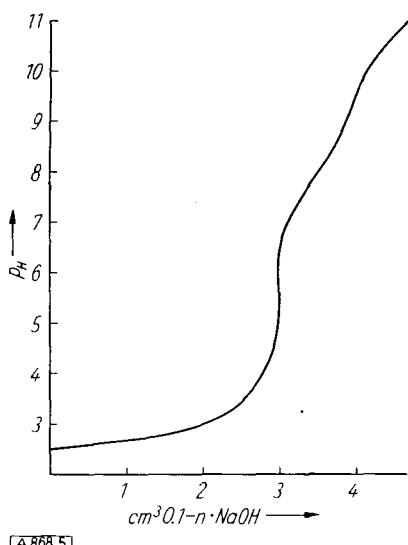


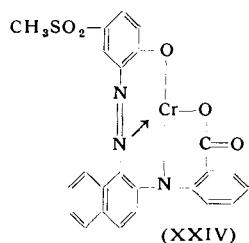
Bild 5

Neutralisationskurve nach zweistündigem Erhitzen auf 100 °C äquimolekularer Mengen Chromperchlorat und Farbstoff 2-Aminophenol-4-methylsulfon → 2'-Carboxyphenyl-2-naphthylamin. (Das Puffergebiet bei pH ca. 8 entspricht der Bildung des Hydroxo-Komplexes)

¹⁶⁾ Die Chrom- bzw. Kobaltkomplexe sind durch DBP. 1006533 und 1006988, Schwz. Prior. vom 5. 3. 1954 (Geigy) geschützt.

¹⁷⁾ DRP. 748913 vom 25. 7. 1939 (I. G., Ludwigshafen).

Wir dürfen daher zwangsläufig auf einen tricyclisch metallisierten, ungeladenen Komplex der Formel **XXIV** schließen.



Die im Phenylamin-Rest sitzende Carboxyl-Gruppe kann auch durch andere zur Protonabspaltung befähigte Gruppen, wie z. B. den Methyl-sulfonylamino-Rest, $\text{R}-\text{NH}-\text{SO}_2\text{CH}_3$, ersetzt werden, ohne daß die tricyclische Metallisierbarkeit verloren geht. Schließlich kann auch der Carboxy-phenylamin-Rest durch den β -Amino-propionsäure-Rest, nicht aber durch den Amino-essigsäure-Rest ersetzt werden. Im letzteren Falle wird der Farbstoff in noch nicht ersichtlicher Weise während der Chromierungsreaktion zerstört.

Die Chromierungsreaktion ist von einem starken Farbumschlag begleitet, der viel stärker ist als bei den vergleichbaren Sulfantrianilid-Typen (vgl. Bild 3, Vd mit Bild 6, **XXV**).

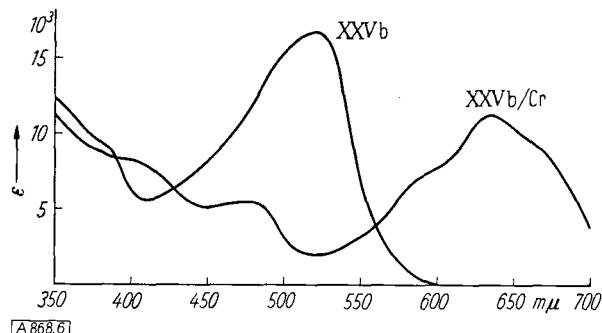
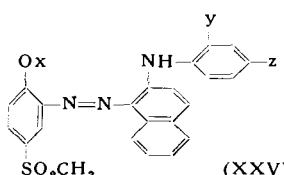


Bild 6
Absorptionsspektren von Farbstoff **XXV b** und dessen Chrom-Komplex

Zur weiteren Kenntnis dieser Systeme haben wir wiederum die Neutralisationskurven aufgenommen, und zwar von den Farbstoffen **XXV a-d**, und zum Vergleich vom Dioxy-azofarbstoff **XIX**.



