

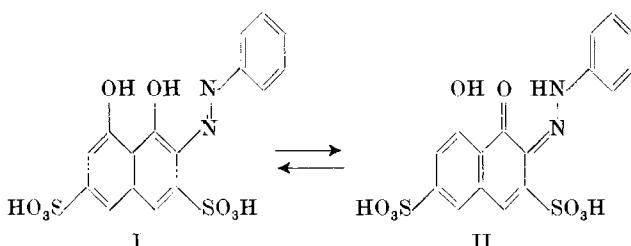
67. Komplexbildungsvermögen der Azoderivate von Dioxy-naphtalin-sulfosäuren

von Hch. Zollinger.

(30. I. 51.)

1. Allgemeines.

Bekanntlich sind die Monoazokörper, die bei der Kupplung von Diazoverbindungen mit 1,8-Dioxy-naphtalin-sulfosäuren entstehen, auch dann zur Komplexbildung mit Metallionen befähigt, wenn die zur Diazotierung verwendeten Amine keinen Hydroxyl- oder Carbonsäurerest in o-Stellung zur Aminogruppe enthalten. Dies führte in der Technik zur Entwicklung der sogenannten Chromotrope (I—II = Chromotrop 2 R), einem Typ von Wollfarbstoffen, die sich auf der Faser in Chromkomplexe überführen lassen. Sie waren seinerzeit koloristisch von Interesse, sind heute jedoch in ihren färberischen Eigenschaften überholt. *E. Rosenhauer*¹⁾ und Mitarbeiter haben sie schon vor mehreren Jahren untersucht und erkannt, dass nur die Azoverbindungen, hingegen nicht die ungekuppelten Dioxy-naphtalin-sulfosäuren mit Chromsalzen auf der Faser komplexbildend sind. Die vorgeschlagene Formulierung der chromierten Produkte basiert auf der Hydrazonkonfiguration der Azokörper (II), was auf Grund der neuern Erkenntnisse als richtig bezeichnet werden muss.



Im Zusammenhang mit unseren Untersuchungen über die Säurestärke der Dioxy-naphtalin-sulfosäuren²⁾ war es gegeben, die dabei gewonnenen Resultate auf die Erklärung des Komplexbildungsvermögens dieser Säuren selbst und ihrer Azoderivate anzuwenden.

¹⁾ *E. Rosenhauer, W. Wirth & R. König, B. 62, 2717 (1929).*

²⁾ Vgl. *Hch. Zollinger & W. Büchler, Helv. 34, 591 (1951)*, im folgenden als loc. cit. II bezeichnet.

Aus den Arbeiten verschiedener Forschergruppen¹⁾ hat sich eindeutig gezeigt, dass zwischen der Bildung von Metallkomplexen und derjenigen von innermolekularen Wasserstoffbrücken ein Zusammenhang besteht: Das Proton eines Chelatringes wird durch das entsprechende Metallion ersetzt. Die Messungen von Schwarzenbach, Calvin und J. Bjerrum ergaben, dass das Verhältnis der Komplexbildungs- und der reziproken Aciditätskonstante bei verschiedenen Reihen von Verbindungen überraschend ähnlich ist. Diese Konstanten stellen ja ein Mass der Affinität des chelierenden Ions zum betreffenden Metall bzw. zum Wasserstoffion dar. Calvin hat ferner bei einer Reihe von Enolen der β -Diketone (Typ Salicylaldehyd) die Beobachtung gemacht, dass die erwähnte Beziehung zwischen den beiden Konstanten nur innerhalb einer Gruppe strukturell ähnlicher Verbindungen konstant ist.

Das Ziel unserer eigenen Untersuchungen bestand nun im Gegensatz dazu nicht in der Bestimmung von Komplexbildungskonstanten, da dies den Rahmen unserer Arbeit überschreitet. Wir interessierten uns lediglich in qualitativer Beziehung für das Problem, von welchen strukturellen Faktoren die Entstehung stabiler Komplexe mit dreiwertigem Chrom bei den Azoderivaten der bearbeiteten Dioxy-naphtalin-sulfosäuren abhängt. Obschon diese Farbstoffe wie erwähnt heute keinen Wert mehr für die Praxis besitzen, scheint uns jene Frage doch von technischer Bedeutung, da sie einen kleinen Beitrag zur Erforschung der Grundlagen der für die Wollechtfärberei wichtigen Farbkomplexe darstellt. Die koloristisch brauchbaren Beizenfarbstoffe erfüllen ja die Bedingung, dass bei ihnen auf der Faser entweder das Gleichgewicht zwischen Farbstoffmolekel + Metallion einerseits und Komplex anderseits praktisch vollständig auf der Seite des letztern liegt, oder dass die Komplexbildungs- und -zerfalls geschwindigkeit derart ist, dass beim Färbe prozess und den Echtheitsproben ein Gleichgewicht vorgetäuscht wird. Wir haben die Komplexe hier als solche des 1:1-Typs formuliert ohne damit sagen zu wollen, dass nicht auch 2:1-Verbindungen entstehen können. Die folgenden Strukturen schliessen diese Möglichkeit keineswegs aus²⁾.

