

FORTSCHRITTE DER CHEMISCHEN FORSCHUNG

Herausgeber:

E. Heilbronner · Zürich

U. Hofmann · Heidelberg

Kl. Schäfer · Heidelberg

G. Wittig · Heidelberg

Schriftleitung:

F. Boschke · Heidelberg

Band 7, Heft 4, März 1967

METALLKOMPLEX- FARBSTOFFE

H. Baumann

H. R. Hensel

Neue

Metallkomplexfarbstoffe,

Struktur und

färberische Eigenschaften

Die Fortschritte der chemischen Forschung

erscheinen zwanglos in einzeln berechneten Heften, die zu Bänden vereinigt werden. Ihre Aufgabe liegt in der Darbietung monographischer Fortschrittsberichte über aktuelle Themen aus allen Gebieten der chemischen Wissenschaft. Die „Fortschritte“ wenden sich an jeden interessierten Chemiker, der sich über die Entwicklung auf den Nachbargebieten zu unterrichten wünscht.

In der Regel werden nur angeforderte Beiträge veröffentlicht, doch sind die Herausgeber für Anregungen hinsichtlich geeigneter Themen jederzeit dankbar. Beiträge können in deutscher, englischer oder französischer Sprache veröffentlicht werden.

Es ist ohne ausdrückliche Genehmigung des Verlages nicht gestattet, photographische Vervielfältigungen, Mikrofilme, Mikrophoto u. ä. von den Heften, von einzelnen Beiträgen oder von Teilen daraus herzustellen.

Anschriften:

Prof. Dr. E. Heilbronner, CH-8006 Zürich, Universitätsstraße 6 (Organische Chemie)

Prof. Dr. U. Hofmann, 69 Heidelberg, Tiergartenstraße (Anorganische Chemie)

Prof. Dr. Kl. Schäfer, 69 Heidelberg, Tiergartenstraße (Physikalische Chemie)

Prof. Dr. G. Wittig, 69 Heidelberg, Tiergartenstraße (Organische Chemie)

Dipl.-Chem. F. Boschke, 69 Heidelberg, Neuenheimer Landstraße 28-30 (Springer-Verlag)

Springer-Verlag

69 Heidelberg 1, Postfach 1780

Fernsprecher 49101

Fernschreib-Nr. 04-61-723

New York, N. Y. 10010, 175 Fifth Avenue

Fernsprecher 673-2660

Fernschreib-Nr. 0023-222235

1 Berlin 31, Heidelberger Platz 3

Fernsprecher 83 03 01

Fernschreib-Nr. 01-83 319

Inhaltsverzeichnis

7. Band

4. Heft

Seite

H. Baumann und

H. R. Hensel

Neue Metallkomplexfarbstoffe,

Struktur und färberische Eigenschaften 643

Die Wiedergabe von Gebrauchsnamen, Handelsnamen, Warenbezeichnungen usw. in diesem Heft berechtigt auch ohne besondere Kennzeichnung nicht zu der Annahme, daß solche Namen im Sinne der Warenzeichen- und Markenschutz-Gesetzgebung als frei zu betrachten wären und daher von jedermann benutzt werden dürften.

FORTSCHRITTE DER CHEMISCHEN FORSCHUNG

Herausgeber:

E. Heilbronner, Zürich

U. Hofmann, Heidelberg

Kl. Schäfer, Heidelberg

G. Wittig, Heidelberg

Schriftleitung:

F. Boschke, Heidelberg

7. BAND

1966/67

Springer-Verlag Berlin Heidelberg New York

Alle Rechte, insbesondere das der Übersetzung in fremde Sprachen, vorbehalten. — Ohne ausdrückliche Genehmigung des Verlages ist es auch nicht gestattet, einzelne Beiträge oder Teile daraus auf photomechanischem Wege (Photokopie, Mikrokopie) oder auf andere Art zu vervielfältigen.

© by Springer-Verlag Berlin · Heidelberg 1966 and 1967 · Library of Congress Catalog Card Number 51-5497.
Printed in Germany. Titel-Nr. 4884—4887.

Druck: Druckerei Carl Winter, Heidelberg

Inhalt des 7. Bandes

1. Heft

<i>Horner, L.</i> : Präparative Phosphorchemie	1
<i>Grundmann, Ch.</i> : The Chemistry of Nitrile Oxides	62
<i>Müller, E., H. Kessler</i> und <i>B. Zeeh</i> : Katalysierte Diazoalkan-Reaktionen	128
<i>Lang, K. F.</i> : Neue Verbindungen aus Steinkohlenteer	172
<i>Arnold, H.</i> : Synthese und zytostatische Wirkung von N-Lost-Derivaten	196

2. Heft

<i>Meier, H.</i> : Neuere Beiträge zur Geochronologie und Geochemie	233
<i>Wänke, H.</i> : Meteoritenalter und verwandte Probleme der Kosmochemie	322
<i>Ottemann, J.</i> : Zusammensetzung und Herkunft der Tektite und Impaktite	409

3. Heft

<i>Steinmetz, R.</i> : Photochemische Carbocyclo-Additionsreaktionen	445
<i>Elad, D.</i> : Some Aspects of Photoalkylation Reactions	528
<i>Pape, M.</i> : Die Photooximierung gesättigter Kohlenwasserstoffe	559
<i>Fischer, E.</i> : Photochromie und reversible Photoisomerisierung	605

4. Heft

<i>Baumann, H.</i> , und <i>H. R. Hensel</i> : Neue Metallkomplexfarbstoffe, Struktur und färberische Eigenschaften	643
--	-----

Mitarbeiter des 7. Bandes

- Prof. Dr. *H. Arnold*, ASTA-Werke AG — Chemische Fabrik, 4812 Brackwede, Bielefelder Straße 79—91
- Dr. *H. Baumann*, BASF-Farbenforschungslaboratorium, 6700 Ludwigshafen
- Dr. *D. Elad*, Daniel Sieff Research Institute, The Weizmann Institute of Science, Department of Chemistry, Rehovoth/Israel
- Prof. Dr. *E. Fischer*, Photochemical Laboratory, The Weizmann Institute of Science, Rehovoth/Israel
- Prof. Dr. *Ch. Grundmann*, Mellon Institute, 4400 Fifth Avenue, Pittsburgh 13, Pa. 15213/USA
- Dr. *H. R. Hensel*, BASF-Farbenforschungslaboratorium, 6700 Ludwigshafen
- Prof. Dr. *L. Horner*, II. Ordinariat des Organisch-Chemischen Institutes der Universität, 6500 Mainz, Johann-Joachim-Becher-Weg 18—20
- Dr. *H. Kessler*, Chemisches Institut der Universität, 7400 Tübingen, Wilhelmstraße 33
- Dr. *K. F. Lang*, i. Fa. Rütgers Werke AG, 6000 Frankfurt/Main 1, Mainzer Landstraße 195—217
- Dr. *H. Meier*, Staatliches Forschungsinstitut für Geochemie, 8600 Bamberg, Concordiastraße 28
- Prof. Dr. *E. Müller*, Chemisches Institut der Universität, 7400 Tübingen, Wilhelmstraße 33
- Dr. *J. Ottemann*, Mineralogisch-Petrographisches Institut der Universität, 6900 Heidelberg, Hauptstraße 47
- Dr. *M. Pape*, BASF-Hauptlabor, 6700 Ludwigshafen
- Dr. *R. Steinmetz*, CH-1723 Marly-le-Grand, Marly-Centre 4, No. 64
- Dr. *H. Wänke*, Max-Planck-Institut für Chemie, 6500 Mainz, Saarstraße 23
- Dr. *B. Zeeh*, Chemisches Institut der Universität, 7400 Tübingen, Wilhelmstraße 33

Neue Metallkomplexfarbstoffe, Struktur und färberische Eigenschaften

Dr. H. Baumann und Dr. H. R. Hensel

Badische Anilin- & Soda-Fabrik AG, Farbenforschungs-Laboratorium,
Ludwigshafen am Rhein

Inhaltsverzeichnis

1. Historische Entwicklung	643
2. Abgrenzung und Begriffsbestimmung	646
3. Metallkomplexe von Azofarbstoffen unter Beteiligung der Azobrücke	647
a) Monocyclische Komplexe	647
b) Bicyclische Komplexe	651
c) Stereochemie der 1:2-Komplexe	661
d) Komplexbildung unter konstitutioneller Veränderung des Farbstoffs	663
e) Komplexbildende Azomethinfarbstoffe	670
f) Komplexe unter koordinativer Mitbeteiligung eines Heteroatoms	672
4. Technologie der metallkomplexbildenden Azofarbstoffe	679
a) Technologie der 1:1-Chromkomplexe	679
b) Technologie der 1:2-Chrom- und Kobaltkomplexe	685
c) Technologie der Kupfer- und Nickelkomplexe	696
d) Metallkomplexe für spezielle Anwendungsgebiete	703
5. Tri- und polycyclische Komplexe von Azofarbstoffen	707
6. Komplexverbindungen, in denen zwei Azo- bzw. Azomethin- gruppen an der Komplexbildung beteiligt sind	714
a) Formazyilverbindungen	714
b) Azomethinanaloge der Formazyilverbindungen	720
7. Metallkomplexe von Hydroxyanthrachinonen und -naphthochinonen	727
8. Metallkomplexe von o-Hydroxynitroso-Verbindungen	736
9. Metallkomplexe von Azofarbstoffen ohne koordinative Mitbeteiligung der Azogruppe	739
10. Metallkomplexe von Triarylmethan- und Azinfarbstoffen	744
11. Tetracyclische Metallkomplexverbindungen	749
12. Literatur	761

1. Historische Entwicklung

Die Geschichte der Farbenchemie ist besonders reich an Beispielen wechselseitiger Anregung zwischen Industrie und Hochschule. Technologische und merkantile Anforderungen haben sich hier mit dem Erkenntnisdrang des Forschers zu einer glücklichen Synthese vereint. Zugleich er-

kennt man die geringfügige Bedeutung, die man – schon im Europa des 19. Jahrhunderts – nationalen Grenzen beimaß, wenn es darum ging, wissenschaftliche Erfahrungen zu sammeln und zu verwerten. Es war die Zeit, als sich besonders im Dreiländereck bei Basel ein reger Gedankenaustausch entfaltete. *R. Nietzki* von der Universität Basel, *E. Nölting*, Direktor der Chemieschule im elsässischen Mühlhausen, *L. Gattermann* aus Freiburg und *H. Rupe* hatten 1907 eine chemische Gesellschaft Basel–Freiburg–Mühlhausen gegründet¹, deren Kolloquien auch von anderen Universitäten des südwestdeutschen und schweizerischen Raumes sowie von den dort angesiedelten Industrierwerken häufig besucht wurden.

Im Jahr darauf publizierte *Alfred Werner* (1866–1919), der an der Universität Zürich lehrende Elsässer, seine Theorie der Beizenfarbstoffe (557), wonach

„die Eigenschaft chemischer Verbindungen, auf Beizen zu ziehen, von der Eigenschaft derselben, innere Metallkomplexe zu bilden, abhängt. Beizenziehende Farbstoffe sind hiernach konstitutionell dadurch charakterisiert, daß sich eine salzbildende und eine zur Erzeugung einer koordinativen Bindung mit dem Metallatom befähigte Gruppe in solcher Stellung befinden, daß ein inneres Metallkomplexsalz entstehen kann“.

