

159. Über Azofarbstoffsulfonsäurechloride

von M. Schmid und R. Mory.

(15. VI. 55.)

Im Zusammenhang mit der Darstellung von Azopigmenten aus azogruppenhaltigen Carbonsäurehalogeniden und Aminen, welche u. a. den Gegenstand des deutschen Patentes 921223 bildet¹⁾, interessierten uns die analogen Reaktionsmöglichkeiten und Produkte in der Reihe der azogruppenhaltigen Sulfonsäuren.

Über die Darstellung von Azofarbstoffsulfonsäurechloriden aus Azofarbstoffsulfonsäuren sind in der Literatur nur spärliche Angaben zu finden. So beschreibt *Schröter*²⁾ vergebliche Versuche, acetyliertes Säuregelb (Acetaminoazobenzolsulfonsäure) bzw. Helianthin (Dimethylaminoazobenzolsulfonsäure) mit Hilfe von Phosphorpentachlorid in die entsprechenden Sulfonsäurechloride überzuführen. Farbstoffen mit freien phenolischen Hydroxyl- oder primären oder sekundären Aminogruppen gibt er in Beziehung auf dieselbe Reaktion zum vorneherein keine Chance, da das „Phosphorpentachlorid gleichzeitig mit den Säuregruppen zumeist auch die phenolischen Hydroxyl- und Amin-Gruppen angreifen wird“. Er verzichtet darauf, Versuche mit Farbstoffen dieser Art überhaupt vorzunehmen.

*L. Goldireff & J. Postowskij*³⁾ führen Helianthin bzw. β -Naphtholorange (2-Oxynaphthalin-1-azobenzol-p-sulfonsäure) mit Hilfe von Chlorsulfonsäure in die entsprechenden Farbstoffsulfonsäurechloride über.

Es stellte sich nun einerseits die Frage, ob nicht unter geeigneten Bedingungen Azofarbstoffsulfonsäuren mit phenolischer Hydroxylgruppe entgegen den Vermutungen von *Schröter* mit PCl_5 oder POCl_3 in die entsprechenden Sulfonsäurechloride überführbar sind, andererseits, ob diese Darstellungsmethode auf Azofarbstoffpolysulfonsäuren und o,o'-Dioxyazofarbstoffsulfonsäuren übertragbar ist. Aus den diesbezüglich unternommenen experimentellen Arbeiten seien die wichtigsten Resultate hier mitgeteilt⁴⁾.

Die beigegebenen Mikrophotographien mögen die Zweckdienlichkeit des Mikroskopes beim Verfolgen von Reaktionsabläufen dieser Art und Feststellen der Reaktionsendpunkte illustrieren. Im beson-

¹⁾ Produkte dieser Art befinden sich bereits unter dem Handelsnamen „Cromophthalpigmente“ im Handel. (CROMOPHTAL ist eine der CIBA Aktiengesellschaft geschützte Marke.)

²⁾ Ber. deutsch. chem. Ges. **39**, 1559 (1906).

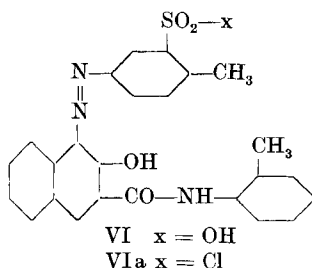
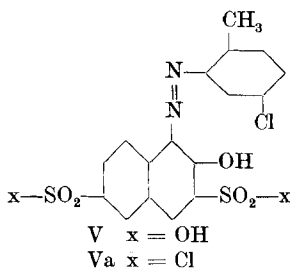
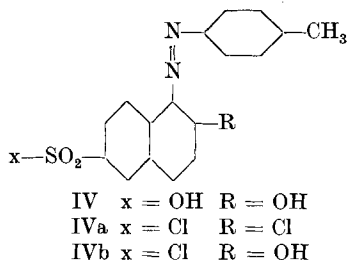
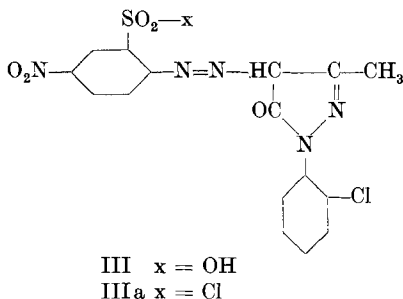
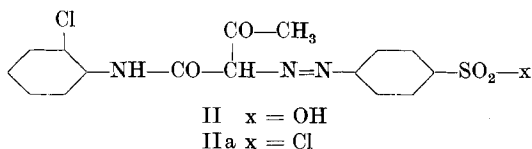
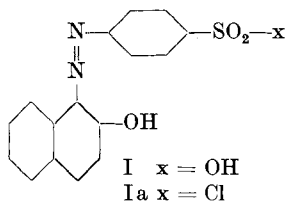
³⁾ Ž. prikl. Chim. [B] **11**, Ausg. I, 316 (1938); Chem. Zbl. **1939**, I, 4934.

⁴⁾ Die beschriebenen Umsetzungen sind in den wichtigsten Industrieländern patentiert (z. B. F. P. 1073234) bzw. zum Patent angemeldet.

deren wurden die Bilder farbig festgehalten, weil neben den Kristallformen auch der Farbverlauf bei der Rückbildung der Auxochrome deutlich sichtbar ist.

A. o-Monooxyazofarbstoffe.

Erwartungsgemäss konnte die Chloridbildung mit PCl_5 in organischem Medium an Azofarbstoffsulfonsäuren sowohl der Pyrazolon- wie auch der Acetoacetarylid-Reihe ohne Schwierigkeit vollzogen werden (II, III). Dabei spielte es prinzipiell keine Rolle, ob die Sulfonsäuregruppe sich auf Seite des Diazorestes oder auf Seite der Kupplungskomponente befand. Auch Disulfonsäuren und gemischte Sulfon-Carbonsäuren waren der Reaktion gleichermassen zugänglich.