2. Peridioxy-Säuren.

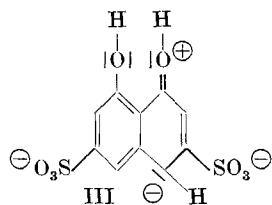
(1,8-Dioxy-naphtalin-4-sulfosäure und -3,6-disulfosäure).

In der vorangehenden Arbeit (loc. cit. II) konnte der Nachweis erbracht werden, dass in den Peridioxysäuren eine ausgeprägte Wasserstoffbrücke zwischen den beiden Hydroxylgruppen besteht. Es schien deshalb zunächst erstaunlich, dass nach Rosenhauer ein so grosser Unterschied im Komplexbildungsvermögen der Monoazoverbindungen und der ungekuppelten Säuren selbst bestehen soll.

¹⁾ G. Schwarzenbach und Mitarbeiter, „Komplexone“ I–XVII und „Metallkomplexe mit Polyaminen“ I–V, Helv. **28–33** (1945ff.), Chimia **2**, 56 (1948), **3**, 1 (1949), vgl. in unserm Zusammenhang besonders Helv. **32**, 1182 (1949); M. Calvin und Mitarbeiter, Am. Soc. **67**, 2003 (1945); **68**, 949 (1946); **70**, 3270 (1948) u.a.; Jannik Bjerrum, Zusammenfassung Chem. Rev. **46**, 381 (1950).

²⁾ Vgl. zu dieser Frage E. Race, F. M. Rowe & J. B. Speakman, J. Soc. Dyers and Col. **62**, 372 (1946).

Auf Grund der erwähnten Untersuchungen von *Calvin* ist dies jedoch verständlich, wenn in Betracht gezogen wird, dass für die Stabilisierung der Komplexe nicht nur die Stärke der Wasserstoffbrücken, sondern auch die Möglichkeit einer Resonanz im chelierenden Anion von Wichtigkeit ist. Eine derartige Wirkung ist in den Chromotrop-Farbstoffen in der tautomeren Hydrazonform II vorhanden, da dort die Kohlenstoffatome 1-9-8 mit den beiden Hydroxylen eine System bilden, das dem Enolat eines β -Diketons entspricht. In der Azoform I und in den freien Perisäuren ist eine derartige Konfiguration nur in Grenzstrukturen, wie sie z. B. III darstellt, möglich. Deren Anteil dürfte aber kaum sehr hoch sein. Wir halten es jedoch nicht für ausgeschlossen, dass die Komplexbildung *in vitro*, die man z. B. bei freier Chromotropsäure mit Chromihydroxyd in alkalischem Medium beobachten kann, im wesentlichen auf solche Grenzstrukturen wie III zurückgeführt werden kann¹⁾.



Aus dieser Erkenntnis ergibt sich, dass die Komplexe der Chromotrophe zur selben Klasse von Beizenfarbstoffen gehören wie diejenigen der Salicylsäureazo-Kombinationen oder der Alizarinlacke: Alle sind Enolate von β -Dicarbonylverbindungen. Zu andern Typen sind dagegen z. B. die bi- und tricyclischen Komplexe der o,o'-Dioxyazofarbstoffe bzw. der Azokörper der 4,4'-Diamino-3,3'-diphenoxy-essigsäure zu zählen²⁾. Diese Einordnung wird durch eine koloristische Eigenschaft der Chromotrophe bestätigt: Im Gegensatz zu den o,o'-Dioxyazofarbstoffen und in Übereinstimmung mit den Salicylsäurekombinationen wird die Lichtechnik der Wollfärbungen durch die Metallierung gar nicht oder nur unwesentlich beeinflusst.