	XXV	x	y	z
a		H	H	H
b		H	COOH	H
c		H	H	COOH
d		CH ₃	COOH	H

Die in Bild 7 zusammengestellten Kurven zeigen, daß der Phenylamino-Gruppe keine messbaren acidischen Eigenschaften zukommen. Während die durch die Methansulfonyl-Gruppe acidifizierte Hydroxyl-Gruppe im Dioxy-azofarbstoff (**XIX**) einen pK -Wert von ca. 7,6 besitzt, ist dieser Wert in dem entspr. o-Oxy-o'-phenyl-amino-azo-Farbstoff auf etwa 8,7 angestiegen. Dies kann so gedeutet werden, daß die Imino-Gruppe nicht so stark an die Azo-Gruppe cheliert ist wie die Hydroxyl-Gruppe. Betrachtet man nun den Farbstoff **XXVb**, so findet man neben dem Puffergebiet für die Carboxyl-Gruppe, entsprechend einem pK -Wert von ca. 5,5, keine weiteren titrierbaren Protonen mehr, d. h. die Acidität der Hydroxyl-Gruppe ist sehr stark zurückgegangen. Dies kann nur so erklärt werden, daß die Phenylamino-Gruppe nun vor allem an das Carboxylat-Ion

cheliert ist und somit die Hydroxyl-Gruppe eine Wasserstoff-Brücke mit einem Azostickstoff ausbilden kann. Dementsprechend ist denn auch die Carboxyl-Gruppe im Farbstoff **XXVb** wesentlich saurer als die des p-Carboxyl-phenylamin-azo-Farbstoffs **XXVc** (p_K 6,1). Umgekehrt

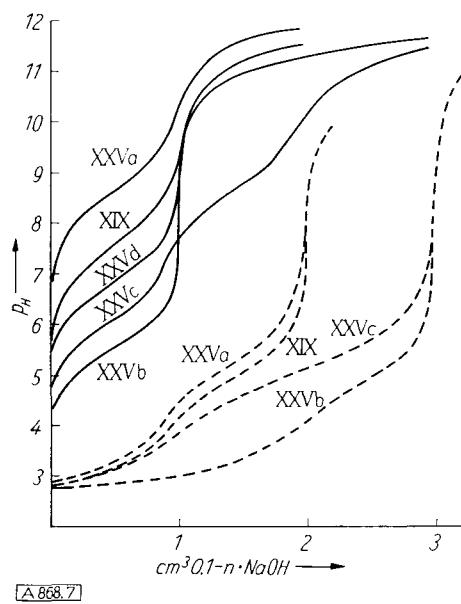
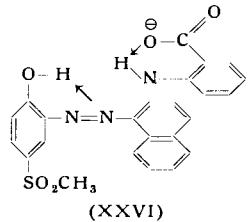


Bild 7
Neutralisationskurven: — = Farbstoffe **XXVa**, **b**, **c**, **d** und **XIX**; - - - = Farbstoffe **XXVa**, **b**, **c** und **XIX** unter Zusatz äquimolekularer Mengen Kupfersulfat

wird beim Methylieren des Hydroxyl-Rests der p_K -Wert für die Carboxyl-Gruppe im Farbstoff **XXVd** auf 6,8 erhöht, da dann die Imino-Gruppe wieder bevorzugt an die Azo-Gruppe cheliert.

Für den Farbstoff **XXVb** darf somit die Struktur **XXVI** angenommen werden. Aus den in Gegenwart von Kupfer-Ionen aufgenommenen Titrationskurven wird die durch die



Komplexbildung bewirkte starke Acidifizierung der Phenylamino-Gruppe ersichtlich: Schon im schwach sauren Bereich sind alle Protonen des Komplexbildners abdissoziiert. Die Bedeutung der σ -ständigen Carboxyl-Gruppe für die Komplexbildung kommt auch hier zum Ausdruck (vgl. die Kurven für die Farbstoffe **XXVb** und **XXVc**).

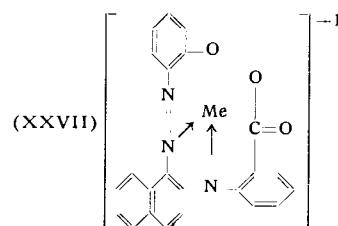
Eignung der polycyclischen Metallkomplexe als Wollfarbstoffe

Es ist nun zu entscheiden, ob diese tricyclisch bzw. pentacyclisch metallisierbaren Typen für die Herstellung neutralziehender Wollfarbstoffe herangezogen werden können.