A. Werner, der 1913 mit dem Nobelpreis ausgezeichnet wurde, hatte sich bereits seit 1891 mit der Koordinationslehre der Molekülkomplexe befaßt. Er verwertete die Erfahrungen, die 20 Jahre zuvor *Carl Liebermann* an der Technischen Hochschule Charlottenburg und sein Mitarbeiter *Stanislaus von Kostanecki*, später in Bern, in der Anthrachinonreihe gesammelt hatten (388, 401).

In der Praxis lassen sich die ersten Anfänge der Beizenfärbung bis ins Altertum zurückverfolgen. Die eigentlichen Chrombeizen wurden im 5. Jahrzehnt des vorigen Jahrhunderts eingeführt. Den Naturfarbstoffen folgten nach der Konstitutionsaufklärung des Alizarins (1868) durch *C. Graebe* und *C. Liebermann* die synthetischen Farbstoffe, zuerst in der Anthrachinon-, später auch in der Azoreihe. Mit dem Alizarinengelb, einem noch heute verwendeten Azofarbstoff aus *m*-Nitranilin und Salicylsäure, stellte *Rudolf Nietzki* in Basel 1887 den ersten Chrombeizenfarbstoff der Azoreihe vor. Im Jahre 1883 hatte *Otto Nikolaus Witt* in Berlin Nachchromierfarbstoffe auf Dioxynaphthalinbasis entwickelt (1, 57, 205, 224). Die ersten Azofarbstoffe aus diazotierten *o*-Aminophenolen (1893) sind in einer Patentschrift von *E. Erdmann* und *O. Borgmann* (Halle) beschrieben (174).

¹ Vgl. Biographie von *R. Nietzki*: Ber. dtsch. chem. Ges. A 52, 1 (1919).

Zwei weitere Jahrzehnte vergingen, bis man dazu übergang, fertige Metallkomplexfarbstoffe herzustellen und für die Färbung einzusetzen. René Bohn (1862–1922), auch er aus Mühlhausen im Elsaß stammend, Schüler von Victor Meyer und Karl Heumann in Zürich und seit 1884 im Dienste der Badischen Anilin- & Soda-Fabrik, hatte um die Jahrhundertwende den Grundstein für die Indanthren-Farbstoffe gelegt. Seine Erfahrungen aus einer ausgedehnten Praktikantenzeit in den heimatischen Färbereibetrieben trugen reiche Früchte. Die ersten Patente, die der BASF die Herstellung fertiger Metallkomplexfarbstoffe schützten und René Bohns Namen tragen, datieren aus dem Jahre 1912 (59). Es waren die Vorläufer der nach dem I. Weltkrieg erschienenen Wollfarbstoffe der Neolan- und Palatin-Echtreihe.

Die weitere Entwicklung, die in die jüngste Zeit hinüberleitet, ist mit dem Namen Paul Pfeiffer (1875–1951) verknüpft. Als Schüler von A. Werner war er bis 1916 an der Universität Zürich tätig. 1922 an die Universität Bonn berufen, gründete er dort eine neue Schule, aus der zahlreiche Arbeiten über Metallkomplexfarbstoffe hervorgingen. Sein 1933 in Liebigs Annalen erscheinender Beitrag über „tricyclische orthokondensierte Nebervalenzringe“ war richtungweisend für eine ganze Reihe technologisch interessanter Farbstoffe (447). Auf dem Gebiet der Dihydroxy-Azofarbstoffe untersuchte vor allem H. D. K. Drew, zusammen mit J. K. Landquist (147) und R. E. Fairbairn (146) am Queen Mary College der Universität London die Theorie der Metallkomplexfarbstoffe. Später war es dann Robert Wizinger-Aust, der am Institut für Farbenchemie der Universität Basel die Grundlagen über Formazyklkomplexe erarbeitete (559, 560).

Der Anstoß zu einer ganz neuen Entwicklung, der wohl erfolgreichsten auf dem Gebiet der Metallkomplexfarbstoffe, kam von ganz anderer Seite: Henri de Diesbach, 1880 in der französischen Schweiz geboren, Schüler von Einhorn in München, von 1920 an auf dem Lehrstuhl für anorganische Chemie an der Universität Fribourg, beobachtete zusammen mit E. von der Weid (1927) die Entstehung eines schwer löslichen tiefblauen Farbstoffes beim Erhitzen von o-Dibrombenzol mit Kupfer(I)-cyanid in Pyridin (86, 141). Es war die Geburtsstunde der Phthalocyanine, einer Klasse von Metallkomplexfarbstoffen, die heute mit ihren türkisblauen bis blaugrünen Nuancen in fast allen Sortimenten vertreten sind. Die Konstitutionsaufklärung gelang Reginald Patrick Linstead (1902 in London geboren) am Royal College of Science (402, 404). Auf einer Tagung der „British Association“ im Jahre 1933 stellte er die porphyrinähnliche Struktur der Phthalocyanine vor.

Damit war das Pendel des internationalen Erfahrungsaustausches in einem sehr wesentlichen Punkt dorthin zurückgeschwungen, wo 77 Jahre

zuvor *Sir William Henry Perkin* mit dem Mauvein den ersten synthetischen Farbstoff überhaupt entdeckt hatte.

2. Abgrenzung und Begriffsbestimmung²

Der Bogen, der das Wirkungsfeld der Metallkomplexverbindungen umfaßt, ist weit gespannt: Er reicht von der biologischen Funktion metallhaltiger Naturstoffe bis hin zu den großtechnischen Synthesen organischer Grundstoffe. Die Gebiete der Biochemie, der Katalyse und der Analytik werden in gleicher Weise berührt. Hämoglobin, Chlorophyll und manche Vitamine sind bekannte Beispiele aus dem biologischen Bereich. In der chemischen Technik gründen sich wichtige Synthesen auf die katalysierende Wirkung komplexer Metallverbindungen: Friedel-Crafts-Katalysatoren ermöglichen die Addition von Äthylen an Benzol, indem sie die olefinische Doppelbindung aktivieren. Es ist die Grundlage der technischen Styrolsynthese. Die Bedeutung des Acetylens als Grundstoff beruht auf der Additionsfähigkeit der Dreifachbindung, die durch Katalysatoren gesteuert wird. Zu der klassischen Methode der Hydratisierung zu Acetaldehyd kamen die Erfahrungen *Reppes* auf dem Gebiet der Druckreaktionen. Kupferacetylid katalysiert die Anlagerung von Formaldehyd zu Propargylalkohol bzw. Butindiol. Andererseits bewirken komplexe Nickelverbindungen eine cyclisierende Polymerisation des Acetylens zu Cyclooctatetraen. In der Chemie des Äthylens sind es die Koordinationskatalysatoren der Titanreihe, die eine stereospezifische Polymerisation einleiten. Auch manche Metallchelate organischer Komplexbildner üben katalytische Funktionen aus. Oft sind sie in unpolaren, organischen Medien gut löslich. Die Acetylacetonate gewisser Übergangsmetalle katalysieren die Polymerisation von Vinylverbindungen, insbesondere von Styrol und Butadien, zu weitgehend isotaktischen Polymeren (373).

In der Chemie der Wasserenthärtung sind Chelatbildner vom Typus der Äthylendiamintetraessigsäure (Trilon-Marken) unentbehrlich. Andere Chelatbildner vermögen gewisse Kationen spezifisch auszufällen. Neben Dimethylglyoxim (für Ni-Ionen) haben sich Kupferron (N-Nitrosophenylhydroxylamin, für Cu^{II}-Ionen), o-Phenanthrolin (für Fe^{II}-Ionen) und Aluminon (Aurintricarbonsäure, für Al-Ionen) in der analytischen Chemie eingeführt.

Man erkennt eine Vielfalt von Anwendungsmöglichkeiten. Das hier vorgestellte Gebiet der Metallkomplexfarbstoffe ist enger umgrenzt. Aus der

² Vgl. *Martell-Calvin*: Metallchelateverbindungen (414).
Ullmann, Bd. X (285).

großen Zahl natürlicher und synthetischer organischer Farbstoffe greift es jene heraus, die ein Metallatom komplex gebunden enthalten. Es handelt sich durchweg um Metallchelate, in denen das Metallatom mit zwei- und mehrzähligen Liganden einen oder mehrere Ringe bildet. Als Donatoratome fungieren Sauerstoff und Stickstoff.

Zur Natur der Bindung, ob Haupt- oder Nebenvalenz, sei auf die einschlägigen Monographien, besonders auf *A. E. Martell* und *M. Calvin* (414) sowie *H. Zollinger* (570), verwiesen. Eng damit zusammen hängt die Formelschreibweise. Zwar teilen wir die Auffassung von *Zollinger*, daß eine Strukturformel den Zustand beschreiben soll, in dem sich ein Molekül befindet. Dennoch halten wir die „genetische“ Schreibweise für anschaulicher. Wir unterscheiden also eine Bindung, die durch Austausch eines Wasserstoffatoms durch das Metallatom zustandegekommen ist (ausgezogener Strich = „Hauptvalenz“) von einer solchen, bei der sich freie Elektronenpaare der Donatoratome an der Bindung beteiligen (Pfeil = „Nebenvalenz“), mit dem Vorbehalt, daß die Bindungen im Endzustand gleichwertig sind.

Den Stoff gliedern wir danach, ob es sich um monocyclische, bi-, tri- oder tetracyclische Metallchelate handelt, ob bei Azofarbstoffen die Azobrücke beteiligt ist, oder ob die Chelatbindung zum Metallatom extern, d. h. meist ohne Einfluß auf das chromophore System, zustandekommt. Einen anschaulichen Überblick über die verschiedenen Liganden und die möglichen Gruppierungen findet man in einem Beitrag von *H. Pfitzner* (453).

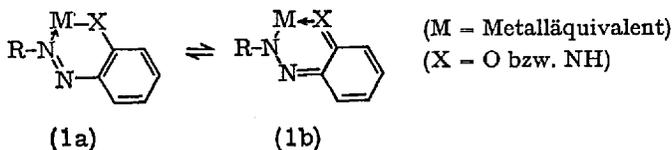
Vorangestellt sei das umfangreiche Gebiet der komplexbildenden Azofarbstoffe, das heute – neben den Phthalocyaninen – die größte technologische Bedeutung erlangt hat.

3. Metallkomplexe von Azofarbstoffen unter Beteiligung der Azobrücke³

a) Monocyclische Komplexe

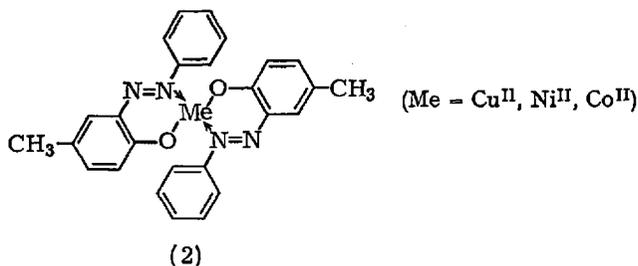
Azoverbindungen mit einer ortho-ständigen Hydroxyl- oder Aminoazo-Gruppierung sind elektrochemisch einwertige, koordinativ zweizählige Komplexbildner, in denen – je nach Betrachtung der tautomeren Formen (565) – eine Hydrazon- bzw. Hydroxylgruppe über eine Hauptvalenz und eine Azo- bzw. Carbonylgruppe über eine Nebenvalenz mit dem Metallion zu einem Chelat zusammentreten (67).

³ Vgl. *H. Zollinger* (570), S. 222 ff.; *K. Venkataraman* (548), S. 551 ff.; *Houben-Weyl* (497), Bd. X/3; *Ullmann*, Bd. IV (456 a).