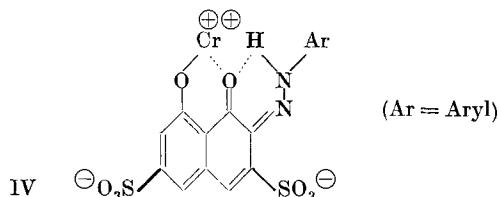
Die 1:1-Chromotrop-Komplexe lassen sich deshalb durch die Formulierung IV darstellen, welche in wesentlichen Punkten mit denjenigen von *Rosenhauer* übereinstimmt.

In Analogie zu den in o-Stellung zum Hydroxyl gekuppelten Azoverbindungen des α -Naphtols darf die Bildung einer Wasserstoffbrücke zwischen dem 2. Azostickstoff- und dem benachbarten Carbonylsauerstoffatom angenommen werden. Die freien Koordina-

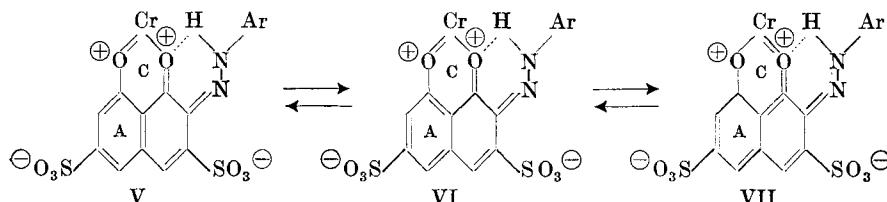
¹⁾ Derartige Komplexe mit OH-haltigen Verbindungen haben für die Herstellung der in Substanz metallisierten Farbstoffe (Neolane usw.) als Chromüberträger Bedeutung. Vgl. zum Beispiel DRP. 366095 und 621598, Frdl. 14, 986, 21, 919 (CIBA AG.), DRP. 606095, Frdl. 21, 915 (I.G. Farbenindustrie).

²⁾ Vgl. Übersicht von *H. Pfitzner*, Angew. Ch. **62**, 244–245 (1950).

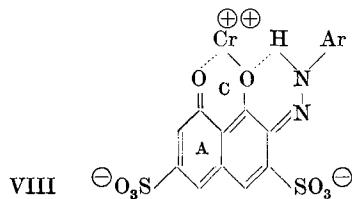
tionsstellen der Chromatome in IV (und ff.) sind in Lösung durch Wassermoleküle, auf der Faser durch Teile des Keratingerüstes oder eine zweite Farbstoffmolekel (2:1-Typ!) besetzt und hier nicht eingezeichnet.



Die Bedeutung der Resonanz im metallisierten Chelatring und die starke Farbvertiefung, die bei der Komplexbildung zu beobachten ist, lassen es als angebracht erscheinen, für die Chromverbindungen auch die Formulierungen V-VII zu diskutieren, obschon sich dafür vorläufig kein sicherer Beweis geben lässt. Die aromatische Resonanz der beiden Naphtalinringe unter sich ist dabei durch ein analoges



System zwischen den Ringen A und C ersetzt worden. Dieser „pseudoaromatische“ Charakter bedingt einen Gewinn an Mesomerisierungsenergie und stabilisiert dadurch den Komplex. Er erinnert in dieser Beziehung durchaus an das Atomgerüst in den Naphtalsäurederivaten mit Periringschluss, welche wir früher behandelten¹⁾. Die Formulierung VIII scheint uns hingegen von geringerer Bedeutung, weil sie keine gleichwertige Grenzstruktur von IV ist: In ihr ist die Resonanz beider Naphtalinringe verschwunden. Zwischen A und C ist kein aromatisches System wie bei V-VII vorhanden.

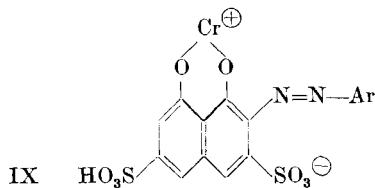


Die Struktur IX, welche in der Literatur gelegentlich angetroffen wird²⁾, scheint uns aus prinzipiellen Gründen nicht richtig zu sein,

¹⁾ Helv. **33**, 534ff. (1950), Strukturen XX–XXII.

²⁾ Zum Beispiel *H. Pfitzner*, Angew. Ch. **62**, 243 (1950).

weil sie das unterschiedliche Verhalten der freien und gekuppelten Perisäuren nicht erklären kann.



