

lagert wird, während die dem formalen Katalysator korrespondierende Base (d. h. das Ion HPO_4^{-2} oder das freie Amin) das C-Atom der abzulösenden Carboxylat-Gruppe angreift. Derartige Vorstellungen über die Rolle von Basen in Decarboxylierungsreaktionen – allerdings ohne Mitwirkung des Protons am C-Atom 1 – sind bereits vor einiger Zeit von *H. Schenkel & M. Schenkel-Rudin*⁵⁾ entwickelt worden. In diesem Zusammenhang sei auf die Arbeit von *M. L. Bender & B. W. Turnquest*¹²⁾ über allgemeine Basenkatalyse bei Esterhydrolysen verwiesen. Dort ist der Katalysator auch nicht an einer Protonenübertragung beteiligt, sondern reagiert mit dem Carbonyl-C-Atom des Esters.

Diese Arbeiten werden fortgesetzt unter Einbeziehung weiterer Substanzen, und wir beabsichtigen, später ausführlicher über sie zu berichten.

Forschungsinstitut *Dr. A. Wander AG.*, Bern
(Leiter: Prof. Dr. *G. Schönholzer*).

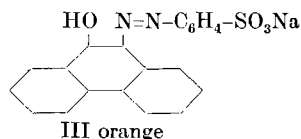
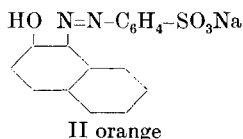
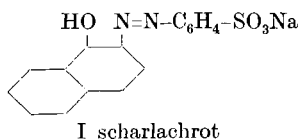
¹²⁾ J. Amer. chem. Soc. **79**, 1656 (1957).

121. Zum Anellierungseffekt bei o-Hydroxy-azokörpern

von **Ellinor Weiss-Berg** und **R. Wizinger**.

(17. V. 57.)

Bei der Einwirkung von p-Phenylhydrazinsulfosäure auf β -Naphthochinon entsteht der mit β -Naphtolorange (II) isomere Azofarbstoff I¹⁾. Dieses Produkt ergibt auf Wolle ein schönes Scharlachrot. Es ist also beachtlich tiefer farbig als β -Naphtolorange.


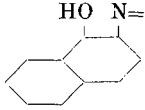
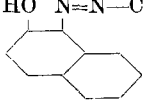
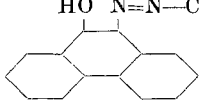


Kondensiert man aber Phenylhydrazinsulfosäure mit Phenanthrenchinon, so ist der nun entstehende Azofarbstoff III nur ganz wenig tiefer farbig als das β -Naphtolorange und auffallend heller farbig als der Farbstoff I aus β -Naphthochinon. Die angulare Anellierung eines dritten Benzolrings hat gegenüber II den subjektiven Farbeindruck nur ganz schwach bathochrom, gegenüber I aber erheb-

¹⁾ Das viel diskutierte Problem der Tautomerie zwischen o-Hydroxyazoform und Chinonphenylhydrazonform (Wasserstoffbrücke) braucht an dieser Stelle wohl nicht behandelt zu werden.

lich hypsochrom beeinflusst. Diese im Rahmen einer kleinen koloristischen Experimentalarbeit ermittelten Tatsachen²⁾ veranlassten uns, dieses Phänomen etwas genauer zu untersuchen.

Der Grundkörper der ganzen Reihe ist das o-Hydroxyazobenzol, dessen Absorption bereits von *R. Kuhn & F. Bür* ausgemessen worden ist³⁾. Wir haben nun auch die Maxima des 1-Benzolazo-2-naphtols, des 2-Benzolazo-1-naphtols (β -Naphtochinon-phenylhydrazon) und des 10-Benzolazo-9-phenanthrols (Phenanthrenchinon-phenylhydrazon) ausgemessen:

	Lösungsfarbe (in Benzol)	λ_{\max} (m μ)
 <chem>Oc1ccccc1=N=Nc2ccccc2</chem>	gelb	385 (in Eisessig)
 <chem>Oc1ccc2ccccc2c1=N=Nc3ccccc3</chem>	rot	497 (in Benzol)
 <chem>Oc1ccc2ccccc2c1=N=Nc3ccccc3</chem>	orange	476 (in Benzol)
 <chem>Oc1ccc2cc3ccccc3c2c1=N=Nc4ccccc4</chem>	orange	483 (in Benzol)

Das Ergebnis der Messungen entspricht etwa dem, was man den subjektiven Farbeindrücken nach zu erwarten geneigt ist. Dies war aber nicht mit Sicherheit vorauszusehen. Man muss nämlich mit Rückschlüssen von der subjektiven Farbe auf die Lage des Maximums äusserst vorsichtig sein. Die subjektive Farbe wird nicht nur durch die Lage des Maximums, sondern auch durch den gesamten Verlauf der Absorptionskurve beeinflusst. So kann z. B. durch Verbreiterung einer Bande im kurzwelligen Teil des Spektrums ein bathochromer Effekt vorgetäuscht werden, während in Wirklichkeit das Maximum hypsochrom verschoben worden ist. Umgekehrt kann beim Breiterwerden einer langwelligen Bande scheinbar ein hypsochromer Effekt eintreten, obwohl das Maximum nach längeren Wellen vorgerückt ist.

Wir sehen also, dass beim Übergang vom o-Hydroxyazobenzol zum 2-Benzolazo-1-naphtol die Anellierung (in 3,4-Stellung des 2-Hydroxyazobenzols) einen bathochromen Effekt von 112 m μ hervorruft. Beim Übergang zum 1-Benzolazo-2-naphtol (Anellierung in 5,6-Stellung) ist der bathochrome Effekt mit 91 m μ um 21 m μ

²⁾ *R. Wizinger* 1942 (unveröffentlicht). — Zu Farbstoff I s. auch *H. E. Fierz-David, L. Blangey & H. Kaul*, *Helv.* **29**, 1777 (1946).

³⁾ *Liebigs Ann. Chem.* **516**, 143 (1935).

schwächer. Doppelte Anellierung führt zum 10-Benzolazo-9-phenanthrol; vom 1-Benzolazo-2-naphtol aus hat dieser Schritt den geringfügigen bathochromen Effekt von 6 $m\mu$ zur Folge, vom 2-Benzolazo-1-naphtol sogar einen hypsochromen Effekt von 14 $m\mu$.

	505 $m\mu$	501 $m\mu$	490 $m\mu$
	490 $m\mu$	ca. 480 $m\mu$	475 $m\mu$
	492 $m\mu$	494 $m\mu$	476 $m\mu$

Die Angaben beziehen sich auf Lösungen in Benzol.

Die gleichen Beziehungen kehren wieder bei den Derivaten mit Nitrogruppen in 4-, 2,4-, 2,4,6-Stellung der Benzolazogruppe. Noch nicht beschrieben sind u. W. das 2',4'-Dinitro- und 2',4',6'-Trinitrobenzolazo-1-naphtol und -phenanthrol. Die übrigen Azokörper sind schon dargestellt worden, doch waren die Maxima noch zu messen.

Reihe des	Naphtalins	Anthracens	Tetracens	Pentacens
Effekt (in Å)	+ 60	- 186	- 210	- 245
Effekt (in Å)	- 70	- 100	- 110	- 125

Es wäre verfrüht, beim gegenwärtigen Stand der Erkenntnis aus diesem doch noch sehr knappen Material schon bestimmte theoretische

Aussagen ableiten zu wollen. Zuvor müsste die Untersuchung auf eine viel breitere Basis gestellt und vor allem ermittelt werden, inwieweit ausser dem Anellierungseffekt noch andere Momente, insbesondere solche sterischer Art mitwirken.