Nach ultrarotspektroskopischen Untersuchungen von *o*-Hydroxyazobenzol und seinen Metallkomplexen (545) liegt bei der freien Hydroxyazoverbindung an Stelle der Hydroxyl-Bande eine Carbonyl-Bande mit Wasserstoffbrückenbindung vor (1610 cm^{-1}). Bei der Komplexbildung wird diese nach niedrigeren Frequenzen verschoben, und zwar proportional der Masse des Zentralatoms (Cu: 1540 , Ni: 1535 , Co: 1531 cm^{-1}). Auch die der Azogruppe zugeordnete Absorptionsbande (1418 cm^{-1}) verschiebt sich bei Eintritt eines Metallatoms in das *o*-Hydroxyazobenzol (Cu: 1400 , Ni: 1396 , Co: 1390 cm^{-1}). Die der chelatgebundenen Hydroxylgruppe entsprechende Doppelbande (1272 , 1283 cm^{-1}) verschwindet dagegen bei der Komplexbildung ganz.

Mit elektrochemisch zweiwertigen Metallen bilden die *o*-Monohydroxy-Azoverbindungen spiranartige 1:2-Komplexe. Geht man von sulfogruppenfreien Liganden wie z.B. 2-Hydroxy-5-methyl-azobenzol (2) aus, so sind diese wasserunlöslich (168).



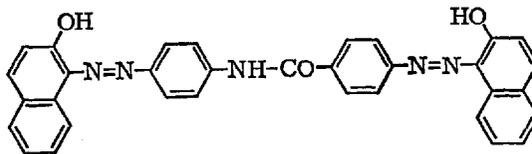
Als Neutralkomplexe lösen sie sich in aprotischen Lösungsmitteln, insbesondere in Halogenkohlenwasserstoffen (Chloroform: Cu-Komplex braun, Ni-Komplex grün, Co-Komplex blau). Dreiwertige Metalle bilden mit *o*-Hydroxy- bzw. *o*-Amino-Azoverbindungen im allgemeinen keine Komplexe. Eine Ausnahme macht das dreiwertige Kobalt, das neutrale 1:3-Komplexe ergibt. Eine derartige Co-Komplexverbindung mit 2-Hydroxy-5-methyl-azobenzol ist gelbbraun und hat ähnliche Eigenschaften wie die entsprechenden 1:2-Komplexe.

Als bifunktionelle komplexbildende Liganden kommen auch *o*-Monoamino-Azoverbindungen in Betracht. Sie zeigen ein ähnliches Verhalten wie die entsprechenden *o*-Hydroxy-Derivate.

In den oben beschriebenen 1:2-Metallkomplexen ist die Koordinationssphäre des Metallatoms abgesättigt, die Verbindungen sind somit ohne weitere Koordinationspartner (Wasser, Alkohole, Pyridin) existenzfähig. Anders verhalten sich dagegen die metallisierten *o*-Carboxy-Azoverbindungen: Azobenzol-*o*-carbonsäure zum Beispiel ergibt eine 1:2-Kupferverbindung, die 2 Mol. H₂O enthält (147). Das Wasser ist gegen Pyridin oder Anilin austauschbar. Die grüne Kupferverbindung mit 2 H₂O läßt sich zu einer gelben Verbindung dehydratisieren, nimmt jedoch an der Luft wieder Wasser auf. In der wasserhaltigen Verbindung scheint demnach lediglich ein Kupfersalz der Azobenzolcarbonsäure ohne koordinative Beteiligung der Azogruppe vorzuliegen.

Die Metallkomplexe von Azoverbindungen mit einer *o*-ständigen komplexbildenden Gruppe haben im allgemeinen keine technische Bedeutung erlangt, da sie gegenüber den Komplexen *o,o'*-disubstituierter Azofarbstoffe eine viel geringere Stabilität besitzen. Dies zeigt sich besonders bei Komplexen wasserlöslicher *o*-Hydroxy-Azoverbindungen, die Sulfonsäuregruppen enthalten. Die freien Sulfonsäuren dieser Farbstoffe bilden in erster Stufe nur Kupfersalze. Erst nach Neutralisation der Sulfonsäuregruppen entstehen die wasserlöslichen Koordinationsverbindungen vom 1:2-Typus. Sie sind jedoch nur im schwach alkalischen bis schwach sauren Bereich existenzfähig. Außerhalb dieses pH-Gebietes kommt es zur Aufspaltung in die Komponenten (147). Wie potentiometrische Messungen gezeigt haben, hängt die Stabilität der Komplexe weitgehend von den Substituenten im Farbstoffmolekül ab (368, 518).

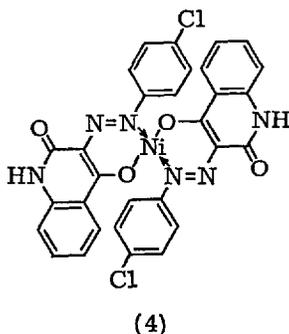
Bei wasserunlöslichen Komplexen von *o*-Hydroxy-Azoverbindungen ist wegen der geringeren Beanspruchung durch Säuren eine technische Verwertbarkeit als Solvent- oder Pigmentfarbstoffe eher gegeben. So hatte der Kupferkomplex des Azofarbstoffs *p*-Nitranilin → β -Naphthol als braunes Pigment zeitweise eine gewisse Bedeutung (513). Ähnliche Metallkomplexe, die Arylamino-, Carbonamid- oder Harnstoffgruppen enthalten, sind Gegenstand eines neueren Patents (193): Bei dem rotbraun-



(3)

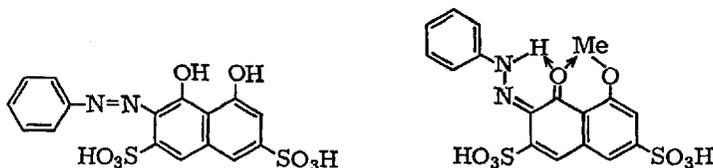
nen Kupferkomplex und dem tiefbraunen Nickelkomplex von (3) dürfte es sich um hochmolekulare Koordinationsverbindungen vom 1:2-Typus handeln.

Technische Bedeutung erlangte noch ein weiterer 1:2-Komplex einer *o*-Hydroxy-Azoverbindung: Der Ni-Komplex (4), ein grünstichig gelbes



Pigment, spielt sowohl in der Lackindustrie wie im Pigmentdruck eine hervorragende Rolle (154). Der Pigmentcharakter, d. h. die Unlöslichkeit in den üblichen organischen Solventien, ist bei diesem Farbstoff auf die Carbonamidgruppierung der Dihydroxychinolin-Ringe zurückzuführen. Durch ihre sterisch günstige Lage ermöglicht sie die Ausbildung eines hochmolekularen Assoziats im Kristallverband.

Einen Sonderfall bilden Azofarbstoffe mit Chromotropsäure als Kupplungskomponente: Sie enthalten zwei peri-ständige Hydroxylgruppen. Nach neueren Untersuchungen (571), die den Farbstoff Chromotrop 2R zum Gegenstand hatten, läßt die Beständigkeit des Chromkomplexes wie auch die mit der Chelatbildung verbundene bathochrome Farbtonveränderung auf eine Mitbeteiligung der Azogruppe schließen:



Der schon früher in Substanz hergestellte Chromkomplex (462) ist vom 1:1-Typ; auf der Faser dürfte jedoch der 1:2-Komplex entstehen.

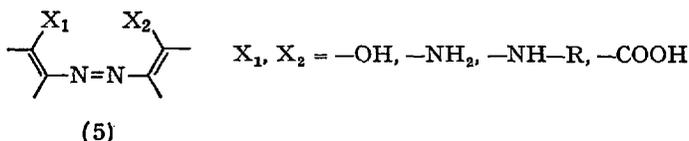
Durch Vorkomplexbildung mit Erdalkalien (besonders Ca^{++}) werden die Kupplungsenergie der Chromotropsäure und ihre Stabilität gegen oxydative Einflüsse erhöht (396). Dies erklärt auch die bessere Ausbeute, besonders bei zweifacher Kupplung.

Mono- und Disazofarbstoffe der Chromotropsäurereihe wurden in neuerer Zeit als Indikatoren für die titrimetrische Metallanalyse herangezogen, speziell für Zr^{2+} , Th^{2+} , Hf^{2+} , V^{2+} , VO_2^{2+} und dreiwertige seltene Erden

(94). Man geht von Farbstoffen aus, die auch auf der Diazoseite eine komplexbildende Gruppe enthalten. Bemerkenswert ist, daß hierfür $-\text{SbO}(\text{OH})_2$, $-\text{PO}(\text{OH})_2$ und $-\text{CH}_2-\text{N}(\text{CH}_2\text{COOH})_2$ als Chelatbildner in Azofarbstoffen verwendet werden.

b) Bicyclische Komplexe

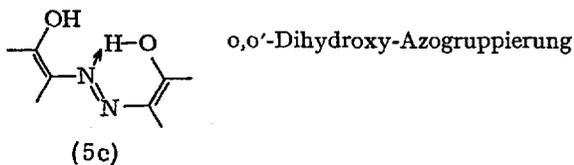
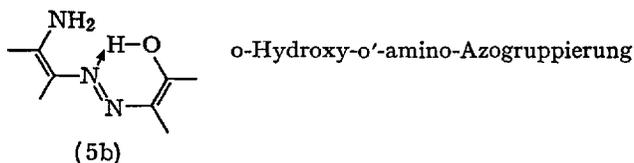
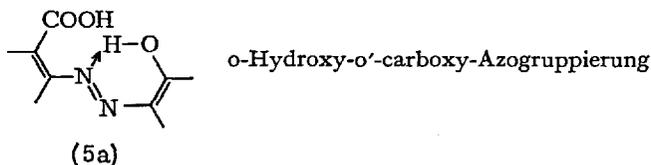
Azofarbstoffe, die in *o,o'*-Stellung beiderseits der Azogruppe je einen komplexbildenden Substituenten enthalten, sind die technologisch wich-



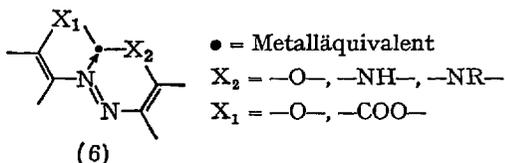
tigste Gruppe der komplexbildenden Farbstoffe. Ihre Bedeutung liegt in den außerordentlich wertvollen Eigenschaften dieser Produkte, wie auch in der Variationsbreite der ganzen Verbindungsklasse hinsichtlich der Farbstoffkombinationen und der Komplextypen.

Die Sonderstellung dieser Farbstoffgruppe findet ihren Niederschlag in einer Unzahl von Patentschriften. Daneben haben aber auch die reizvollen stereochemischen Probleme dieser Komplexe zu zahlreichen wissenschaftlichen Untersuchungen angeregt.

Mit den in Formel (5) angegebenen *o,o'*-Substituenten sind folgende Kombinationen (in der Azoform registriert (565)) besonders wichtig:



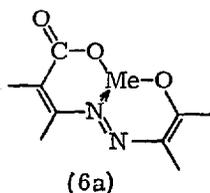
Tauscht man die Wasserstoffatome in diesen Substituenten gegen Metall-äquivalente aus, so gelangt man zu dem für diese Gruppe typischen o-kondensierten, bicyclischen Chelatsystem (6), in dem das Farbstoffanion



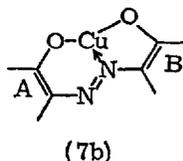
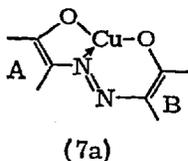
die Rolle eines elektrochemisch zweiwertigen, koordinativ dreizähligen Liganden einnimmt.