Geht man zu den Farbstoffen über, deren Kupplungskomponenten aromatisch gebundenes Hydroxyl enthalten, so sind gewisse Vorsichtsmassnahmen bei der Chloridbildung geboten, da sich die phenolischen bzw. naphtholischen Hydroxylgruppen gegenüber PCl_5 reaktiver verhalten als die Ketomethylengruppen der Pyrazolon- und Acetoacetarylid-Farbstoffe. Erhitzt man z. B. den Farbstoff aus p-

Toluidin und 2,6-Naphtolsulfonsäure in indifferenten Lösungs- bzw. Verdünnungsmitteln mit PCl_5 oder POCl_3 , so erfolgt neben der Sulfonsäurechloridbildung ein Ersatz der OH-Gruppe durch Chlor, wobei der Farbstoffcharakter verloren geht (IVa). Beim Arbeiten bei Raumtemperatur oder tiefer tritt diese Reaktion nicht oder nur in untergeordnetem Masse ein, und man erhält im allgemeinen in guter Ausbeute das Farbstoff-sulfonsäurechlorid (IVb). In diesem Sinne reagieren die Farbstoff-mono- und -disulfonsäuren, die sich von β -Naphthol, 1,4-, 1,5-, 2,4- und 2,6-Naphtolsulfonsäure als Kupplungskomponente ableiten (I, IV).

Bei den Farbstoffsäuren, deren naphtholische Hydroxylgruppe beidseits in o-Stellung durch andere Substituenten (wovon der eine stets die Azogruppe darstellt) geschützt ist, kann die Temperatur bei der Darstellung der Sulfonsäurechloride mit PCl_5 wesentlich heraufgesetzt werden. Ein Ersatz der OH-Gruppe durch Chlor erfolgt im allgemeinen hier nicht. Hieher gehören die Farbstoffe auf 2-Naphthol-3,6-disulfonsäure- und 2,3-Oxynaphtoesäurearylid-Basis (V, VI).

Die Farbstoff-sulfonsäurechloride sind, wie zu erwarten war, zufolge ihrer Schwerlöslichkeit von grosser Stabilität gegenüber Wasser.

B. o, o'-Dioxyazofarbstoffe.

Sollen Sulfonsäuregruppen von o,o'-Dioxyazofarbstoffen mit PCl_5 in Sulfonsäurechloridgruppen übergeführt werden, so ist, falls man zu wohldefinierten Produkten gelangen will, ein vorhergehender Schutz der Hydroxylgruppen der Farbstoffe unumgänglich. Zu diesem Zweck hat sich im allgemeinen die Benzoylierung der OH-Gruppen bewährt; in gewissen Fällen ist aber auch die Acetylierung zweckmässig. Die Überführung der O-acylierten Farbstoff-sulfonsäuren in die Sulfonsäurechloride geschieht alsdann in gleicher Weise wie in der Reihe der o-Monooxyazofarbstoffe. Es hat sich gezeigt, dass die enolisierbaren Ketomethylengruppen der Acetoacetarylid- und Pyrazolonfarbstoffe nicht acyliert werden, so dass man also bei Farbstoff-sulfonsäuren mit Kupplungskomponenten dieser Art zu den monoacylierten Farbstoff-sulfonsäurechloriden gelangt.

Bei den Aryl-azo-aryl-Farbstoffen erfolgt die Acylierung der aromatisch gebundenen OH-Gruppen beidseitig. Man erhält demzufolge die diacylierten Farbstoff-sulfonsäuren und -sulfonsäurechloride als sehr blassgefärbte Körper, welche infolge Fehlens von auxochromen Gruppen koloristisch dem Azobenzol zur Seite zu stellen sind.

Bei der Umsetzung der O-acylierten Sulfonsäurechloride mit Aminoverbindungen kann je nach Stärke der Basen und Art des Reaktionsmediums zugleich mit der Sulfamidierung eine Entacylierung der geschützten OH-Gruppen parallel gehen. Die Freilegung der Hydroxylgruppen kann aber mit alkoholischer oder wässriger NaOH auf jeden Fall leicht vollzogen werden.

Auf dem beschriebenen Weg konnten zahlreiche Farbstoffsulfonsäuren vom Typus

o-Aminophenol + sulfogruppenhaltige Kupplungskomponente bzw.

o-Aminophenolsulfonsäure + sulfogruppenhaltige Kupplungskomponente bzw.

o-Aminophenolsulfonsäure + sulfogruppenfreie Kupplungskomponente

in die entsprechenden mono- oder diacylierten Sulfonsäurechloride verwandelt und letztere in Sulfamide verschiedenster Art übergeführt werden (VII–XII).

In neuerer Zeit haben Azofarbstoffe mit Sulfonamidgruppen besonderes Interesse erlangt. Auf dem hier eingeschlagenen Weg konnten auch solche dargestellt werden, die als Diazokomponente das 1-Amino-2-naphtol-4-sulfonamid enthalten und die auf dem normalen Kupplungsweg nicht oder nur sehr schwer zugänglich sind.

Bei Farbstoffen, die durch Kupplung von diazotierter 1-Amino-2-naphtol-4-sulfonsäure mit Acetoacetaryliden (VII) oder mit 1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazolonen (VIII) entstehen, genügt, wie oben erwähnt, die Acylierung der Naphtolhydroxyl-Gruppe, um die Farbstoffsäure für die nachfolgende Chloridbildung gegen tiefergehende Veränderungen zu schützen, während die durch Kupplung derselben Diazokomponente mit Naphtolen entstehenden Farbstoffe (X, XII) des beidseitigen Schutzes der Hydroxylgruppen bedürfen.

Die tiefroten Farbstoffe aus diazotierter 1-Amino-2-naphtol-4-sulfonsäure bzw. 1-Amino-6-nitro-2-naphtol-4-sulfonsäure und β -Naphtol (X) gehen bei der Behandlung mit Benzoylchlorid in Pyridin in die blassgelb gefärbten, beiderseitig benzoylierten Derivate über (Xa; Fig. 7). Die mit Hilfe von PCl_5 gewonnenen Farbstoffsulfonsäurechloride sind von gleicher Farbe (Xb; Fig. 8). Kondensiert man die letzteren in Benzol mit Anilin, so bleiben beide Benzoylgruppen in der Molekel erhalten (Xc; Fig. 9), was an der ebenfalls blassen Farbe der Reaktionsprodukte ersichtlich ist und durch die Verbrennungsanalyse bestätigt wird. Kondensiert man jedoch in Alkohol mit Morpholin, so tritt momentan die tiefblaue Farbe der enoli-

Zu Tafel I:

Azofarbstoff aus

1-Amino-2-naphtol-4-sulfonsäure und 1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazolon.