Dabei soll geprüft werden, wie die an den 2:1-Komplexen als für das färberische Verhalten verantwortlich erkannten Konstitutionseigenheiten erreicht werden können, und ob dann mit einer solchen Angleichung auch eine färberische Übereinstimmung mit den 2:1-Komplexen erzielt wird.

Der Diskussion dieses ganzen Fragenkomplexes stellen wir das metall-freie System des grünen Typs **XXIV** zu grunde, das wir seiner interessanten Farbtöne wegen eingehender als die anderen Verbindungen untersucht haben.

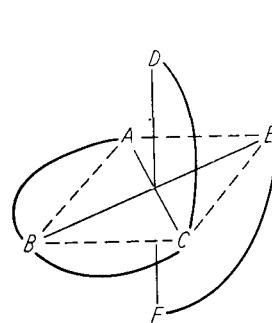
Den Forderungen nach einfach negativer Ladung und koordinativer Absättigung wird man ohne weiteres durch die Verwendung koordinativ 4-wertiger Metalle wie Kupfer oder Nickel gerecht. Dabei bilden sich Salze der komplexen Anionen der Formel **XXVII**.



Diese Komplexe zeigen weitgehende färberische Ähnlichkeit mit den vorbekannten neutralziehenden Metallkomplexfarbstoffen, wie unselektives Färben, große Affinität aus neutralem Bad und sehr hohe Naßechtheiten. Wenn sie technisch nicht verwendet werden, so deshalb nicht, weil sie entweder wenig ansprechende Farbtöne ergeben oder ungenügende Lichtechnheit aufweisen. Ferner ist auch fraglich, ob sie für Wollfarbstoffe genügend säureecht sind. Beim Kupfer-Komplex kommt noch zusätzlich die Gefahr einer Entmetallisierung durch den Schwefelwasserstoff, der sich unter bestimmten Bedingungen (Hydrolyse, bakterielle Zersetzung) aus dem Cystin der Wolle bilden kann, und damit die Gefahr von Farbtonverschiebungen und Echtheitseinbußen hinzu.

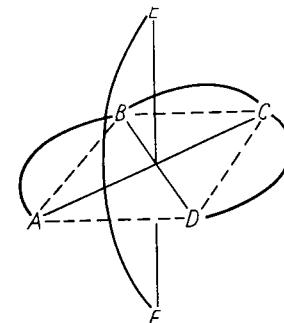
Diese Überlegungen und die durch coloristische Versuche ermittelten Resultate bewegen uns, uns der Untersuchung der aus koordinativ 6-wertigen Metallen erhältlichen Komplexe zuzuwenden. Dabei werden jedoch von vorneherein koordinativ ungesättigte und nicht geladene Komplexe **XXIV** erhalten, die, obwohl besser löslich, sich färberisch ganz ähnlich verhalten wie die sulfonsäuregruppen-freien bicyclischen 1:1-Chrom-Komplexe. Diese Ähnlichkeit drückt sich besonders in der Reibunechtheit der aus neutralem oder schwach saurem Bade erzielten Wollfärbungen aus.

Wir verfolgten nun die Idee, die Restvalenzen des Chroms durch Anlagern eines monocyclisch metallisierenden Komplexbildners abzusättigen und diesen Komplexbildner so zu wählen, daß der schließlich resultierende Komplex minus 1 geladen ist. Damit würden Komplexe erhalten, die mit den sulfonsäuregruppen-freien 2:1-Komplexen so-



A 868.8

Bild 8



A 868.9

Bild 9

wohl die Ladung als auch den koordinativ abgesättigten Zustand des Metallatoms gemeinsam haben. Durch Einführung nichtionogener solvatisierender Gruppen, wie z. B. Sulfon- oder Sulfonamid-Reste, wäre eine weitgehende formale Ähnlichkeit mit den Irgalan-Farbstoffen hergestellt. Die Realisierung dieses Planes setzt aber voraus, daß die vier sich an dem Chrom-Atom beteiligenden Valenzstellen A, B, C und D (Bild 8) nicht in einer Ebene liegen, damit der

monocyclisch metallisierbare Komplexbildner zwanglos mit seinen Liganden EF zwei auf einer Kante des Metallvalenz-**oktaeders** sitzende Valenzstellen besetzen kann (Bild 8).