Die Komplexbildung ist mit einem erheblichen bathochromen Effekt verbunden. Dieser ist abhängig von der Art des eintretenden Metallatoms, von den im Farbstoffmolekül enthaltenen Substituenten und deren Stellung (565, 566). Vom Metall wie auch von der durch die Substituenten beeinflussten Basizität des komplexbildenden Farbstoffanions hängt ferner die Komplexstabilität ab (517–519, 558a).

Aus der o-Hydroxy-o'-carboxy-Azogruppierung entsteht somit ein System mit zwei o-kondensierten Sechsringen (6a), in dem die Bindung zwischen dem Metallatom und einem Stickstoffatom der Azogruppe räumlich festgelegt ist. Bei den Komplexen von o,o'-Dihydroxy- bzw.



o-Hydroxy-o-amino-Azoverbindungen, die formal je einen Fünf- und einen Sechsring enthalten, ist dagegen wegen der Unsymmetrie der Farbstoffe – die aus Gründen der Synthese praktisch immer gegeben ist – die Ausbildung zweier verschiedener Komplexstrukturen (7a, b) möglich. Nimmt man an, daß eine definierte Zuordnung der Bindung zwi-



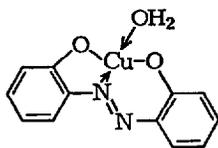
schen dem Metall und einem Stickstoffatom der Azogruppe besteht, so sollte diese – je nach der Acidität der komplexbildenden Substituenten

und den sterischen Verhältnissen – von Fall zu Fall verschieden sein. Bisher hat man aber immer nur eine Form aufgefunden. Das Problem ist vorerst noch ungelöst. Zu erwägen ist auch noch eine Bindungsanordnung der ganzen Azogruppe über deren π -Elektronensystem zum Metall.

Komplexe zweiwertiger Metalle

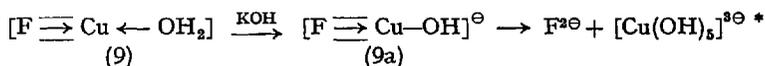
Zweiwertige Metalle der Koordinationszahl 4 treten mit *o,o'*-Dihydroxy-Azofarbstoffen, den wichtigsten Repräsentanten der *o,o'*-disubstituierten Azoverbindungen, im äquimolaren Verhältnis zu elektrochemisch neutralen 1:1-Komplexen zusammen. Dabei wird die Koordinationssphäre um das Metallatom durch Anlagerung eines Moleküls mit frei verfügbaren Elektronenpaaren aufgefüllt. Die Liganden werden meist dem Reaktionsgemisch entnommen: Wasser, Alkohole, Ammoniak oder Amine (Pyridin, Äthanolamine), die vielfach zur Förderung der Komplexbildung zugesetzt werden.

o,o'-Dihydroxy-azobenzol bildet zum Beispiel den 1:1-Kupferkomplex (8), in dem das koordinativ gebundene H_2O -Molekül beim Umlösen aus



(8)

Pyridin oder Chinolin durch 1 Mol dieser Basen ersetzt wird (Lösungsfarbe in Pyridin: purpur). Bei der Einwirkung starker Basen entsteht aus dem Aquokomplex (9) unter Abspaltung eines Protons der anioni-



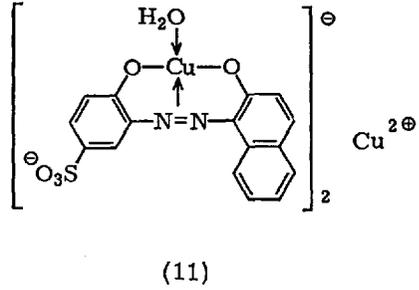
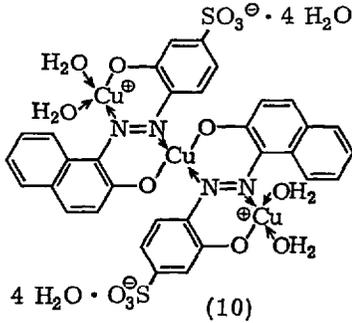
sche Hydroxykomplex (9a). Mit noch mehr Alkali kommt es schließlich zur Aufspaltung des Komplexes (369).

Die gleichen stöchiometrischen Verhältnisse findet man bei den Kupferkomplexen wasserlöslicher *o,o'*-Dihydroxy-Azofarbstoffe, die Sulfonsäuregruppen enthalten.

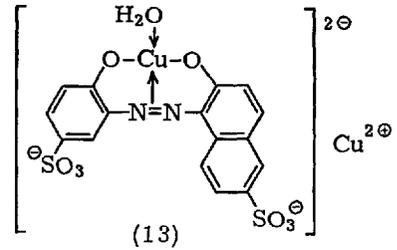
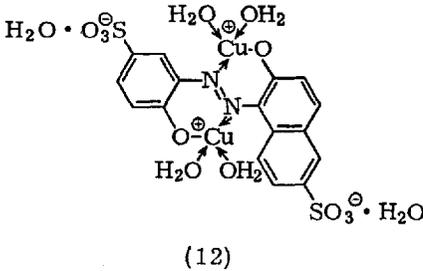
Aus dem Farbstoff 2-Aminophenol-4-sulfonsäure \rightarrow 2-Naphthol erhielten *Beech* und *Drew* (76) einen Kupferkomplex der Zusammensetzung

* FH_2 = *o,o'*-Dihydroxy-Azofarbstoff

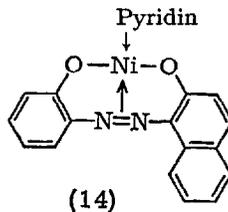
3 Cu : 2 F : 12 H₂O. Sie schlossen daraus auf eine Chelatstruktur mit zweifacher koordinativer Bindung der Azogruppe an zwei verschiedene



Kupferatome (10). Ganz entsprechend formulierten sie den Komplex (12), der zwei Sulfonsäuregruppen enthält, nachdem sie das stöchiometrische Verhältnis 2 Cu : 1 F : 6 H₂O ermittelt hatten. Zwangloser wären diese Verbindungen indessen als Kupfer(II)-Salze der 1:1-Kupferkomplexe wie in (11) und (13) zu formulieren.

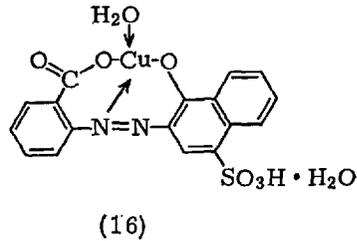
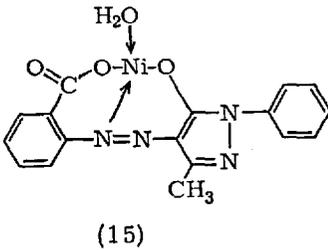


Ebenso wie in der Reihe der Monohydroxy-Azoverbindungen ist auch bei den an der Azogruppe zweifach substituierten Farbstoffen das Nickel als zweiwertiges Metall dem Kupfer in der Komplexbildung äquivalent: Es bildet 1:1-Komplexe, die noch ein Molekül eines weiteren, einzähligen Liganden zur Auffüllung der vierten Koordinationsstelle enthalten (14). Das Nickel betätigt somit in diesem Komplextyp nicht seine maximale Koordinationszahl 6.

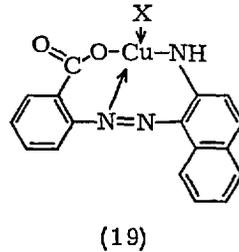
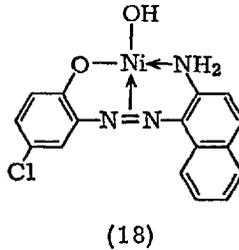
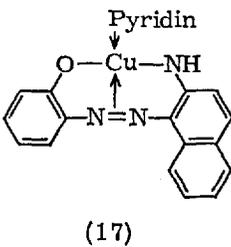


Verbindungen, die an der Azogruppe eine *o*-Hydroxy-*o'*-amino- bzw. eine *o*-Hydroxy-*o'*-carboxygruppe tragen, verhalten sich als Komplexbildner gegenüber Kupfer(II)- und Nickel(II)-Salzen genauso wie die oben beschriebenen *o,o'*-Dihydroxy-Azofarbstoffe.

Beispielsweise bildet der Farbstoff Anthranilsäure → 1-Phenyl-3-methylpyrazolon-(5) einen 1:1-Nickelkomplex (15) (96). Von den Farbstoffen Anthranilsäure → 1-Naphthol-4-sulfonsäure sowie *o*-Aminophenol → 2-Naphthylamin kennt man die 1:1-Kupferkomplexe (16) und (17) (76).



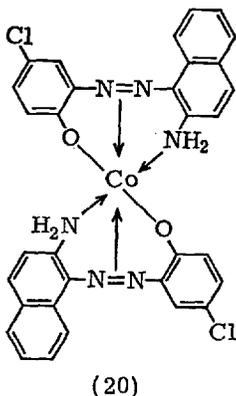
Nach neueren Untersuchungen soll die *o,o'*-Hydroxyamino-Azogruppe



als elektrochemisch einwertiger Ligand in den Nickelkomplex (18) eintreten (96). Dagegen nimmt man auf Grund von konduktometrischen Titrationsen (370) an, daß Farbstoffe mit einer *o,o'*-Carboxyamino-Gruppierung unter Abspaltung von zwei Protonen Kupferkomplexe vom Typus (19) ausbilden. Bei solchen Messungen bleibt jedoch offen, ob das zweite Proton aus der komplexbildenden Aminogruppe oder aus einem Liganden X stammt. Man muß also für die Komplexe (18) und (19) auch die Strukturen $\text{HF} \rightleftharpoons \text{M}-\text{L}$ bzw. $\text{F} \rightleftharpoons \text{M} \leftarrow \text{LH}$ (L = OH, FH = einwertiges Farbstoffanion) in Erwägung ziehen.

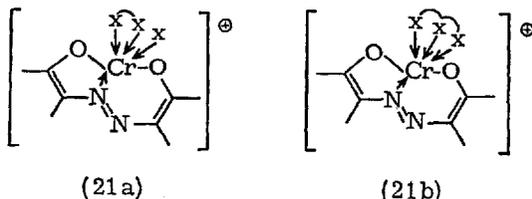
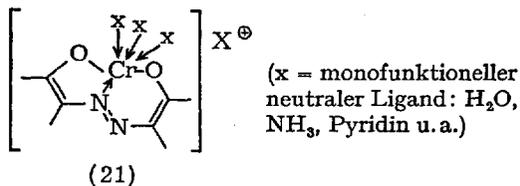
Für den Typus (15) und (18) sind auch Komplexverbindungen mit zweiwertigem Kobalt beschrieben worden (96). Dies ist bemerkenswert, da *o,o'*-disubstituierte Azoverbindungen im allgemeinen Kobalt(III)-Komplexe bilden. Der Kobalt(II)-Komplex des Pyrazolonfarbstoffs (15)

hat die gleiche Zusammensetzung wie die Verbindung (8) ($F \rightleftharpoons Co^{II} \leftarrow OH_2$), während der Naphthylamin-Farbstoff – als einwertiger Ligand wie in (18) formuliert – einen 1:2-Neutralkomplex (20) bildet.



Komplexe mit dreiwertigen Metallen

Ebenso wie mit zweiwertigen Metallionen können die o,o-Dihydroxy-Azofarbstoffe auch mit Salzen dreiwertiger Metalle 1:1-Komplexe bilden. Im Gegensatz zu jenen, die Neutralkomplexe darstellen, entstehen hier, z.B. mit Chrom(III)-Verbindungen, kationische Komplexe (21).