Fig. 1: Sulfochlorid der Mono-O-acetylverbindung.

2: Sulfomorpholid des entacetylierten Farbstoffes.

Azofarbstoff aus

4-Chlor-2-aminophenol-6-sulfonsäure und 5,8-Dichlor- α -naphtol.

Fig. 3—6: Umsetzung des Sulfochlorides der Di-O-acetylverbindung (gelb) mit alkoholischem NH_3 zum entacetylierten Sulfonamid (violett).



Fig. 1.



Fig. 2.



Fig. 3.



Fig. 4.

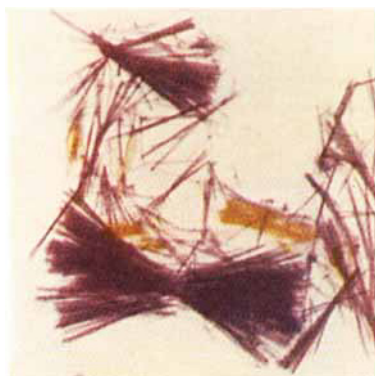


Fig. 5.



Fig. 6.

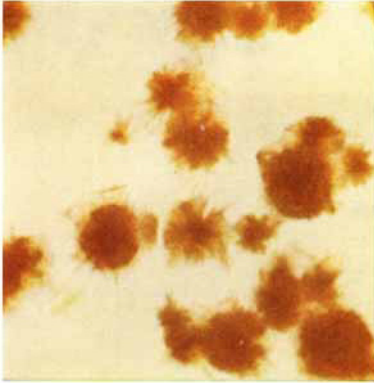


Fig. 7.



Fig. 8.



Fig. 9.



Fig. 10.

Azofarbstoff aus 1-Amino-2-naphtol-4-sulfonsäure und β -Naphtol.

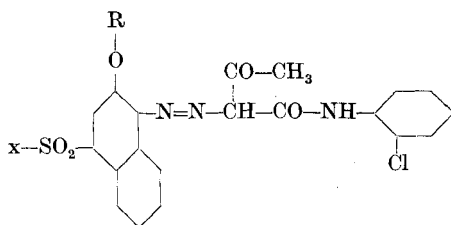
Fig. 7: Di-O-benzoylverbindung der Sulfonsäure.

8: Di-O-benzoylverbindung des Sulfochlorides.

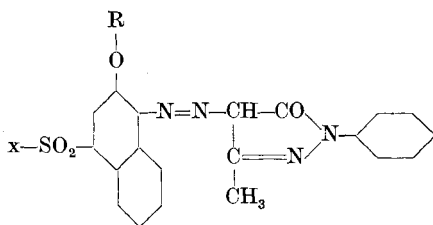
9: Di-O-benzoylverbindung des Sulfanilides.

10: Sulfomorpholid des entbenzoylierten Farbstoffes.

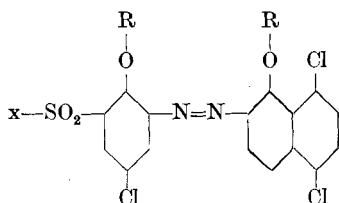
sierten Farbstoffe auf, woraus geschlossen werden muss, dass zugleich mit der Sulfamidierung in diesem Fall die Freilegung der Hydroxylgruppen erfolgt (Xe; Fig. 10).



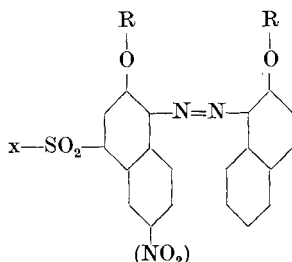
- VII $x = \text{OH}$ $R = \text{H}$
 VIIa $x = \text{OH}$ $R = \text{COC}_6\text{H}_5$
 VIIb $x = \text{Cl}$ $R = \text{COC}_6\text{H}_5$



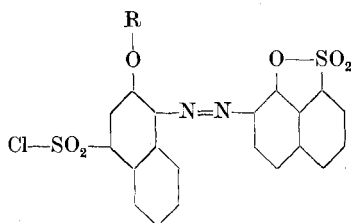
- VIII $x = \text{OH}$ $R = \text{H}$
 VIIIa $x = \text{Cl}$ $R = \text{COCH}_3$
 VIIIb $x = \text{N} \begin{array}{c} \text{CH}_2\text{---CH}_2 \\ \text{CH}_2\text{---CH}_2 \end{array} \text{O}$ $R = \text{H}$



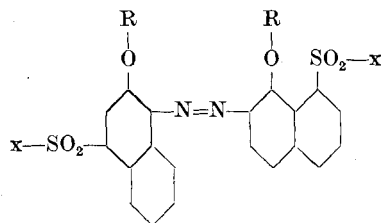
- IX $x = \text{OH}$ $R = \text{H}$
 IXa $x = \text{Cl}$ $R = \text{COCH}_3$
 IXb $x = \text{N} \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$ $R = \text{H}$
 IXc $x = \text{NH}_2$ $R = \text{H}$



- X $x = \text{OH}$ $R = \text{H}$
 Xa $x = \text{OH}$ $R = \text{COC}_6\text{H}_5$
 Xb $x = \text{Cl}$ $R = \text{COC}_6\text{H}_5$
 Xc $x = \text{NHC}_6\text{H}_5$ $R = \text{COC}_6\text{H}_5$
 Xd $x = \text{NHC}_6\text{H}_5$ $R = \text{H}$
 Xe $x = \text{N} \begin{array}{c} \text{CH}_2\text{---CH}_2 \\ \text{CH}_2\text{---CH}_2 \end{array} \text{O}$ $R = \text{H}$