Planare Anordnung der drei annellierte Ringsysteme ist daher von vornehmlich ungeeignet, müßte doch der anzugelagernde Komplexbildner zwei sich gegenüberliegende Spitzen des Valenzoktaeders besetzen (Bild 9). Diese Art der Valenzabsättigung scheint uns zwar nicht unmöglich. In Komplexbildnern, die mit dem Metallatom einen Fünfer- oder Sechsring ausbilden, sind jedoch die Abstände der Valenzstellen E und F zu klein. Es müßten daher Komplexbildner gefunden werden, die größere Ringsysteme auszubilden vermögen.

Zwar wäre es denkbar, die zwei Valenzstellen planarer tricyclischer Chromkomplexe durch zwei einzelne monofunktionelle Komplexbildner abzusättigen. Erfahrungsgemäß haften jedoch nicht ringförmig angelagerte Liganden zu schwach am Metallatom. Zudem müßten, wie aus den nachfolgenden Versuchen hervorgeht, die beiden Liganden voneinander verschieden sein. Die Darstellung solcher asymmetrischer Komplexe wäre ein schwieriges Unterfangen. Die bekannten tricyclisch metallisierbaren Azosysteme, die Formacylene, eignen sich daher zur Beantwortung unserer Fragen nicht, da die ausgebildeten Komplexe planar sind¹⁸⁾.

Wir konnten nun zeigen, daß ungesättigte Chromkomplexe vom Typ XXIV bifunktionelle Komplexbildner wie Salicylsäure, o-Oxyazo-Verbindungen, o-Oxyazomethine, Äthylendiamin, 8-Oxychinolin usw. anzulagern vermögen. Damit muß eine Abwicklung des tricyclisch metallisierten Systems im Sinne von Bild 8, worin B einem Azostickstoff, C dem Phenylamin-Stickstoff und D dem Carboxyl-Rest entspricht, angenommen werden.

Mit der Wahl des anzugelagernden Liganden hat man es in der Hand, die Ladung des gesättigten Komplexes zu bestimmen: Liganden, die ohne Abspaltung von Protonen angelagert werden, ergeben nicht geladene Komplexe. Solche Liganden sind z. B. Äthylendiamin und o-Phenanthrolin. Liganden, welche beim Anlagern ein Proton abspalten (wie z. B. 8-Oxychinolin) ergeben minus 1 geladene, während solche, welche zwei Protonen abspalten (z. B. Salicylsäure) minus 2 geladene Komplexfarbstoffe ergeben.

Diese Systeme boten nun die Möglichkeit zur Synthese einfacher Modelle, die geeignet sind, die an den 2:1-Komplexen festgestellten Beziehungen zwischen Konstitution und färberischem Verhalten^{3,4)} auf ihre Allgemeingültigkeit hin zu untersuchen. Wir wählten für diese Untersuchungen den Chromkomplex XXVIII, aus dem durch Abwandlung des Substituenten R und des angelagerten Komplexbildners AB eine Reihe sehr ähnlicher, direkt miteinander vergleichbarer Farbstoffe dargestellt werden konnten (vgl. Tabelle 1).

Vor allem sticht die schlechte Eignung aller sulfonsäuregruppen-haltigen Typen ins Auge.

Die Hydrophilie des ungesättigten Chrom-Atoms wird ersichtlich durch Vergleiche des wasserlöslichen, koordinativ ungesättigten (hydratisierten) Komplexes 2 mit dem wasserunlöslichen, koordinativ gesättigten Komplex 1.

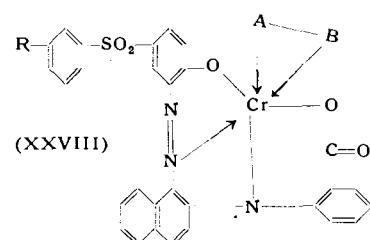
Beim Vergleich der Farbstoffe 6 und 5 kommt zum Ausdruck, wie durch Molekельvergrößerung und durch Verminderung der Hydrophilie (Anlagerung von Phenanthrolin und Absättigen zweier Chromvalenzen) das Neutralziehvermögen ansteigt. Die Verminderung des Ziehvermögens durch Vermehrung hydrophiler Zentren tritt besonders deutlich an den Beispielen 6 und 7 in Erscheinung: Als zusätzliche hydrophile Gruppe ist im Farbstoff 7 das mit dem 8-Oxychinolin eingeführte Aryloxy-Ion anzusprechen.