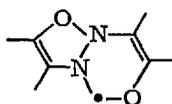
Da die dreiwertigen Metalle in diesen Komplexverbindungen ihre maximale Koordinationszahl 6 betätigen, lagern sich beim 1:1-Komplex in die Koordinationssphäre des Metalls noch drei weitere einzählige Liganden – meist Wassermoleküle aus dem Reaktionsmedium – ein. An Stelle von Wasser treten – von vorne herein oder nachträglich – bisweilen

auch andere Reaktionspartner als Liganden ein. Diese können auch bi- oder trifunktionell (21 a, b) sein. Sind sie anionisch, so wird dadurch der Ladungszustand des Komplexes geändert.

Für die o,o'-Substitution gilt das im vorigen Kapitel bereits Gesagte. Es kommen vor allem Farbstoffe mit o,o'-Dihydroxy- sowie o,o'-Hydroxycarboxy- und o,o'-Hydroxyamino-Azogruppierungen in Betracht. Als dreiwertiges Metall hat das Chrom vor dem Kobalt und Eisen den Vorzug. Grundlegende Untersuchungen über die Chrom(III)-Komplexe o,o'-disubstituierter Azofarbstoffe haben *Drew* und *Fairbairn* (146) bereits zu einer Zeit ausgeführt, als schon zahlreiche Patente auf diesem Gebiet erteilt waren, ohne daß man genaue Einzelheiten über Zusammensetzung und Struktur dieser Verbindungen kannte.

Bereits 1924 hatte *G. T. Morgan* die Komplexbildung einiger o,o'-Dihydroxy-Azoverbindungen untersucht. Seine Ergebnisse (428), wonach sich jeweils drei Farbstoffmoleküle mit einem Metallatom (Co^{III}, Cr^{III}) verbinden, dürften aber auf den von ihm gewählten speziellen Reaktionsbedingungen beruhen. Sie konnten in späteren Arbeiten nicht bestätigt werden.

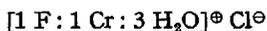
Aus der Existenz von 1:3-Komplexen folgerte *Morgan* weiter, daß an der Komplexbildung neben der Azogruppe nur eine Hydroxylgruppe beteiligt sei. Da aber Mono-o-hydroxy-Azoverbindungen bekanntlich keine Chrom(III)-Komplexe bilden, nahm er an, daß die o,o'-Dihydroxy-Azofarbstoffe in diesen Komplexen in einer tautomeren Form (22) vorliegen.



(22)

(• = Metalläquivalent)

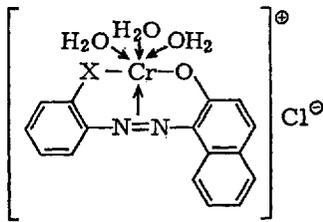
Zu anderen Ergebnissen gelangten *Drew* und *Fairbairn* (146), als sie o,o'-disubstituierte Azofarbstoffe mit Chrom(III)-chlorid ohne Abpufferung der bei Komplexbildung freiwerdenden Mineralsäure umsetzten. Sie erhielten 1:1-Komplexe der Struktur



(23 a, b)

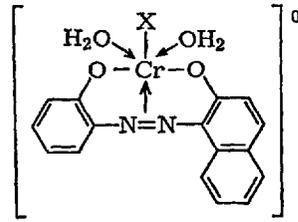
in denen das Chrom kovalent, das Chlor ionogen an den Farbstoff gebunden ist.

Für eine derartige salzartige Struktur spricht die Wasserlöslichkeit der Komplexe. Bei längerem Erwärmen werden sie aber unlöslich. Das komplexgebundene Wasser wird irreversibel abgespalten, wobei das Chloratom an Stelle eines H₂O-Moleküls in die Koordinationssphäre des Chroms eintritt (23b → 24a). Beim trockenen Erhitzen von (24a) wird neben H₂O auch HCl abgespalten. Es bilden sich nebeneinander die Neu-



(23a) (X = -COO-)

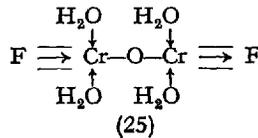
(23b) (X = -O-)



(24a) (X = Cl)

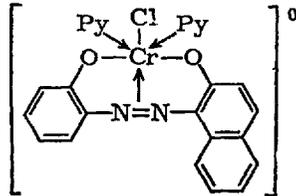
(24b) (X = OH)

tralkomplexe 24a und 24b sowie eine Verbindung $(F \cdot Cr)_2 \cdot 2,5 H_2O$, die man auch als Zweikernkomplex (25) auffassen kann.



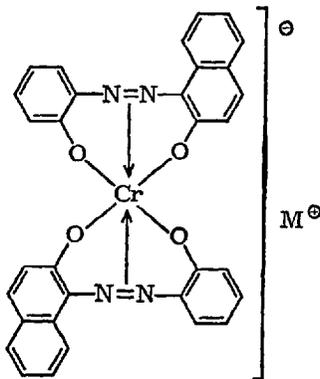
(25)

Im Komplex (24a) läßt sich das koordinativ gebundene Wasser auch durch Pyridin ersetzen (26).



(26)

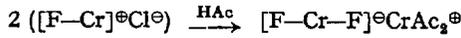
Neben dem kationischen 1:1-Chrom(III)-Komplex (23b) erhielten *Drew* und *Fairbairn* auch eine Verbindung vom 1:2-Typus (27a), in der ein Metallatom an zwei Farbstoffmoleküle gebunden ist.



(27)

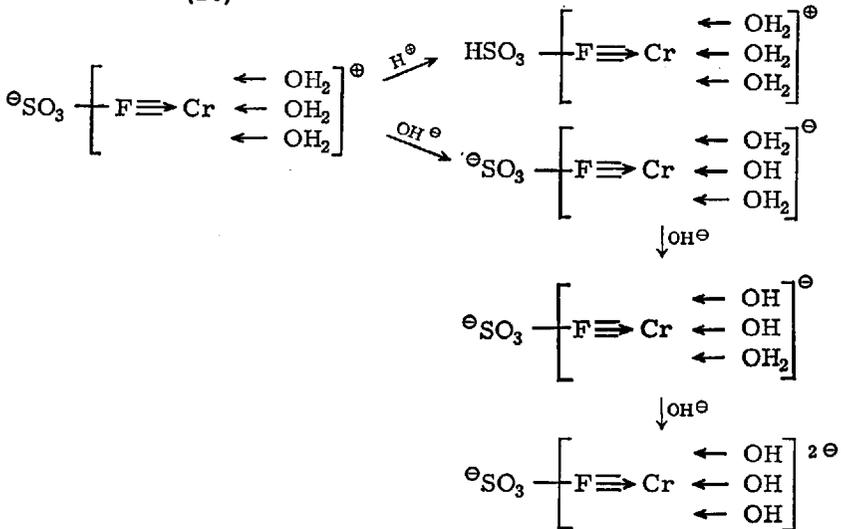
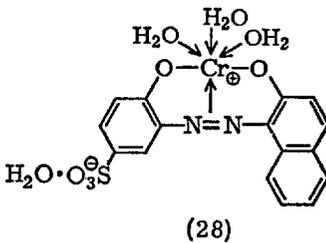
- a) M = H
- b) M = Na, K, NH₄
- c) M = H-Pyridin
- d) M = Cr(OOC-CH₃)₂

Diese Komplexsäure bildet Alkalisalze (27b) und ein Pyridiniumsalz (27c). Führt man die Metallisierung in Eisessig aus, so entsteht ein Chrom(III)-Salz des Komplexes (27d). Dasselbe ist der Fall, wenn man den 1:1-Komplex (24a) längere Zeit in Eisessig erhitzt:

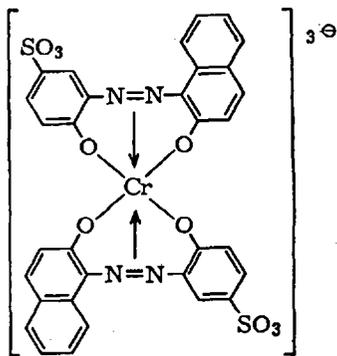


Mit dieser Bildungsweise eines 1:2-Komplexes bestätigt sich die oben angedeutete Möglichkeit, daß in einem 1:1-Chromkomplex die restlichen drei Koordinationsstellen durch einen trifunktionellen Liganden aufgefüllt werden können.

o,o'-Disubstituierte Azoverbindungen mit wasserlöslich machenden Sulfonsäuregruppen (28) zeigen das gleiche komplexchemische Verhalten wie die oben beschriebenen Komplexe (24). Hinzu kommt jedoch eine Wechselwirkung zwischen der anionischen Sulfogruppe und dem kationischen Komplex. Je nach pH-Wert können somit Komplexverbindungen mit verschiedenem Ladungszustand vorliegen (131):

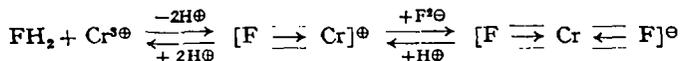


Auch bei den sulfogruppenhaltigen Azofarbstoffen kann neben dem 1:1-Chromkomplex (28) bis zu einem gewissen Grad ein 1:2-Komplex (29) entstehen. Als dreibasige Säure mit hoher Wasserlöslichkeit läßt sich dieser von dem 1:1-Komplex gut trennen.

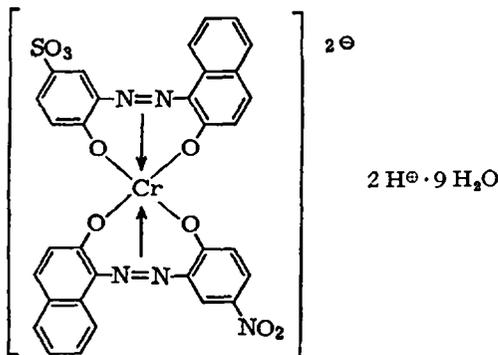


(29)

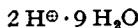
Entsprechend dem Reaktionsgleichgewicht



bildet sich der 1:2-Komplex als Hauptprodukt, wenn man Chrom(III)-Salz und Farbstoff im Molverhältnis 1:2 einsetzt und die bei der Komplexbildung entstehenden Protonen abfängt. Ausschließlich entsteht er dann, wenn man den 1:1-Chromkomplex mit einem weiteren Farbstoffmolekül umsetzt. Dieses angelagerte Farbstoffmolekül kann auch von dem des 1:1-Komplexes verschieden sein. Man erhält dann unsymmetrische 1:2-Komplexe vom Typus (30).



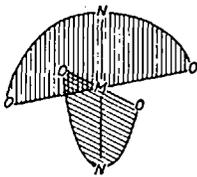
(30)



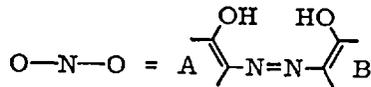
Die Untersuchungen von *Drew* und *Fairbairn* waren grundlegend für die Chemie der technisch so überaus wichtigen Chromkomplexverbindungen der Azofarbstoffe. Die Allgemeingültigkeit ihrer seit 1939 dargelegten Vorstellungen über die Zusammensetzung dieser Komplexe konnte in der Folgezeit nur bestätigt werden. Zum gleichen Ergebnis führten auch spätere Arbeiten über die Stereochemie der Komplexe, über Komplexbildungsgeschwindigkeiten und -gleichgewichte.

c) Stereochemie der 1:2-Komplexe

Für die 1:2-Komplexe o,o-disubstituierter Azoverbindungen mit dreiwertigem Chrom oder Kobalt ist eine oktaedrische Anordnung der chelatbildenden Gruppen um das zentrale Metallatom wahrscheinlich. Die Auffassung, daß in dieser sogenannten *Drew-Pfitzner-Struktur* (492) die beiden Farbstoffmoleküle zwei zueinander rechtwinklige Ebenen (31) einnehmen, wurde neuerdings an zwei Beispielen von 1:2-Cr-Komplexen durch Röntgenstrukturanalyse bestätigt (289).