- XI $R = \text{COC}_6\text{H}_5$



- XII $x = \text{OH}$ $R = \text{H}$
 XIIa $x = \text{OH}$ $R = \text{COC}_6\text{H}_5$
 XIIb $x = \text{Cl}$ $R = \text{COC}_6\text{H}_5$
 XIIc $x = \text{N} \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$ $R = \text{COC}_6\text{H}_5$
 XIIId $x = \text{NHCH}_3$ $R = \text{H}$
 XIIe $x = \text{N} \begin{array}{c} \text{CH}_2\text{---CH}_2 \\ \text{CH}_2\text{---CH}_2 \end{array} \text{O}$ $R = \text{H}$

Beim Farbstoff aus diazotierter 1-Amino-2-naphtol-4-sulfonsäure und 1,8-Naphtolsulfonsäure (XII) wurde, da 1,8-Naphtol-sulfonsäure nicht acylierbar ist¹⁾, Bildung des monobenzoylierten Sultonsulfochlorides XI erwartet. Die Analysenwerte des durch Benzoylierung und Behandlung mit PCl_5 erhaltenen blassgelben Produktes zeigten aber, dass das dibenzoylierte Disulfochlorid XIIb (Fig. 12) vorlag. Auch in diesem Falle gelang mit einer schwachen Base (Methylanilin) in Benzol die beidseitige Amidierung unter Erhaltung der O-Benzoylgruppen (XIIc), während starke Basen unter sofortiger Blaufärbung zusätzlich der Amidierung die Entbenzoylierung bewirkten (XIId, e) (Methylamid Fig. 13, 14; Morpholid Fig. 15–18).

Experimenteller Teil²⁾.

A. o-Monooxyazofarbstoffe.

Farbstoff aus Sulfanilsäure und β -Naphtol (I). 1. Chlorid Ia: 32,8 g des salzsauer isolierten Farbstoffes wurden trocken in 350 cm³ Chlorbenzol vorgelegt und durch Abdestillieren von 100 cm³ der Flüssigkeit von letzten Feuchtigkeitsresten befreit. Nach dem Erkalten wurden 26 g PCl_5 unter Aussenkühlung mit Eiswasser in 30 Min. eingetragen und die Reaktionsmischung 16 Std. unter Wasserkühlung gerührt. Anschliessend wurde das aus rhombischen Plättchen bestehende Kristallinat filtriert, mit Petroläther gewaschen und nach dem Trocknen durch Behandlung mit Wasser von sauer reagierenden Begleitprodukten befreit. Ausbeute: 20 g (58% d. Th.), Smp. 190–191° (Zers.). Aus Benzol umkristallisiert: Smp. 195–196° (Zers.).

$\text{C}_{16}\text{H}_{11}\text{O}_3\text{N}_2\text{ClS}$	Ber. C 55,39	H 3,20	N 8,08	Cl 10,23%
(346,62)	Gef. „ 55,35	„ 3,10	„ 8,14	„ 9,97%

Farbstoff aus Sulfanilsäure und 1-Acetoacetyl-amino-2-chlorbenzol (II). 2. Chlorid IIa: 39,6 g des salzsauer isolierten Farbstoffes wurden in 250 cm³ Chlorbenzol vorgelegt. Durch Abdestillieren von 100 cm³ Flüssigkeit wurde das Gemisch vollständig entwässert. Nach Zugabe von 25 g PCl_5 in das wiedererkaltete Gemisch wurde dieses im Verlaufe von 1½ Std. langsam im Ölbad auf 130° und zum Schluss noch rasch auf 160° erwärmt. Beim Erkalten schied die etwas gallertige Lösung blassgelbe, längliche Plättchen aus, die filtriert, mit Petroläther gewaschen und im Vakuum bei niedriger Temperatur getrocknet wurden. Ausbeute: 40 g (96,5% d. Th.). Aus Chlorbenzol gelbe, spiessförmige Kristalle vom Smp. 205° (Zers.).

$\text{C}_{16}\text{H}_{13}\text{O}_4\text{N}_3\text{SCl}_2$ (414,10)	Ber. N 10,15	Cl 17,13%	Gef. N 9,98	Cl 17,18%
---	--------------	-----------	-------------	-----------

Farbstoff aus 4-Nitroanilin-2-sulfonsäure und 1-(2'-Chlor)-phenyl-3-methyl-5-pyrazolon (III). 3. Chlorid IIIa: 43,8 g des Farbstoffes wurden wie in Versuch 2 in Chlorbenzol vorgelegt und entwässert. Nach Zugabe von 31 g PCl_5 wurde das Gemisch über Nacht im Bad auf 50–60° erwärmt. Durch Zutropfen von 50 cm³ Petroläther zu der erkalteten Lösung wurde das Farbstoffsulfochlorid in Form von schräg abgestutzten Stäbchen gefällt, die abfiltriert, mit Petroläther gewaschen und getrocknet wurden. Ausbeute: 30 g (66% d. Th.). Aus Benzol rhombische Tafelchen vom Smp. 208–209°.

$\text{C}_{16}\text{H}_{11}\text{O}_5\text{N}_5\text{SCl}_2$ (456,10)	Ber. N 15,36	Cl 15,55%	Gef. N 15,43	Cl 16,33%
---	--------------	-----------	--------------	-----------

Farbstoff aus p-Toluidin und 2,6-Naphtolsulfonsäure (IV). 4. Zerstörung des Farbstoffes; Chlorid IVa: 17,1 g des sauer isolierten Farbstoffes wurden in 200 cm³ POCl_3 im Ölbad 3 Std. auf 105–115° erwärmt. Nach dem Kaltrühren wurde das aus geraden, blassrötlichen Nadeln bestehende Produkt mit der Mutterlauge in Eis ein-

¹⁾ Schetty, *Helv.* **30**, 1650 (1947).

²⁾ Alle Smp. sind unkorrigiert.

gerührt, filtriert, säurefrei gewaschen und im Vakuum bei 40–50° getrocknet. Ausbeute: 18,5 g (97,5% d. Th.). Aus Benzol blassrötliche Nadeln vom Smp. 168–170°.