Doch darf auch jetzt schon auf die analoge Erscheinung hingewiesen werden, dass bei den Acenen angulare Anellierung hypsochrom wirken kann. Beim Übergang vom Naphtalin zum Phenanthren tritt noch ein schwacher bathochromer Effekt ein, die zweite Anellierung zum Triphenylen wirkt schon hypsochrom. Vom Anthracen ab ruft schon die erste Anellierung (in 1,2-Stellung) Hypsochromie hervor, die beim Tetracen und Pentacen noch ausgeprägter wird⁴⁾.

Experimentelles. 2-[2',4'-Dinitrobenzolazo]-1-naphtol (β -Naphtochinon-2,4-dinitrophenylhydrazon): Lösungen von 3,2 g β -Naphtochinon und von 4 g 2,4-Dinitrophenylhydrazin in siedendem Eisessig vereinigen. Nach $\frac{1}{2}$ Std. abfiltrieren. Aus Nitrobenzol rote, grünlich glänzende Kristalle. Smp. 274—275° (u. Zers.). Schwer löslich in Eisessig und Alkohol. Lösung in Benzol orange, in Pyridin rot, in alkohol. NaOH blau, in konz. Schwefelsäure dunkelgrün.

$C_{16}H_{10}O_5N_4$ Ber. N 16,56% Gef. N 16,64%

2-[2',4',6'-Trinitrobenzolazo]-1-naphtol (β -Naphtochinon-2,4,6-trinitrophenylhydrazon): Analog aus 3,2 g β -Naphtochinon und 5,2 g Trinitrophenylhydrazin; 10 Min. kochen; grössten Teil des Eisessigs abdestillieren. Aus Ameisensäure rote glänzende Nadeln. Smp. 236—237° (u. Zers.). Schwer löslich in Alkohol. Lösung in Benzol und Pyridin orange, in alkohol. NaOH blau, in konz. Schwefelsäure grün.

$C_{16}H_8O_7N_5$ Ber. N 18,27% Gef. N 18,33%

9-Hydroxy-10-[2',4'-dinitrobenzolazo]-phenanthren (Phenanthrenchinon-2,4-dinitrophenylhydrazon): Analog aus 4,2 g Phenanthrenchinon und 4 g Dinitrophenylhydrazin. Aus Toluol rote glänzende Nadeln. Smp. 324—325° (u. Zers.). Schwer löslich in Eisessig und Alkohol. Lösung in Benzol gelb, in alkohol. NaOH violettblau, in konz. Schwefelsäure violett.

$C_{20}H_{12}O_5N_4$ Ber. N 14,43% Gef. N 14,50%

9-Hydroxy-10-[2',4',6'-trinitrobenzolazo]-phenanthren (Phenanthrenchinon-2,4,6-trinitrophenylhydrazon): Analog aus 4,2 g Phenanthrenchinon und 4,8 g Trinitrophenylhydrazin. Umkristallisieren aus Toluol und Petroläther. Ziegelrote, glänzende Kristalle. Smp. 284° (u. Zers.). Schwer löslich in Alkohol und Eisessig. Lösung in Benzol gelb, in alkohol. NaOH blau, in konz. Schwefelsäure blautichig rot.

$C_{20}H_{10}O_7N_5$ Ber. N 16,16% Gef. N 16,14%

Zusammenfassung.

1-Hydroxy-2-arylazonaphtaline sind tieferfarbig als die entsprechenden 2-Hydroxy-1-arylazonaphtaline. Übergang in die analogen 9-Hydroxy-10-arylazophenanthrene durch Anellierung eines Benzolrings wirkt bezogen auf die 2-Hydroxy-1-arylazonaphtaline nur sehr schwach bathochrom, bezogen auf die 1-Hydroxy-2-arylazonaphtaline aber beachtlich hypsochrom.

Institut für Farbenchemie der Universität Basel.

⁴⁾ Nach E. Clar, Aromatische Kohlenwasserstoffe, S. 84, 2. Aufl., Springer-Verlag, Berlin 1952.