M = Co oder Cr

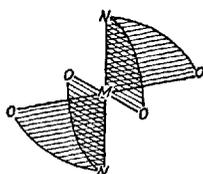


(31)

Da A und B in der Regel verschieden sind und das Zentralatom zugleich einem Fünf- und einem Sechsring angehört, erwartete man die Existenz zweier spiegelbildisomerer, optisch aktiver Formen. 1941 führten *P. Pfeiffer* und *S. Saure* (450) den Nachweis an einer Azo- und einer Azomethinverbindung: Sie konnten die Salze der Komplexsäuren mit optisch aktiven Basen durch fraktionierte Kristallisation isolieren.

1956 gelang *Bentley* und *Elder* (78) die Aufspaltung eines einheitlichen 1:2-Chromkomplexes in zwei Fraktionen durch Chromatographie an Cellulosepulver, und in neuerer Zeit fanden *Jarkovsky* und *Allan* (364), daß sich 1:2-Chromkomplexe papierchromatographisch in die Spiegelbildisomeren trennen lassen, wenn von der Struktur des Farbstoffs her günstige Voraussetzungen für eine unterschiedliche Adsorption am Substrat gegeben sind (Naphthalin-azo-naphthalin-Farbstoffe mit Aminogruppen sind besonders geeignet).

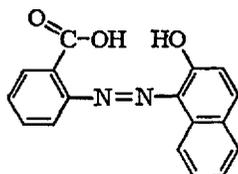
P. Pfeiffer (450) hat die Struktur der 1:2-Komplexe anders interpretiert. Im Gegensatz zur *Drew-Pfitzner-Struktur* mit planaren Farbstoffliganden nahm er eine Faltung der Moleküle am koordinativ wirksamen



(32)

Azo-Stickstoffatom an (32). Es gibt jeweils fünf Möglichkeiten der Ligandenanordnung. Die *N-trans*-Struktur, bei der die beiden Farbstoffmoleküle in zwei zueinander parallelen Ebenen liegen, bezeichnet man heute als Sandwich-Struktur (492).

Diese Auffassung wurde erneut aktuell, als es G. Schetty (1961) gelang, bei der Chromierung des Farbstoffs Anthranilsäure \rightarrow β -Naphthol (33) vier in Farbton und Spektrum verschiedene 1:2-Chromkomplexe nachzuweisen und chromatographisch zu trennen. In Lösung geht jeder isolierte Komplex sehr leicht wieder in ein Gemisch der vier Isomeren über. Die Spektren der vier Isomeren unterscheiden sich deutlich. Als gemeinsames Merkmal haben sie jedoch einen komplizierteren Aufbau als die sinusförmigen Spektren der 1:2-Komplexe von *o,o'*-Dihydroxy-Azofarbstoffen. Die gleichen Verhältnisse findet man bei den im Benz- oder Naphthalinkern substituierten Derivaten des Farbstoffes (33), wobei



(33)

zwischen den Chrom- und Kobaltkomplexen kein grundsätzlicher Unterschied besteht. Vom Farbstoff Anthranilsäure \rightarrow β -Naphthylamin wurden zwei isomere Kobaltkomplexe isoliert (485), und auch von den 1:2-Chromkomplexen von *o*-Carboxy-*o'*-hydroxyazomethin-Farbstoffen wurden drei isomere Komplexe gefaßt (482).

Allen diesen Beispielen liegen Diaryl-Azofarbstoffe zugrunde, die – bedingt durch die Natur der *ortho*-Substituenten – im Komplex zwei orthokondensierte Sechsringe bilden. Bei den *o,o'*-Dihydroxy-Azofarbstoffen mit orthokondensiertem Fünf- und Sechsringsystem entsteht dagegen jeweils nur ein Komplex (483).

Diese Befunde lassen sich zwanglos deuten, wenn man davon ausgeht, daß gegenüber der *Drew-Pfitzner*-Struktur der 5/6-Ringkomplexe mit

ihren zueinander senkrecht stehenden planaren Farbstoffliganden die Farbstoffmoleküle bei den 6/6-Ringsystemen im Sinne der von *Pfeiffer* diskutierten Sandwichstrukturen abgewinkelt sind.

Geometrische Betrachtungen über Valenzwinkel und Bindungsabstände haben gezeigt, daß diese *Pfeiffer-Schetty*-Komplexe mit gewinkelten Molekülen bei 6/6-Ringsystemen zwangsläufig entstehen, um eine Deformation der Valenzwinkel zu vermeiden (486).

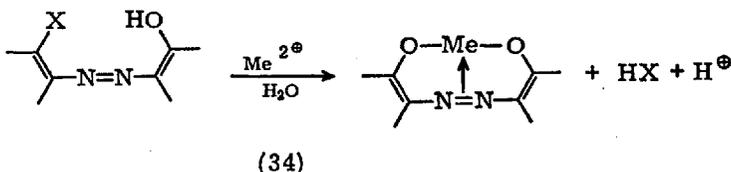
Eine weitere Bestätigung für die Sandwichstruktur der *Pfeiffer-Schetty*-Komplexe ergibt sich daraus, daß auch bei anderen 6/6-Ringsystemen Komplexisomere gefunden wurden, nämlich dann, wenn die Farbstoffe neben einer ortho-ständigen OH-Gruppe eine o'-ständige $-\text{SO}_2-\text{NH}-\text{CO}-\text{C}_6\text{H}_5-$ oder $-\text{CO}-\text{NH}-\text{SO}_2-\text{C}_6\text{H}_5-$ Gruppe enthalten (484).

Aus der Überlappung der Farbstoffe in den Sandwich-Komplexen erklärt sich auch die Aufspaltung der Maxima der Absorptionsspektren durch Schwingungs-Kopplung (488, 490).

Nach *Schetty* (487) liegt bei den 6/6-Ringkomplexen von Arylazopyrazolon-Farbstoffen ein Übergangstypus vor, in dem – je nach Art der Substituenten im Farbstoffmolekül – sowohl der *Drew-Pfitzner*- als auch der *Pfeiffer-Schetty*-Typus auftreten kann (487). *Ortho*-Substituenten an der Azo- oder Carboxylgruppe zwingen dem Komplex eine Sandwichstruktur auf.

d) Komplexbildung unter konstitutioneller Veränderung des Farbstoffs

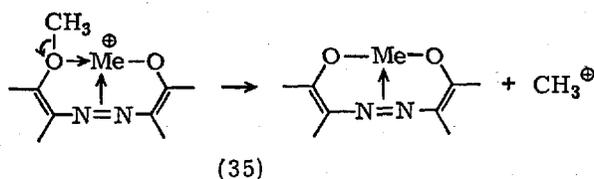
Außer der „direkten“ Metallisierung von Farbstoffen, die beiderseits der Azogruppe bereits komplexbildende Substituenten ($-\text{OH}$, $-\text{COOH}$, $-\text{NH}_2$, $-\text{NHR}$ [R = Alkyl, Aryl]) enthalten, gibt es auch einen indirekten Weg: Gewisse Substituenten in o-Stellung der ursprünglichen Diazoniumgruppe lassen sich unter den Bedingungen der Metallisierung gegen eine komplexbildende Gruppe (meist $-\text{OH}$) austauschen (34). Gefördert



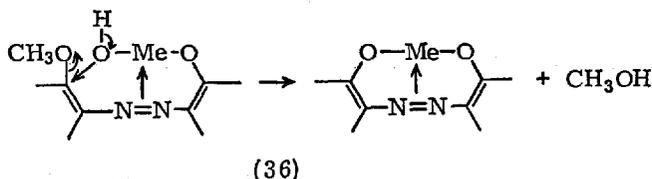
wird diese Reaktion einmal durch die Komplexbildungstendenz, zum andern durch die Aktivierung des Substituenten X als anionische Abgangsgruppe von seiten der benachbarten Azogruppe.

Der Vorteil dieser indirekten Metallisierung liegt besonders darin, daß man nicht auf die langsam kuppelnden und wegen ihrer Oxydationsempfindlichkeit oft schwierig zu handhabenden *o*-Aminophenole als Diazotierungskomponenten angewiesen ist. Darüber hinaus bieten sich neue Farbstoffkombinationen an.

Bei der entalkylierenden Metallisierung ($X = O\text{-Alkyl}$) kann man zur Komplexbildung sowohl zweiwertige wie auch dreiwertige Metalle heranziehen (312, 330, 349). Der Mechanismus ist nicht eindeutig geklärt: Die komplexbildende OH-Gruppe kann möglicherweise durch eine metall-

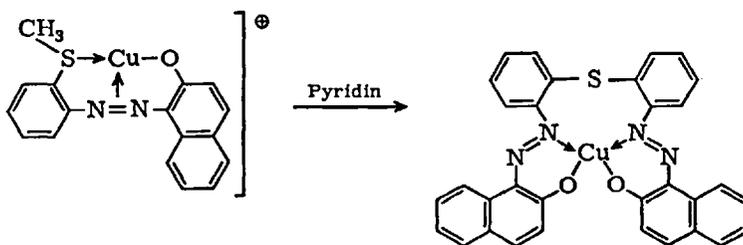


katalysierte Spaltung der Ätherbindung entstehen (35), oder die Alkoxygruppe wird als solche nucleophil ausgetauscht (36).



Für die *entmethylierende Kupferung* liegen Untersuchungen vor, wonach *o*-Hydroxy-*o'*-alkoxy-Azoverbindungen unter koordinativer Mitbeteiligung der Alkoxygruppe zunächst 1:1-Kupferkomplexe bilden (432). Diese gehen unter der Einwirkung von Basen in die von Mono-*o*-hydroxy-Azoverbindungen her bekannten 1:2-Komplexe über. Läßt man die Basen (Ammoniak, Pyridin, Hydroxyalkylamine) in der Hitze einwirken, so werden die 1:1-Kupferkomplexe in die Komplexe der entsprechenden *o,o'*-Dihydroxy-Azoverbindungen umgewandelt (107).

Hinsichtlich der Komplexbildung analog verhält sich eine zur Azogruppe orthoständige Thioäthergruppe. Unter koordinativer Mitbeteiligung der SCH_3 -Gruppe entstehen 1:1-Kupferkomplexe, die mit organischen Basen (Pyridin) in 1:2-Komplexe umgewandelt werden. Erhitzt man die Kupferkomplexe in Pyridin, so bilden sich – zum Unterschied von den Alkoxyderivaten – nicht die Kupferkomplexe der *o*-Hydroxy-*o'*-thio-Azoverbindungen. Entweder bleiben die 1:1-Kupferkomplexe unverändert (521), oder sie gehen in Disazofarbstoffe mit Diphenylsulfidbindung (37) über (433).