$C_{17}H_{12}O_2N_2S_2Cl_2$ Ber. C 53,82 H 3,19 N 7,39 S 8,46 Cl 18,71%
(379,09) Gef. „ 53,82 „ 3,33 „ 7,26 „ 7,60 „ 18,34%

Dasselbe Produkt wurde beim Arbeiten mit PCl_5 in organischem Medium bei erhöhter Temperatur erhalten.

5. Chlorid IVb: 34,2 g desselben Farbstoffes wie in Versuch 4 wurden in 150 cm³ trockenem Dioxan vorgelegt. Unter Rühren und Kühlen mit kaltem Wasser wurden 31 g PCl_5 im Verlaufe von 30 Min. in Portionen eingetragen. Nach 4stündigem Rühren bei 15–20° wurde das Gemisch auf Eis gegeben, das feste Produkt abgenutscht und mit Wasser säurefrei gewaschen, dann im Vakuum bei 40–50° getrocknet. Ausbeute: 21 g (58,5% d. Th.). Aus Benzol rote Nadeln vom Smp. 170° (Zers.).

$C_{17}H_{13}O_3N_2S_2Cl$ Ber. C 56,57 H 3,63 N 7,77 Cl 9,83%
(360,64) Gef. „ 56,94 „ 3,50 „ 7,73 „ 10,03%

Farbstoff aus 2-Methyl-5-chloranilin und 2-Naphthol-3,6-disulfonsäure (V). 6. Dichlorid Va: 50 g des sodaalkalisch isolierten, gut getrockneten Farbstoffes wurden mit 170 cm³ $POCl_3$ 4 Std. auf 70–80° erwärmt. Nach dem Erkalten wurde das Gemisch in Eis eingebracht, das in der Hauptsache aus Nadeln bestehende feste Produkt filtriert, mit kaltem Wasser vollständig säurefrei gewaschen (Waschwasser zuletzt farblos) und im Vakuum bei 40–50° getrocknet. Ausbeute: 31 g (63% d. Th.). Aus Chlorbenzol blassrote Nadeln. Smp. ~ 245° (Zers.).

$C_{17}H_{11}O_5N_2S_2Cl_3$ (493,54) Ber. N 5,68 Cl 21,54% Gef. N 5,55 Cl 21,69%

Farbstoff aus 4-Methylanilin-5-sulfonsäure und 2,3-Oxynaphtoesäure-2'-methylanilid (VI). 7. Chlorid VIa: 47,5 g des Farbstoffes wurden wie in Versuch 2 in Chlorbenzol mit 31 g PCl_5 behandelt (16 Std. auf 50–60° erwärmt). Die derben rhombischen Kristalle des Farbstoffchlorides wurden nach dem Erkalten der Mischung abfiltriert, mit Petroläther gewaschen und getrocknet. Ausbeute: 22 g (45% d. Th.). Aus Benzol breite, plattenförmige Nadeln.

$C_{25}H_{20}O_4N_3S_2Cl$ (493,70) Ber. N 8,51 Cl 7,18% Gef. N 8,74 Cl 7,04%

B. o,o'-Dioxyazofarbstoffe.

Farbstoff aus 1-Amino-2-naphthol-4-sulfonsäure und 1-Acetoacetyl-amino-2-chlorbenzol (VII). 8. Benzoylierter Farbstoff VIIa: Zu der dicken Paste von 46,15 g des trockenen Farbstoffes in 300 cm³ trockenem Pyridin wurden 24 cm³ Benzoylchlorid gegossen. Nach rascher vollständiger Lösung des Farbstoffes unter Selbsterwärmung des Gemisches auf ca. 70° erfolgte hellgelbe Kristallisation zu derben Kriställchen. Nach dem Erkalten wurde das Kristallisat abgenutscht, in Wasser eingearbeitet, wieder abgenutscht und ausgiebig mit kaltem Wasser gewaschen. Nach dem Trocknen im Vakuum bei 60–70° lag der monobenzoylierte Farbstoff als gelbes Kristallpulver in quantitativer Ausbeute vor.

9. Chlorid VIIb: Das Kristallisat von Versuch 8 wurde nun wie in Versuch 2 in Chlorbenzol vorgelegt und entwässert. Nach dem Erkalten wurden 41 g PCl_5 eingetragen. Nach 1½stündigem Rühren des Gemisches bei Raumtemperatur war die Chlorierung beendet. Das aus gelben prismatischen Nadeln bestehende Sulfochlorid des monobenzoylierten Farbstoffes wurde filtriert, mit Petroläther gewaschen, getrocknet, zur Entfernung von sauer reagierenden Begleitprodukten mit Wasser behandelt und wieder getrocknet. Ausbeute: 49 g (84% d. Th.). Aus Chlorbenzol lange, gerade Nadeln von goldgelber Farbe. Smp. 209–210° (Zers.).

$C_{27}H_{19}O_6N_3S_2Cl_2$ Ber. C 55,47 H 3,28 N 7,20 Cl 12,14%
(584,15) Gef. „ 55,49 „ 3,47 „ 7,60 „ 12,55%

Farbstoff aus 1-Amino-2-naphthol-4-sulfonsäure und 1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazolon (VIII). 10. Acetylierung, Chlorid VIIIa: 21,2 g des Farbstoffes wurden wie in Versuch 2 in Chlorbenzol vorgelegt und entwässert. Nach Zugabe von

35,5 cm³ Acetylchlorid wurde das Gemisch 16 Std. auf 80–90° erwärmt. Nach dieser Zeit lag der monoacetylierte Farbstoff als Suspension von rechteckigen Schüppchen vor. Nun wurden kalt 41 g PCl₅ eingetragen. Nach 3stündigem Erwärmen des Gemisches auf 50–60° hatte sich ein vollständiger Übergang zu grossen, gelben Prismen vollzogen. Das Sulfochlorid des monoacetylierten Farbstoffes wurde nach dem Erkalten filtriert, mit Petroläther gewaschen und getrocknet. Ausbeute: 19,5 g (80% d. Th.). Aus Trichloräthylen rote, in der Durchsicht orangegelbe prismatische Nadeln vom Smp. 206–207° (Zers.) (Fig. 1)¹).