Dass in den Perisäuren im Gegensatz zu ihren Monoazoverbindungen keine Enolate von β -Dicarbonylderivaten vorliegen, lässt sich durch das Fehlen der Ferrichlorid-Reaktion bei den ersten beweisen: Nur die Azokörper geben den für Enole von β -Diketonen charakteristischen Farbumschlag mit FeCl_3 in alkoholischer Lösung.

Wir glauben, aus diesen Untersuchungen ableiten zu dürfen, dass die Wasserstoffbrücken in den Perisäuren in erster Linie nicht mit Resonanzphänomenen, sondern auf elektrostatischer Grundlage erklärt werden müssen. Für die Bildung von stabilen Metallkomplexen, die für färberische Zwecke interessant sind, ist jedoch neben dem Vorhandensein von solchen Brücken die Möglichkeit einer Resonanz im metallhaltigen Chelatring eine conditio sine qua non.

3. Dioxy-R-Säure (2,3-Dioxy-naphtalin-6-sulfosäure).

Auf Grund der obigen Ausführungen ist es verständlich, dass sowohl mit der freien wie der gekuppelten Dioxy-R-Säure weniger stabile Komplexe gebildet werden. Einerseits ist früher (loc. cit. II) wahrscheinlich gemacht worden, dass in dieser Säure die Wasserstoffbrücke viel schwächer als in den Perisäuren ist. Andererseits liegen keine Verbindungen vom Typ der Enole von β -Diketonen vor. Die Reaktion mit FeCl_3 tritt deshalb hier auch bei den Azokörpern nicht ein. Irgendeine Resonanz in einem Chelatring ist ebenfalls viel weniger leicht denkbar. Die Behandlung der Färbungen von Dioxy-R-Säure-Farbstoffen mit chromierenden Mitteln¹⁾ ergibt nicht den für die Chromotrope charakteristischen Farbumschlag (Verschiebung der sog. farbtongleichen Wellenlänge um 10–40 Å gegenüber 360–560 Å bei den Perisäurefarbstoffen, vgl. experimentellen Teil, Tabelle 2), was darauf schliessen lässt, dass auf der Faser keine oder zumindestens keine gleichartige Komplexbildung erfolgt.

Diese Farbstoffe müssten einen Fünferschelatring enthalten. Von aliphatischen Komplexen ist bekannt, dass dieser Ring stabiler als der Sechserschelatring ist²⁾, unsere Untersuchungen lassen aber vermuten,

¹⁾ DRP. 82774, Frdl. 4, 779, *Farbwerke Bayer*.

²⁾ Vgl. zum Beispiel G. Schwarzenbach, H. Ackermann & P. Ruckstuhl, Helv. 31, 1029 (1948), 32, 1182 (1949); J. Bierrum, Chem. Rev. 46, 389 (1950).

dass dies bei aromatischen Verbindungen nicht immer der Fall ist. Dies steht in Übereinstimmung mit dem klassischen Beispiel des Alizarinlacks, wo an sich die Möglichkeit für beide Ringarten vorhanden wäre¹⁾.

4. Dioxy-G-Säure (2,8-Dioxy-naphtalin-6-sulfosäure).

Wie schon aus sterischen Gründen zu erwarten, bilden die Dioxy-G-Säure und ihre Azoprodukte keine Komplexe. Bei den Farbstoffen dieser wie den zuvor besprochenen Dioxsäuren ist jedoch der Vollständigkeit halber darauf hinzuweisen, dass mit sehr guten Komplexbildnern (Cupri-Ionen!) zwischen einem Hydroxylrest und einer dazu o-ständigen Azogruppe Chelatringe entstehen können²⁾, die aber wegen ihrer geringen Stabilität hier ohne Interesse sind.

Experimenteller Teil.

Darstellung der Monoazofarbstoffe. Eine Diazolösung von 9,3 g Anilin ($\frac{1}{10}$ Mol) wird bei 0–5° zu einer mit Essigsäure schwach lackmussauer gestellten Lösung von $\frac{1}{10}$ Mol der betreffenden Dioxy-naphtalin-sulfosäure (bzw. -disulfosäure) in 500 cm³ Wasser und 40 g krist. Natriumacetat zugegeben. Nach dem Verschwinden der Diazoreaktion wird die Lösung mit Natriumcarbonat neutralisiert, ausgesalzen, der Niederschlag abfiltriert und aus Wasser umkristallisiert. Die Farbstoffe wurden papierchromatographisch auf ihre Reinheit geprüft.