Wie aus den Beispielen 3 und 4 sowie 6 und 7 hervorgeht, beeinträchtigt eine zusätzliche negative Ladung (bei vergleichbarer Konstitution) sowohl das Ziehvermögen als auch die Naßechtheiten. Interessante Schlüsse läßt der Vergleich der beiden koordinativ abgesättigten, minus 1 geladenen Komplexe 3 und 6 zu. Sie demonstrieren sowohl die Wirkungsweise der nicht lokalisierten (sulfogruppenfreier Typ 3) und der lokalisierten Ladung (sulfogruppenhaltiger Typ 6), als auch das starke Absinken des Neutralziehvermögens beim Ersetzen der Sulfamid-Gruppe durch die wesentlich stärker hydratationsfähige Sulfonsäure-Gruppe. Während Farbstoff 3 das gleiche färberische Verhalten besonders bezüglich seinem unselektiven Neutralfärbevermögen an Wolle zeigt wie die 2:1-Komplexe vom Typ der Irgalan-Farbstoffe, werden bei Beispiel 6 Proben im neutralen Färbebad schiprig gefärbt.

Noch stärker fallen diese Unterschiede an den Farbstoffen 3 und 7 auf: im Farbstoff 7, in dem lediglich die Sulfamid-Gruppe durch eine Sulfonsäure-Gruppe ersetzt worden ist, fällt das Ziehvermögen stark ab.

Um diese Resultate stichhaltig an die Seite unserer früheren Aussagen stellen zu können, haben wir einen entsprechenden ziehkinetischen Vergleich in der 2:1-Komplexreihe hergestellt. Den Farbstoffen 3 und 7 direkt vergleich-

Zusammenhänge zwischen Konstitution und färberischen Eigenschaften auf Wolle bei Komplexen der Struktur



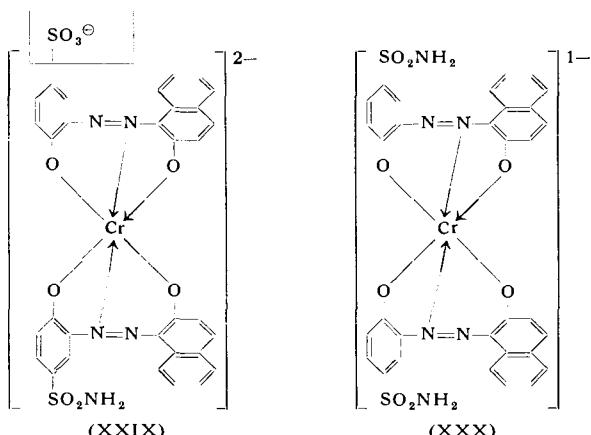
Nr.	R	A-B = Rest von	Ladg. des Komplexes	Mol.-Gew.	Ausziehen neutral ^{c)}	Walk-echtheit ^{d)}	Reib-echtheit ^{d)}	Färberisches Verhalten
1	$-\text{SO}_2\text{NH}_2$	o-Phenanthrolin	0	831	—	—	—	nicht wasserlöslich
2	$-\text{SO}_2\text{NH}_2$	—	0	687 ^{a)}	60 %	2-3	2-3	schmiert ab, färbt schiprig
3	$-\text{SO}_2\text{NH}_2$	8-Oxychinolin	-1	795 ^{b)}	92 %	5	4	gut löslich, färbt egal
4	$-\text{SO}_2\text{NH}_2$	1-Oxy-2-naphthoësäure	-2	837 ^{b)}	60 %	3-4	3	schmiert ab, färbt schiprig
5	$-\text{SO}_3\text{H}$	—	-1	687 ^{a)} ^{b)}	<50 %	—	—	färbt stark schiprig
6	$-\text{SO}_3\text{H}$	o-Phenanthrolin	-1	831 ^{b)}	70 %	5	4	schmiert ab, färbt stark schiprig
7	$-\text{SO}_3\text{H}$	8-Oxychinolin	-2	795 ^{b)}	<50 %	—	—	färbt schiprig

^{a)} als Diaquokomplex gerechnet; ^{b)} des Anions; ^{c)} nach 1 h Kochen, Flotte 1:40, Hilfstopenstärke; —

^{d)} 5 = bester, 1 = geringster Echtheitsgrad.