$C_{22}H_{17}O_5N_4S$	Ber. C 54,47	H 3,54	Cl 7,32%
(484,69)	Gef. „ 54,51	„ 3,54	„ 7,51%

11. Morpholid VIIIb: 14,5 g des nach Versuch 10 hergestellten Farbstoffsulfochlorides wurden mit 100 cm³ Alkohol und 6,1 cm³ Morpholin versetzt. Das Gemisch wurde 1 Std. auf 80–90° erwärmt, kaltgerührt und das feste Produkt durch Filtration abgetrennt. Zur Reinigung wurde es aus heissem Alkohol mit 30-proz. NaOH/30-proz. HCl umgefällt und mit heissem Wasser gewaschen. Ausbeute: 5,5 g (37% d. Th.). Das Farbstoffsulfoformolid kristallisiert aus Chlorbenzol in scharlachroten, in der Durchsicht orangen Nadeln und zeigt den Smp. 246–247° (Zers.) (Fig. 2).

$C_{24}H_{23}O_5N_5S$	Ber. C 58,39	H 4,70	N 14,20%
(493,28)	Gef. „ 58,31	„ 4,97	„ 14,04%

Farbstoff aus 4-Chlor-2-aminophenol-6-sulfonsäure und 5,8-Dichlor- α -naphthol (IX). 12. Acetyliertes Chlorid IXa: 22,4 g des Farbstoffes wurden in gleicher Weise wie in Versuch 10 beschrieben mit Acetylchlorid behandelt. Der diacetylierte Farbstoff lag als Suspension von gelben, gallertigen Körnchen vor. Zugabe von 41 g PCl₅ nach dem Erkalten und 4stündiges Rühren der Suspension bei Raumtemperatur bewirkten den Übergang zu blassgelben Prismen (Fig. 3). Nach dem Filtrieren, Waschen mit Petroläther und Trocknen lag das Sulfochlorid des diacetylierten Farbstoffes als braungelbes Kristallpulver vor. Ausbeute: 17,5 g (63,5% d. Th.). Aus Benzol gelbe Prismen vom Smp. 198–200° (Zers.).

$C_{20}H_{12}O_6N_2S$	Ber. C 43,64	H 2,20	Cl 25,79%
(550,00)	Gef. „ 42,62	„ 1,90	„ 25,65%

13. Methylanilid IXb: Das Chlorid IXa lässt sich in Benzol leicht mit Methylanilin kondensieren. Durch Umfällen mit NaOH und HCl in siedendem Alkohol werden die Acetylgruppen restlos abgespalten. Das aus Benzol umkristallisierte Methylanilid der Farbstoffsulfonsäure bildet breite, blaurote Nadeln vom Smp. 234–236° (Zers.).

$C_{23}H_{16}O_4N_3S$	Ber. C 51,44	H 3,01	N 7,83	Cl 19,82%
(536,58)	Gef. „ 51,42	„ 2,82	„ 8,42	„ 19,97%

14. Amid IXc: 11 g Chlorid IXa wurden in 200 cm³ Alkohol suspendiert und mit 20 cm³ konz. wässriger NH₃-Lösung versetzt. Beim Erwärmen trat Violettfärbung auf und nach viertelstündigem Erwärmen auf 80–90° war der Übergang zu einem feinnadeligen violetten Kristallinat vollständig. Die Zwischenstufen dieser Amidierungs-Entacetylierungsreaktion liessen sich sehr schön mikroskopisch verfolgen (Fig. 4–6). Das Farbstoffsulfamid wurde nach Isolierung aus dem Reaktionsgemisch mit verdünnter NaOH/verdünnter HCl gereinigt und stellt ein bordeauxfarbenes Pulver dar. Ausbeute: 80% d. Th.

Farbstoff aus 1-Amino-2-naphthol-4-sulfonsäure und β -Naphthol (X). 15. Benzoylierter Farbstoff Xa: 46,5 g 85-proz. Farbstoff wurden in 200 cm³ trockenem Pyridin vorgelegt und im Verlaufe von 20 Min. mit 35 cm³ Benzoylchlorid versetzt. Nach 2stündigem Erwärmen auf 40–50° im Bad wurden die feinen Nadelchen des dibenzoylierten Farbstoffes abgenutscht, mit verdünnter HCl sorgfältig gewaschen und getrocknet. Blass-strohgelbes Pulver, aus Alkohol schuppige Drusen (Fig. 7). Ausbeute: ca. 80% d. Th.

16. Chlorid Xb: 31 g gut getrockneter benzoylierter Farbstoff Xa wurden in 130 cm³ trockenem Chlorbenzol mit 22 g PCl₅ versetzt. Nach 4stündigem Rühren bei Raumtempe-

¹) Abbildungsmaßstab einheitlich 200:1.

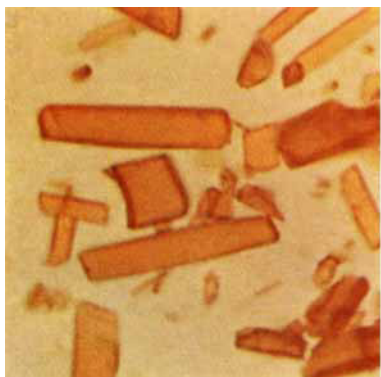


Fig. 11.

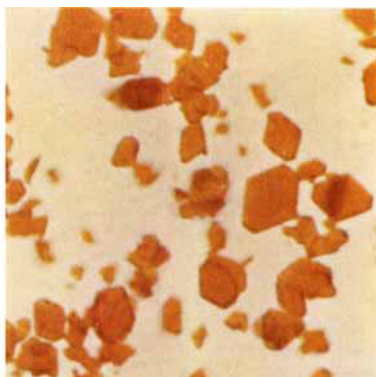


Fig. 12.