Für die entsprechenden 4'-Sulfobenzolazoderivate erfolgte die Kupplung in analoger Weise mit einer Suspension von diazotierter Sulfanilsäure. Über die Herstellung und Reinigung der Dioxsäuren vgl. loc. cit. II.

Tabelle 1.
Monoazoverbindungen der Dioxy-naphtalinsulfosäuren

Komponenten		Nuance der Wollfärbung		FeCl ₃ -Reaktion
Diazo	Kupplung	sauer	chromiert	
A	DSS	rubin	rotviolett	rosa → violett
S	DSS	rubin	etwas rotstichig violett	rosa → violett
A	ChS	rot	violett	rosa → violett
S	ChS	rot	bräunlich-violett	rosa → violett
A	DRS	ocker-braun	etwas schwärzer	orange → Spur brauner
S	DRS	violett-braun	violettbraun	(zu wenig löslich)
A	DGS	gelbstichig rot	Spur brauner	gelbstichig rot → Spur gelber
S	DGS	gelbstichig rot	Spur brauner	gelbstichig rot → Spur gelber

A = Anilin; S = Sulfanilsäure; DSS = Dioxy-S-Säure; DRS = Dioxy-R-Säure;
ChS = Chromotropsäure; DGS = Dioxy-G-Säure.

Chromierungen auf der Faser. Um eine Oxydation der Farbstoffe zu vermeiden, wurden die Komplexe nicht nach der üblichen Nachchromierungsmethode mit Chrom-

¹⁾ P. Pfeiffer und Mitarbeiter, B. 44, 2653 (1911); A. 398, 137 (1913); H. E. Fierz-David & M. Rutishauser, Helv. 23, 1298 (1940).

²⁾ G. Charrier & A. Beretta, G. 56, 865 (1926); A. Cremonini, ibid. 58, 372 (1928); P. Pfeiffer, J. pr. 149, 234 (1937); H. D. K. Drew & J. K. Landquist, Soc. 1938, 292; H. M. Händler & G. M. P. Smith, Am. Soc. 62, 1669 (1940).

säure, sondern mit Chromiverbindungen auf der Faser gebildet. Es kann dabei so verfahren werden, dass man wie üblich mit 10—20% Glaubersalz und 4% Schwefelsäure¹⁾, jedoch unter Zusatz von 2—4% kristallisiertem Chromsulfat ($\text{Cr}_2[\text{SO}_4]_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$) färbt. Ähnliche Resultate erhält man, wenn man auf „reduzierte Vorbeize“²⁾, in Anlehnung an ein Verfahren von H. Bucherer²⁾ färbt: Die Wolle wird mit 2,5% Kaliumdichromat und 2,5% Ameisensäure 1 Stunde gekocht (Flottenverhältnis 1:40), gespült und dann in einem frischen, kalten Bad mit 30% technischer Natriumhydrogensulfatlösung (ca. 38° Bé) und 4% Schwefelsäure behandelt. Nach erneutem Spülen wird in üblicher Weise aus schwefelsaurem Bade gefärbt. Die Nuancen der erhaltenen Färbungen (Tabelle 1) sind bei diesen Verfahren reiner als bei der Nachchromiermethode.

Tabelle 2.
Kolorimetrische Auswertung der Färbungen.

Komponenten		Färbung		Helligkeit Y	Sättigung P	Farbtongleiche Wellenlänge	
Diazo	Kupp- lung	Stärke	Methode			λ_D	$\Delta\lambda_D$
A	DSS	0,50%	S	0,0840	58,0%	4980 c	510
			C	0,0420	42,0%	5490 c	
S	DSS	0,65%	S	0,0783	61,0%	4970 c	540
			C	0,0360	39,0%	5510 c	
A	ChS	0,70%	S	0,1364	53,5%	4930 c	560
			C	0,0393	39,0%	5490 c	
S	ChS	0,80%	S	0,1310	52,5%	4930 c	360
			C	0,0367	36,0%	5290 c	
A	DRS	0,65%	S	0,1047	57,5%	5950	40
			C	0,0757	44,0%	5990	
S	DRS	0,85%	S	0,0517	16,5%	4940 c	10
			C	0,0510	16,5%	4950 c	
A	DGS	0,70%	S	0,1740	72,5%	6080	0
			C	0,1297	66,0%	6080	
S	DGS	0,70%	S	0,1644	70,0%	6120	-10
			C	0,1226	65,0%	6110	

Bezeichnungen:

Komponenten: Wie bei Tabelle 1.