Tabelle 1

bar sind solche sulfamidgruppen-haltige 2:1-Chrom-Komplexe, in denen als Variante eine Sulfamid-Gruppe durch die Sulfonsäure-Gruppe ersetzt worden ist. Solche direkt vergleichbare Farbstoffe sind **XXIX**¹⁹⁾ und **XXX**.



Farbstoff	Mol.-Gew.	Hfz. ²⁰⁾ min	Verhalten auf Wolle
XXVIII 3	795	19	färbt unselektiv
XXVIII 7	795	98	färbt schiprig
XXX	733	24	färbt unselektiv
XXIX	734	ca. 125	färbt schiprig

Tabelle 2

Wie bei der Umwandlung von 3 in 7 tritt auch hier bei praktisch gleichbleibendem Molekulargewicht eine weitere negative Ladung hinzu, und in Übereinstimmung mit den tricyclischen Komplexen fällt auch hier die Ziehgeschwindigkeit dadurch stark ab, und die Färbungen sind schiprig.

Diese Untersuchungen bestätigen unsere früheren Aussagen über die Bedeutung des abgesättigten Chrom-Atoms, der einfach negativen Ladung des Komplexes und der Abwesenheit einer Sulfonsäure-Gruppe.

Im Farbstoff 3 der Tabelle 1 findet man einen Farbstoff, der obwohl chemisch stark von den üblichen 2:1-Komplexen verschieden, alle geforderten Bedingungen erfüllt²¹⁾.

Die Beständigkeit solcher durch zweizählige Komplexbildner abgesättigter, tricyclischer Chrom-Komplexe gegen Säuren ist ähnlich wie die der 2:1-Komplexe von o-Oxy-o'-Carboxy-azofarbstoffe, was in Bild 1 durch die Kurve D ausgedrückt wird. Bei der Zersetzung wird lediglich die farblose, Nuance und Echtheiten der Färbung nicht wesentlich beeinflussende „Maske“ (z. B. 8-Oxychinolin) abgespalten. Eine eingehende Prüfung ergab, daß solche Komplextypen dem früher aufgestellten „Irgalan-Standard“²²⁾ völlig entsprechen, so daß ein besonders geeigneter Vertreter als [®]Irgalanbrillantgrün 3 GL in die Irgalangamme aufgenommen worden ist.

Auch der früher erwähnte pentacyclische Komplex **XVII** (mit $X = -\text{CH}_2-\text{CH}_2-$, Formel **XXXII**), der als sog. verknüpfter 2:1-Komplex den oben gestellten Anforderungen ebenfalls genügt, verhält sich ganz analog.

¹⁹⁾ Solche Komplexe sind im Prinzip Gegenstand von DBP. 955081, Schwz. Prior. vom 22. 5. 1953 (Ciba).

²⁰⁾ Hfz. = Halbfärbezeit bei $\text{pH} 7$, 90°C , Flottenverhältnis 1:100. — Die Untersuchungen wurden in derselben Weise und mit der gleichen Testwolle ausgeführt wie die im J. Soc. Dyers Colourists (Scheft, 71, 705 [1955]) beschriebenen Versuche. Die vorliegenden Werte sind daher mit den früheren direkt vergleichbar.

²¹⁾ Solche Komplexfarbstoffe sind mit FP. 1144615, Schwz. Prior. vom 8. 10. 1954 (Geigy), geschützt.

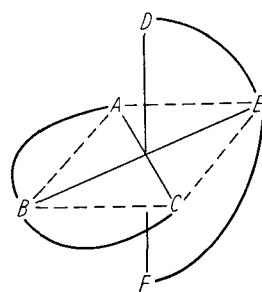
Die Gleichartigkeit der beschriebenen koordinativ gesättigten tricyclischen und pentacyclischen Chromkomplex-Farbstoffe mit den bekannten 2:1-Komplexen ist nicht nur im färberischen, sondern auch im physikalischen Verhalten vorhanden. So sind allen diesen Typen die gute Wasserlöslichkeit und die Löslichkeit der Komplexsäuren in Äther gemeinsam. Beim Ausschütteln einer neutralen oder alkalisch-wäßrigen Lösung mit Essigester gehen alle in die Esterphase über.