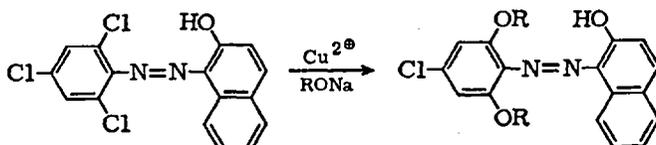
(37)

Die Bildung von 1:1-Chromkomplexen unter Entalkylierung verläuft im stark sauren pH-Bereich. Wasserlösliche *o*-Methoxy-*o'*-hydroxy-Azofarbstoffe mit Sulfonsäuregruppen behandelt man am besten in wäßriger Lösung mit Chrom(III)-sulfat oder -formiat bei einer Temperatur von 120–130 °C und höher im Druckgefäß (330, 336). Sulfogruppenfreie Farbstoffe chromiert man in organischen Lösungsmitteln, bevorzugt in Glykolen (334).

1:2-Komplexe erhält man aus *o*-Alkoxy-*o'*-hydroxy-Azofarbstoffen durch Metallisierung unter neutralen bis alkalischen Bedingungen. Zum Beispiel gelingt die entmethylierende Chromierung zum 1:2-Chromkomplex durch Erhitzen des Farbstoffs mit Alkalidichromat in einem reduzierend wirkenden organischen Lösungsmittel (Glykol). Als chromierendes Agens wird eine in statu nascendi besonders wirksame Chrom(III)-Verbindung angenommen (51). Auch 1:2-Kobaltkomplexe können in Gegenwart von Basen unter Entalkylierung erhalten werden (52). Unter geeigneten Bedingungen lassen sich auch sulfogruppenfreie Farbstoffe in wäßriger Suspension kobaltieren (17).

Die *Metallisierung unter Abspaltung eines zur Azogruppe o*-ständigen *Halogenatoms* verläuft unter Einwirkung von Basen in Gegenwart von komplexbildenden Metallverbindungen. In Betracht kommen Alkalichromite (329), besonders aber Kupfer(II)-Salze (319, 322). Dabei lassen sich nicht nur Hydroxylgruppen, sondern auch andere nucleophile Substituenten, wie Amino- oder Sulfogruppen, in das Farbstoffmolekül einführen (318).

Untersuchungen über den Halogenaustausch gegen Alkoxy- oder Aryloxygruppen haben gezeigt, daß sich schon der 1:2-Kupferkomplex der



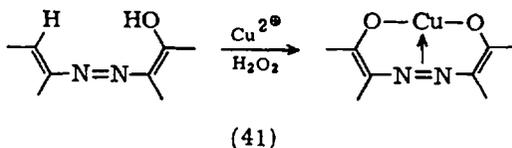
(38)

halogenhaltigen Ausgangsverbindung quantitativ umsetzt (71). Die Bildung des 1:1-Kupferkomplexes ist somit keine notwendige Voraussetzung. Auch zwei orthoständige Halogenatome auf einer Seite der Azogruppe werden substituiert (38), und zwar mit größerer Geschwindigkeit als bei der entsprechenden *o*-Monochlor-Azoverbindung (529). *p*-Ständiges Halogen wird nicht ausgetauscht, dagegen gelingt die Substitution von *peri*-ständigen Halogenatomen (39) (530)⁴. Behandelt man *o*-Chlor-

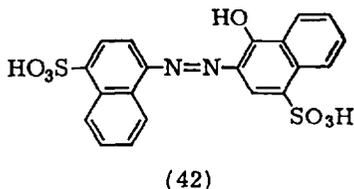


o'-hydroxy-Azoverbindungen mit Cu(I)-salzen bzw. Cu-Metall, so entstehen unter reduktiver Verknüpfung Diaryl-2.2'-disazo-Verbindungen (40) (317).

Durch *oxydative Kupferung* läßt sich schließlich auch ein Wasserstoffatom in *o*-Stellung zur Azogruppe in die Hydroxylgruppe umwandeln (53) (41). Dieses Verfahren resultierte aus der Beobachtung, daß in die



Farbstoffe Chromotrop FB (42) und Chromotrop F4B (wie 42, aber mit 1-Naphthol-5-sulfonsäure als Kupplungskomponente) bei der Einwirkung von Kaliumdichromat auf der Wolle, also unter den Bedingungen



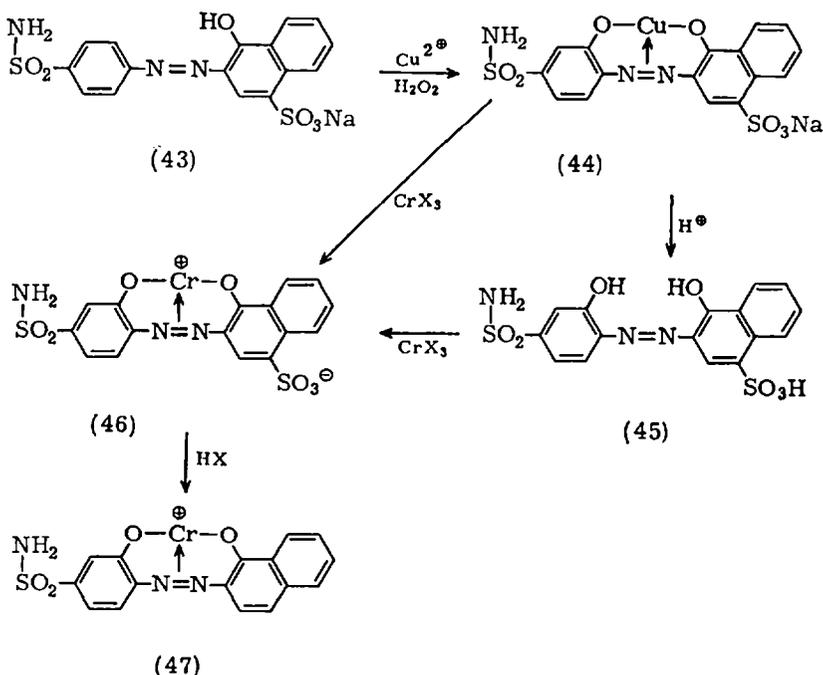
der Chromierfärbung, eine Hydroxylgruppe eintritt (462). Diese Hydroxylierung unter gleichzeitiger Chromierung verläuft freilich nur auf dem Wollsubstrat befriedigend, *in vitro* sind die Ausbeuten sehr schlecht (230). Überhaupt ist diese Methode auf die genannten Farbstoffe und wenige andere Azoverbindungen beschränkt.

⁴ Vgl. die zusammenfassende Darstellung von B. I. Stepanov (528).

Dagegen ist die oxydative Kupferung allgemein anwendbar, soweit nicht durch sterische Hinderung oder Komplexbildung anderer Art die Reaktion unterbunden wird bzw. in anderer Richtung verläuft (454). Das Verfahren hat vor allem für wasserlösliche Farbstoffe, sowohl der Mono- wie auch Dis- und Polyazoreihe, technische Bedeutung gewonnen. Auch sulfogruppenfreie Azoverbindungen in geeigneten Lösungsmitteln wie Alkoholen, Glykolen oder Eisessig, kommen hierfür in Betracht (567).

In der Regel läßt man zur wäßrigen Lösung des Azofarbstoffes, dem N-acetat als Puffer zugesetzt ist, bei 40–70°C zugleich eine Lösung von Kupfer(II)-sulfat und 30–40%igem Wasserstoffperoxid zulaufen. Der optimale pH-Bereich liegt zwischen 5 und 7. Auch andere Peroxide, z. B. Perborate, erfüllen den Zweck, und schließlich kann man auch Luft in Gegenwart von Peroxidbildnern einwirken lassen (31, 32).

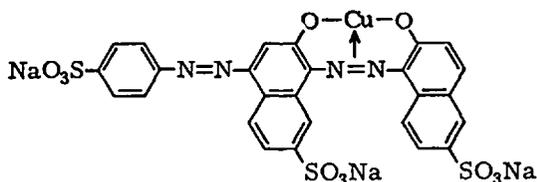
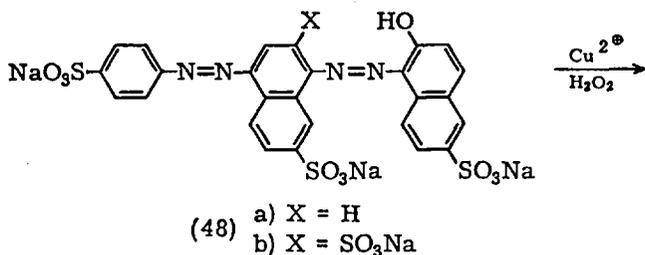
Praktische Details seien am Beispiel der Kupferkomplexverbindung (44) aus dem sulfogruppenhaltigen Monoazofarbstoff (43) erläutert: Der Kupferkomplex hat als solcher keine technische Bedeutung. Unter der Ein-



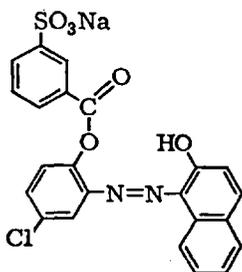
wirkung von Mineralsäuren, starken Komplexbildnern oder H₂S geht er in die kupferfreie o,o'-Dihydroxy-Azoverbindung (45) über, die sich als Chromierfarbstoff für Wolle einsetzen läßt. Schließlich kann man den kupferhaltigen Farbstoff (44) auch direkt zur Chromkomplexverbin-

dung (46) ummetallisieren (54). Chromiert man unter stark sauren Bedingungen in Glykolen, so wird die Sulfonsäuregruppe abgespalten (47). Der so erhaltene sulfogruppenfreie Chromkomplexfarbstoff (47) läßt sich zum Beispiel für den Aufbau unsymmetrischer 1:2-Chromkomplexe (Mischkomplexe) heranziehen.

Auch Dis- und Polyazoverbindungen werden für die oxydative Kupferung eingesetzt. Dabei tritt die Hydroxylierung nur an den Azogruppen ein, die bereits eine *ortho*-ständige Hydroxylgruppe enthalten (48a); freie Azogruppen bleiben unverändert (40, 41).

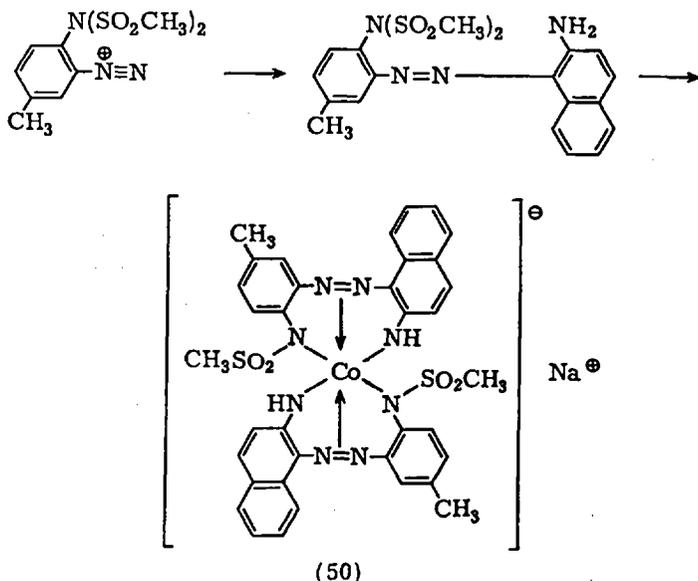


Auch aus dem Farbstoff (48b) bildet sich unter oxydativen Bedingungen ein Kupferkomplex, wobei die Sulfonsäuregruppe abgespalten wird (194). Metallkomplexe von *o,o'*-Dihydroxy-Azofarbstoffen lassen sich auch aus Ausgangsfarbstoffen herstellen, die bereits beide komplexbildenden Hydroxylgruppen enthalten, von denen jedoch eine in veresterter Form vorliegt. Derartige Farbstoffe, in denen eine Hydroxylgruppe mit Car-

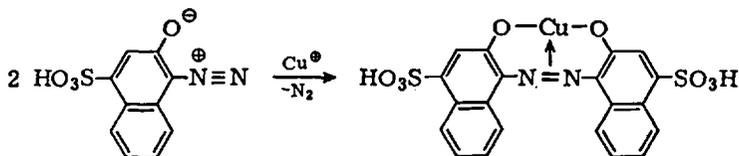


(49)

bonsäuren oder Sulfonsäuren verestert ist, verwendet man nicht so sehr zur präparativen Herstellung von Metallkomplexen. Vielmehr bieten sie die Möglichkeit an, sulfogruppenfreie Azofarbstoffe über die wasserlösliche Esterform (49) auf die Wollfaser zu applizieren. Bei der gleichzeitigen Einwirkung von Chromaten entsteht auf der Faser unter Verseifung der Estergruppe der wasserunlösliche Farbstoffkomplex (104). Die *Spaltung von Acylaminogruppen* bei der Komplexbildung kann auch dazu dienen, komplexbildende Systeme (50) aufzubauen, die aus präparativen Gründen auf andere Weise nicht zugänglich sind (247).