Stärke: Farbstoffmenge (konz.), bezogen auf das Gewicht der Wolle.

Methode: S = Sauer, C = Chromiert.

Helligkeit: Entspricht brightness nach Hardy (loc. cit.). Genauigkeit: $\pm 0,003$.

Sättigung: Entspricht purity nach Hardy. Genauigkeit: $\pm 0,5$.

Farbtongleiche Wellenlänge: Entspricht dominant wavelength nach Hardy, Genauigkeit: ± 10 .

Kolorimetrische Auswertung der Färbungen. Die sauren und chromierten Färbungen der in Tabelle 1 erwähnten Farbstoffe wurden mit einem General Electric Recording Spectrophotometer ausgemessen. Die erhaltenen Reflexionsspektren wurden

¹⁾ Alle Prozentangaben beziehen sich auf das Gewicht der Wolle.

²⁾ DRP. 587361, Frdl. 20, 1240.

nach dem Handbook of Colorimetry¹⁾ ausgewertet, wobei wir die in Tabelle 2 zusammengestellten Werte bei der Integration der Kurven erhielten. Von Interesse sind für unsere Ziele vor allem die Differenzen der sog. farbtongleichen Wellenlängen (dominant wavelength) zwischen saurer und chromierter Färbung des gleichen Farbstoffes ($\Delta\lambda_D$). Man ersieht daraus deutlich die relativ grosse Nuancenverschiebung bei den Perisäurefarbstoffen und die sich nur wenig unterscheidenden Wellenlängen der Dioxy-R- und Dioxy-G-Säure-Typen. Bei den mit „c“ bezeichneten Werten handelt es sich um Purpurtöne, von denen die Wellenlänge der Komplementärfarbe angegeben wurde.

Reaktion mit Ferrichlorid²⁾. Je 0,5 g der 4 Dioxy-naphtalin-sulfosäuren und ihrer Monoazoderivate werden mit 100–150 cm³ absolutem Alkohol einige Minuten bei 50–60° verröhrt, abfiltriert und bei Raumtemperatur mit einer Lösung von 0,02 g sublimiertem Ferrichlorid in 15 cm³ absolutem Alkohol versetzt. Die Farbumschläge der 8 Farbstoffe sind in der Tabelle 1 zusammengestellt. Bei den Dioxsäuren selber erfolgt kein Farbumschlag mit Ausnahme einer wenig intensiven Braunfärbung, die bei der besonders leicht oxydablen Dioxy-S-Säure allmählich eintritt. Die Unbeständigkeit dieser Säure gegen oxydierende Einflüsse ist aus der Technik der Zwischenproduktfabrikation wohlbekannt.

Zusammenfassung.

1. Das Komplexbildungsvermögen der 1,8,4-, 2,3,6- und 2,8,6-Dioxy-naphtalin-sulfosäure sowie der 1,8,3,6-Dioxy-naphtalin-disulfosäure und der entsprechenden Monoazoverbindungen dieser Säuren wird miteinander qualitativ verglichen.

2. Es kann gezeigt werden, dass die sogenannten Chromotrope als Enole von β -Dicarbonylverbindungen Komplexe bilden. Sie gehören deshalb in dieser Beziehung zur gleichen Klasse von Beizenfarbstoffen wie die Salicylsäureazo- und die Alizarinlacke.

3. Für die Chromotrop-Komplexe wird wahrscheinlich gemacht, dass zur Komplexbildung außer dem Vorhandensein von Wasserstoffbrücken die Existenz eines Resonanzsystems im Chelatring von entscheidender Bedeutung ist.

Wissenschaftliche Laboratorien des Farbendepartements,
CIBA Aktiengesellschaft, Basel.

¹⁾ A. C. Hardy, Handbook of Colorimetry (Cambridge, Mass. 1938). Die Einführung in die Technik der kolorimetrischen Auswertung von Spektrophotometeraufnahmen verdanke ich Herrn Dr. E. Ganz (Physikalisches Laboratorium der *CIBA Aktiengesellschaft*).

²⁾ Über das Wesen und die Konstitutionsabhängigkeit der FeCl_3 -Reaktion vgl. H. Henecka, Chemie der β -Dicarbonylverbindungen S. 110ff, Berlin 1950.