Zur weiteren Illustration der färberischen Übereinstimmung der neuen Komplextypen mit den 2:1-Komplexen sind in Tabelle 3 die wichtigsten Echtheitseigenschaften und das Ausziehen auf Wolle von Irgalan-brillantgrün 3 GL (Tricyclus), Farbstoff **XXXII** (Pentacyclus) denen des klassischen 2:1-Komplexfarbstoffes, Irgalangrau BL, gegenübergestellt.

	Irgalan-grau BL	Irgalanbrillantgrün 3 GL	XXXII
Waschechtheit b	5	5	5
Meerwasserechtheit	5	5	4
Reibechtheit	4	4	4
Lichtechtheit	6—7	6—7	ca. 7—8
Ausziehen auf Wolle aus neutr. Bade nach 1 h	ca. 95 %	ca. 90 %	ca. 85 %

Tabelle 3. Echtheiten

Wir dürfen auch annehmen, daß die neuen Komplextypen im Prinzip nach dem gleichen Mechanismus färben wie die 2:1-Komplexe. Vorversuche haben ergeben, daß z. B. Nylon größere als seinem Säureäquivalent entsprechende Farbstoffmengen aufzunehmen vermag, ein Verhalten, das nach den Untersuchungen von G. Back und Hch. Zollinger²²⁾ für die 2:1-Komplexfarbstoffe charakteristisch ist. Ähnliches färberisches Verhalten weisen auch die koordinativ abgesättigten, minus 1 geladenen Kupfer- und Nickel-Komplexe der neuen metallisierbaren Farbstoffsysteme auf. Schließlich verhalten sich auch die mit unseren Farbstoffen vergleichbaren, koordinativ gesättigten und einfach negativ geladenen tricyclisch metallisierten Kupfer- und Nickel-Komplexe der Formacyl-Reihe wie neutralziehende Wollfarbstoffe²³⁾. Sie unterscheiden sich aber von unseren Komplextypen in ihren sterischen Verhältnissen: Sie sind planar, während alle unsere Komplexe wie die 2:1-Komplexe räumlich aufgebaut sind. Farbstoff **XXXI** unterscheidet sich nur dadurch, daß im klassischen 2:1-Komplex (Bild 10) die Koordinationsstelle E gelöst, um 90° im Sinne des Uhrzeigers verdreht und mit der Stelle C zur Deckung gebracht worden ist (Bild 8). Dabei bleibt die räumliche Gestalt, wie sie der 2:1-Komplex besitzt, im Prinzip erhalten.



A 868.10

Bild 10
2:1-Komplex, bestehend aus zwei senkrecht zueinander angeordneten, dicyclisch metallisierten Azosystemen ABC und DEF

²²⁾ G. Back u. Hch. Zollinger, Melland Textilber. 37, 1316 [1956].
²³⁾ H. Ziegler, Ind. chim. belge 1954, 678.

Die Atommodelle des Komplexes XXXI (Bild 11) und des 2:1-Komplexes aus 2-Aminophenol-4-methylsulfon \rightarrow 2 Naphthol (Bild 12) machen diese Verhältnisse deutlich.

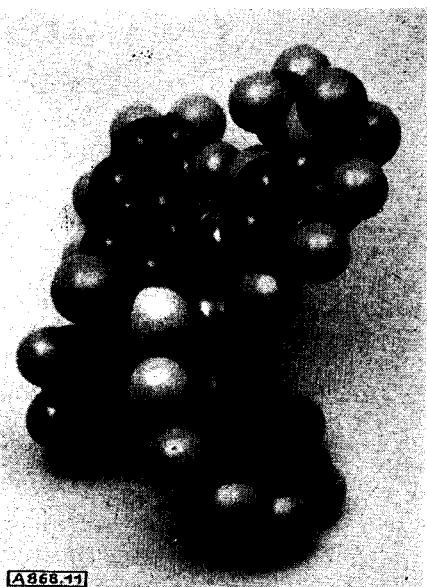
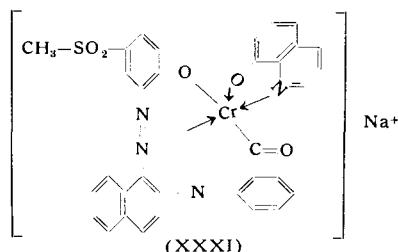