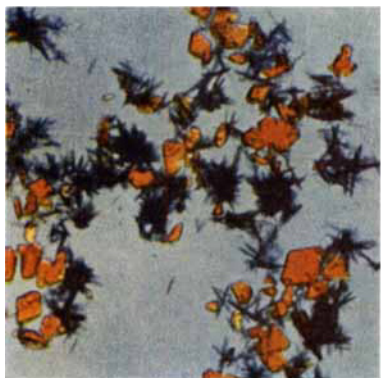


Fig. 13.

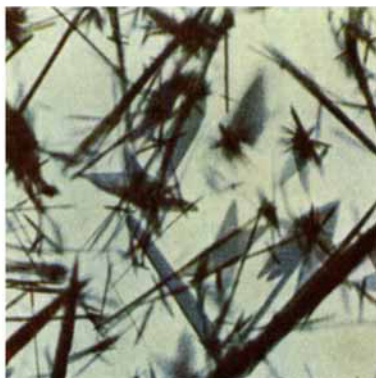


Fig. 14.

Azofarbstoff
aus 1-Amino-2-naphtol-4-sulfonsäure und 1,8-Naphtolsulfonsäure.

Fig. 11: Di-O-benzoylverbindung der Disulfonsäure.

12: Di-O-benzoylverbindung des Disulfochlorides.

13: Reaktion des dibenzoylierten Disulfochlorides mit wässerigem Methylamin.

14: Bis-sulfomethylamid des entbenzoylierten Farbstoffes.

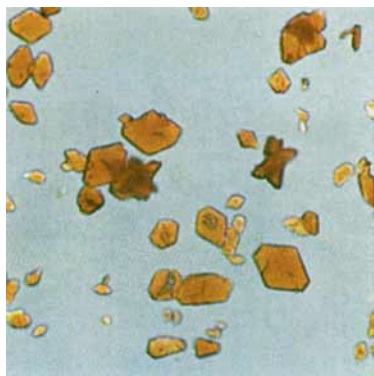


Fig. 15.

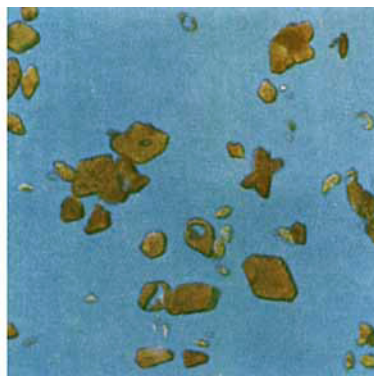


Fig. 16.

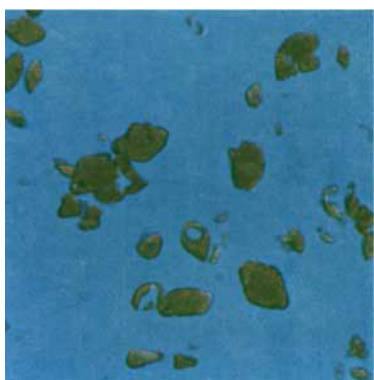


Fig. 17.



Fig. 18.

Azofarbstoff
aus 1-Amino-2-naphtol-4-sulfonsäure und 1,8-Naphtolsulfonsäure.

Fig. 15—18: Fortlaufende Umsetzung des Disulfochlorides der Di-O-benzoylverbindung (gelb) mit Morpholin; Sulfomorpholidbildung unter gleichzeitiger Freilegung der auxochromen Gruppen (blaues Endprodukt in Lösung).

ratur wurde das einheitlich aus schwach gekrümmten, blassgelben Nadelchen bestehende Produkt filtriert, mit Petroläther gewaschen, getrocknet und durch Behandeln mit Wasser von sauren Begleitprodukten befreit. Ausbeute: 20 g (92% d. Th.). Das blassbeige gefärbte Sulfochlorid des dibenzoylierten Farbstoffes zeigt beträchtliche Löslichkeit in Benzol, Chlorbenzol u. a. Aus Benzol gelbe, spitze Nadeln (Fig. 8). Smp. 176–177° (Zers.).

17. Anilid Xc: 31 g Sulfochlorid Xb wurden mit 100 cm³ Benzol und 23 cm³ Anilin 1 Std. im Bad auf 80–90° erwärmt, dann kaltgerührt. Die angefallenen blassgelben, grossen Prismen (Fig. 9) wurden abfiltriert, getrocknet, mit verdünnter HCl und Wasser gewaschen und abermals getrocknet. Ausbeute: 28 g (83% d. Th.). Aus Benzol erhält man ein in der Aufsicht farbschwaches braunrotes Kristallisat von in der Durchsicht blassbräunlichgelben Prismen. Smp. 140–142°. Die Analyse bestätigt, dass das Sulfanilid des dibenzoylierten Farbstoffes vorliegt.

$C_{40}H_{27}O_6N_3S$	Ber. C 70,87	H 4,02	N 6,20%
(677,30)	Gef. „ 70,94	„ 4,20	„ 6,57%

18. Anilid Xd: Die Entbenzoylierung des Farbstoffsulfanilides Xc geschieht sehr einfach durch kurzes Erhitzen in alkoholischer NaOH; man erhält eine tiefblaue Lösung, und es tritt intensiver Geruch nach Benzoeester auf. Durch Ansäuern mit HCl, Filtrieren des aus rotbraunen Nadelchen bestehenden Kristallisates und Waschen mit Wasser lässt sich das freie Sulfanilid in fast quantitativer Ausbeute gewinnen. Aus o-Dichlorbenzol grün bronzierendes Pulver von derben, roten Kriställchen. Smp. 255–257° (Zers.).

$C_{26}H_{19}O_4N_3S$	Ber. C 66,49	H 4,08	N 8,96%
(469,24)	Gef. „ 67,04	„ 4,36	„ 8,77%

19. Morpholid Xe: Bei der Reaktion des Chlorides Xb mit Morpholin in Alkohol findet gleichzeitig mit der Sulfomorpholidbildung auch die Abspaltung der Benzoylgruppen statt, und man erhält violette Nadeln (Fig. 10).