Bild 11

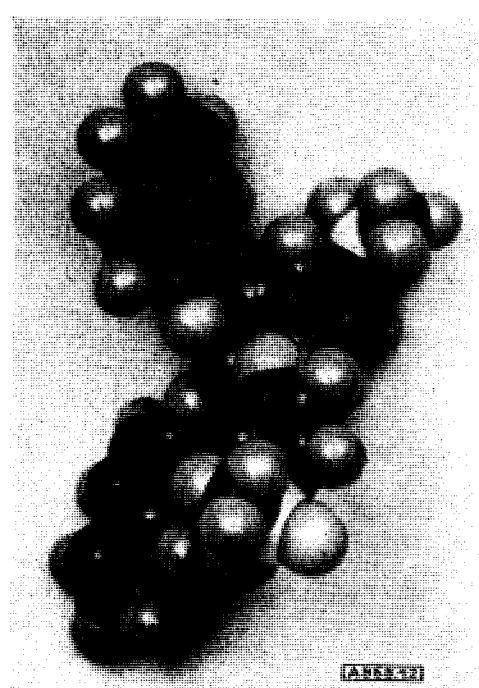
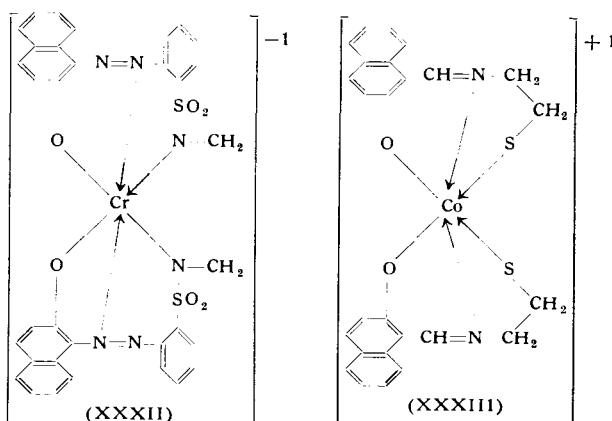


Bild 12



In diesem Fall ist der 2:1-Komplex einfach um das schraffierte Ringsystem, wie in Bild 13 dargestellt, erweitert worden. Solche sterische Verhältnisse sind bereits von *Dwyer* und *Lions*²⁴⁾ für den ebenfalls pentacyclischen Komplex XXXIII diskutiert worden.

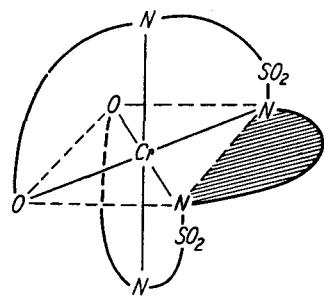


Bild 13

Der Gedanke liegt nun nahe, eine Beziehung zwischen den sterischen Verhältnissen und dem färberischen Verhalten zu suchen und die völlige färberische Übereinstimmung mit den 2:1-Komplexfarbstoffen auch mit der sterischen Ähnlichkeit zu begründen. Tatsächlich zeigen die planaren Formacyl-Komplexe bei sonst gleichen äußeren Merkmalen (Ladung, koordinativ abgesättigtes Metallatom) anderes Verhalten gegenüber Baumwolle. Während unsere räumlichen Komplexe keinerlei Affinität zu Cellulose-Fasern besitzen, färben die planaren Formacyle Baumwolle mehr oder weniger stark an. Diese Substantivität macht sich im Abbluten auf Baumwolle bei der schweren Walke nachteilig bemerkbar.

Der dreidimensionale Aufbau ist demnach sicherlich eine wichtige Eigenschaft der neu beschriebenen Wollfarbstoffe, und die Bedeutung der sterischen Verhältnisse für das färberische Verhalten wird offenbar.

Eingegangen am 12. Februar 1958 [A 868]

²⁴⁾ *Dwyer* u. *Lions*, J. Amer. chem. Soc. 69, 2917 [1947], 72, 1545 [1950].