Farbstoff aus 1-Amino-2-naphtol-4-sulfonsäure und 1,8-Naphtol-sulfonsäure (XII). 20. Benzoylierter Farbstoff XIIa: 69,5 g gut getrockneter 68-proz. Farbstoff wurden in 200 cm³ Pyridin im Verlauf von 5 Min. mit 46,5 cm³ Benzoylchlorid versetzt. Dann wurde 4 Std. auf 50–60° erwärmt, erkalten gelassen und in ein Gemisch von 400 cm³ 10-n. HCl und Eis eingerührt. Das harzig ausfallende Produkt wurde beim Rühren nach und nach körnig. Filtriert, mit Wasser gewaschen, getrocknet, mit Benzol gewaschen und wieder getrocknet wurden 95 g blass-strohgelbes Pulver erhalten. Der dibenzoylierte Farbstoff kann aus Wasser oder Dioxan-Alkohol (Fig. 11) umkristallisiert werden.

21. Chlorid XIIb: Die dibenzoylierte Farbstoffdisulfonsäure kann in gleicher Weise wie in Versuch 16 beschrieben in ihr Dichlorid übergeführt werden. Dieses fällt in blassgelben, sechseckigen Tafelchen (Fig. 12) in Ausbeuten bis zu 75% d. Th. an. Es kann aus Benzol, Chlorbenzol, Trichloräthylen, Chloroform, u. a. umkristallisiert werden. Smp. 192–194° (Zers.).

$C_{34}H_{20}O_8N_2S_2Cl_2$ (719,21)	Ber. C 56,73	H 2,80	N 3,90	Cl 9,86%
(Aus Trichloräthylen)	Gef. „ 56,52	„ 3,19	„ 4,03	„ 11,09%
(Aus Toluol)	Gef. —	—	—	„ 9,59%

22. Methylanilid XIIc: Ähnlich wie in Versuch 17 kann das Dichlorid von Versuch 21 mit Methylanilin in das Bismethylanilid des dibenzoylierten Farbstoffes übergeführt werden. Aus Chlorbenzol-Ligroin sehr blasse, rötliche Drusen. Smp. 180–185°.

$C_{48}H_{36}O_8N_4S_2$	Ber. C 66,94	H 4,22	N 6,51	S 7,45%
(860,44)	Gef. „ 67,32	„ 4,36	„ 6,26	„ 7,28%

23. Methylanilid XII d: Durch kurzes Erwärmen des dibenzoylierten Dichlorides XIIb mit wässriger Methylanilinlösung gelingt es auch hier (ähnlich wie in Versuch 14), nebeneinander dibenzoyliertes Dichlorid und entbenzoyliertes Bismethylanilid zu fassen (Fig. 13). Das Bismethylsulfamid kristallisiert aus Alkohol als dunkelviolettes, bronzierendes Pulver von in der Durchsicht olivgrünen, plattigen, spitzen Nadeln (Fig. 14; offenbar liegt in diesem methylanilin-alkalisch isolierten Produkt ein primäres Methylanilinsalz mit einer OH-Gruppe des Farbstoffes vor).

24. Morpholid XIIe: Eine ähnliche Erscheinung beobachtet man bei der Einwirkung von Morpholin. Das blassgelb gefärbte dibenzoylierte Dichlorid geht schon in der Kälte ziemlich rasch in Lösung, während das Morpholin in gleichem Masse tiefblaue Farbe annimmt (Fig. 15–18; die Bilder wurden in ca. 3minütigem Abstand aufgenommen. Man beachte die zunehmende Korrosion gleicher Kristallindividuen).

Die Analysen wurden in unserer analytischen Abteilung von Herrn Dr. *H. Gubser* ausgeführt; die Photographien wurden im Mikrophoto-Labor (Herr *N. Bigler*) unserer Färberei aufgenommen.

Zusammenfassung.

Es wird die Überführung von Oxyazofarbstoffsulfonsäuren in entsprechende Oxyazofarbstoffsulfonsäurechloride mit Hilfe von POCl_3 oder PCl_5 beschrieben.

1. Bei o-Monooxyazofarbstoffsulfonsäuren kann die Bildung der Sulfonsäurechloride unter geeigneten Bedingungen ohne besonderen Schutz der OH-Gruppe bewerkstelligt werden. Unter schärferen Reaktionsbedingungen ist neben der Sulfonsäurechloridbildung ein Ersatz der aromatisch gebundenen OH-Gruppe durch Chlor möglich.

2. Bei o,o'-Dioxyazofarbstoffsulfonsäuren ist vorgängig der Behandlung mit PCl_5 ein Schutz der aromatisch gebundenen OH-Gruppen durch Acylierung angezeigt.

3. Auf dem beschriebenen Wege gelingt die Darstellung von o,o'-Dioxyazofarbstoffsulfonamiden, welche 1-Amino-2-naphtol-4-sulfonamide als Diazoest enthalten.

Wissenschaftliche Laboratorien des Farbendepartementes,
CIBA Aktiengesellschaft, Basel.

160. Lichtkatalysierte organische Reaktionen.

3. Mitteilung¹⁾.

Cis- α -Jonon

von **G. Büchi** und **N. C. Yang**.

(28. VI. 55.)

Kürzlich haben *P. de Tribolet & H. Schinz*²⁾ die *trans*-Konfiguration des α -Jonons mit Hilfe von chemischen Reaktionen eindeutig bewiesen. In einer Diskussion der UV.-Spektren des β -Jonons und seiner Derivate wurde schon früher die *trans*-Konfiguration der Seitenkette dieser Verbindung vorgeschlagen³⁾.

¹⁾ 2. Mitteilung: *G. Büchi & N. C. Yang*, Chemistry and Ind., **1955**, 357.

²⁾ Helv. **37**, 2184 (1954).

³⁾ *E. A. Braude, E. R. H. Jones, H. P. Koch, R. W. Richardson, F. Sondheimer & J. B. Toogood*, J. chem. Soc. **1949**, 1890. — *Y. R. Naves & J. Lecomte*, Bull. Soc. chim. France **1953**, 112.