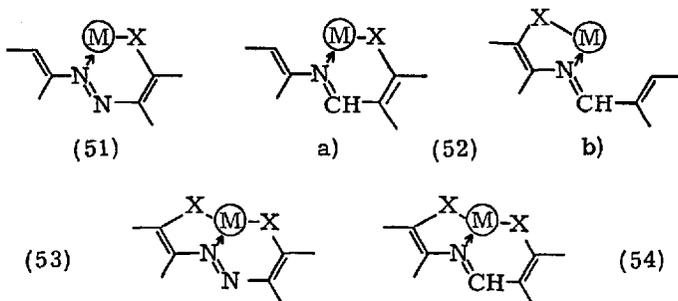
Als Beispiel für den Einfluß von Metallen auf die Bildung komplexfähiger Farbstoffe ist schließlich noch die *Vorländer-Reaktion* zu erwähnen, bei der Diazoniumverbindungen in Gegenwart von Kupfer(I)-Salzen in Azoverbindungen übergehen. Wendet man diese Reaktion, die nach einem radikalischen Mechanismus abläuft⁵, auf die – in der Betainform als „Diazoxide“ stabilisierten – Diazoniumsalze der *o*-Aminophenole und -naphthole an, so entstehen unmittelbar die entsprechenden Kupferkomplexe (196, 237).



⁵ Vgl. *Houben-Weyl* (497), Bd. X/3, S. 320.

e) Komplexbildende Azomethinfarbstoffe

In ihrer komplexchemischen Struktur zeigen die Azomethinverbindungen (52, 54) eine formale Analogie zu den in o-Stellung zur Azogruppe durch einen oder zwei komplexbildende Liganden substituierten Azoverbindungen (51, 53): Auch die Azomethinbrücke beteiligt sich an der



Komplexbildung (449, 453). Im Gegensatz zu den Azoverbindungen, bei denen eine definierte koordinative Zuordnung eines der beiden N-Atome der Azogruppe zum Metallatom nicht möglich ist, kann man aber bei den Azomethinen nur *eine* Komplexstruktur formulieren.

Als Farbstoffe unterscheiden sich die beiden Komplextypen dadurch, daß in vergleichbaren Verbindungen die Azogruppe viel stärker bathochrom wirkt als die Azomethingruppe.

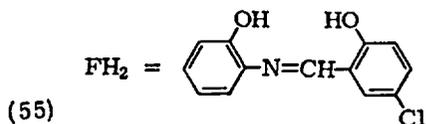
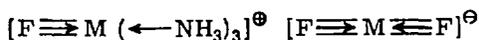
Bei monocyclischen Komplexen sind wegen der Unsymmetrie der Azomethinbindung zwei Komplextypen (52a, b) möglich. Der Typus (52b) ist jedoch sehr wenig beständig, da die außerhalb des Komplexsystems stehende Azomethinbindung leicht hydrolysiert wird. Im Typus (52a) ist diese Bindung stabiler. Mit zweiwertigen Metallen (Cu, Ni) entstehen neutrale 1:2-Komplexe (410), die formal den monocyclischen Komplexen von o-Hydroxy-Azoverbindungen entsprechen. Wegen der mäßigen Komplexstabilität haben sie technisch nur untergeordnete Bedeutung. In einigen Fällen werden sie als Pigmente verwendet (316, 343).

Die Beständigkeit der Kupferkomplexe von Mono-o-hydroxy-azomethinen des Typus (52a) reicht jedoch aus, um sie der oxydativen Kupferung zu unterwerfen. Es entstehen 1:1-Kupferkomplexe der entsprechenden o,o'-Dihydroxy-azomethine (45).

1:1-Komplexe von o,o'-Dihydroxy-azomethinen erhält man auch mit Zn^{II} und Co^{II} . Mit den Amminkomplexen von Co^{III} und Cr^{III} entstehen dagegen 2:3-Komplexe, die der Struktur (55) entsprechen (60).

Die Analogie zwischen Azomethin- und Azogruppe als Komplexbildner reicht bis in die Stereochemie der 1:2-Komplexe: Wie die Aufspaltung in

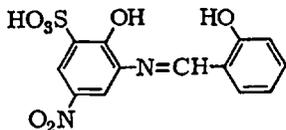
Neue Metallkomplexfarbstoffe, Struktur und färberische Eigenschaften



optisch aktive Antipoden gezeigt hat (450), liegt auch hier eine oktaedrische Struktur vor.

Technisches Interesse haben die 1:1-Chrom-, sowie die 1:2-Chrom- und Kobaltkomplexe der *o,o'*-Dihydroxy-azomethine. Ihre Bedeutung erreicht jedoch nicht die der entsprechenden Azokomplexfarbstoffe. Die Nuancen bleiben auf die Gelb- und Rotreihe beschränkt und sind den Azoverbindungen in der Farbstärke meist unterlegen.

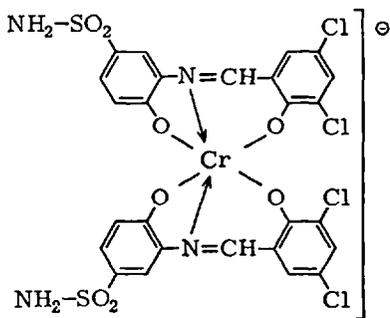
In ihren Herstellungsbedingungen entsprechen die Azomethinkomplexe den Azofarbstoffen. Auch im anwendungstechnischen Verhalten gleichen sie ihnen weitgehend. Die 1:1-Chromkomplexe sulfogruppenhaltiger *o,o'*-Dihydroxy-azomethine eignen sich für die saure Wollfärbung. In Form der freien Farbsäuren oder nach Verlackung mit basischen Farbstoffen bzw. Aminen werden sie als Zaponfarbstoffe zum Anfärben von Lacken verwendet (232, 233).



Zaponechtgelb G
(C.I. 48045)

1:1-Chromkomplex

Anionische 1:2-Komplexe des dreiwertigen Chroms oder Kobalts mit *o,o'*-Dihydroxy-azomethinen, die keine Sulfogruppen, möglicherweise aber Sulfamidgruppen enthalten, färben – ebenso wie die entsprechenden Azokomplexe – Wolle und synthetische Polyamide aus neutralem Bad (277, 315, 338, 385):

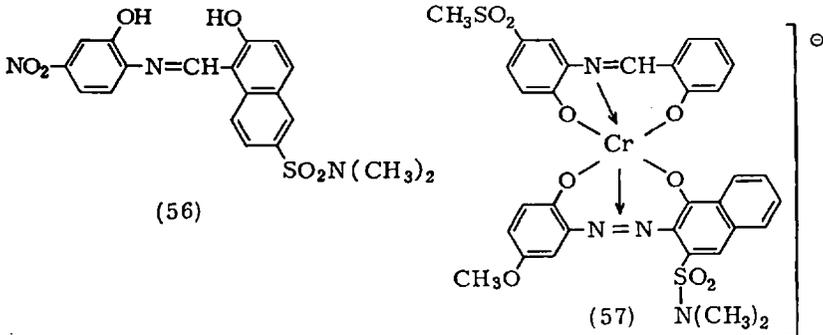


Na^\oplus

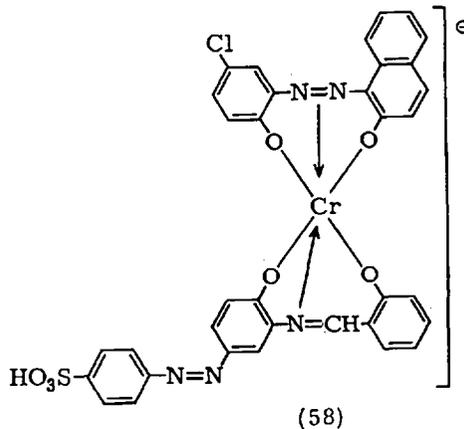
Perlonechtgelb RS
(C.I. 48050) (352)

Auch 1:2-Komplexe mit Alkylsulfongruppen in der Aldehyd- oder Aminkomponente des Azomethinfarbstoffs wurden beschrieben (198).

Durch Verwendung von *o*-Hydroxyaldehyden der Naphthalinreihe gelangt man zu Rotfarbstoffen. So liefert der 1:2-Chromkomplex von (56) eine bläustichig rote Wollfärbung (24). Durch Mischkomplexbildung mit

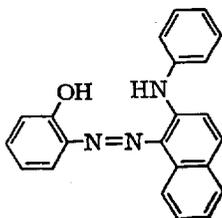


Azofarbstoffen (265) lassen sich beliebige Mischttöne wie zum Beispiel der grüne Farbstoff (57) herstellen. Der braune Farbstoff (58) (266) ist schließlich ein Beispiel dafür, daß Azo- und Azomethingruppen – letztere komplexbildend – im gleichen Molekül vorkommen können.



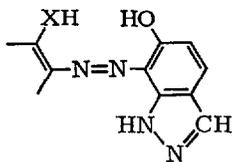
f) Komplexe unter koordinativer Mitbeteiligung eines Heteroatoms

Neben der Hydroxy-, Carboxy- und Aminogruppe kommen als komplexbildende *o*-Substituenten auch substituierte Iminogruppen in Betracht (394). Technische Bedeutung haben z.B. die Kobalt- oder Chromkomplexe von Kupplungsprodukten des Phenyl- β -naphthylamins (470) (59).

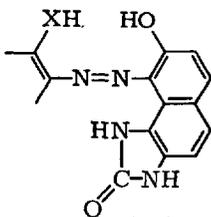


(59)

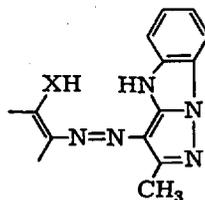
Die Formeln (60–62) zeigen Beispiele von Azofarbstoffen, bei denen die Iminogruppe in ein heterocyclisches Ringsystem einbezogen ist (423, 135, 254, 422):



(60)



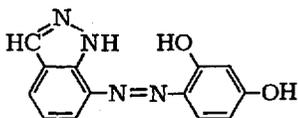
(61)



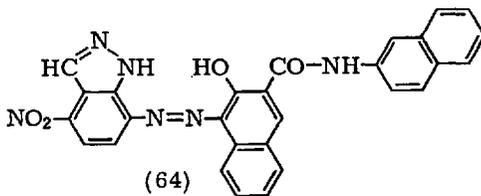
(62)

Einschränkend ist dazu zu bemerken, daß nur bei der Komponente (62) die Beteiligung des Heterocyclus an der Komplexbildung feststeht. Bei den Kupplungskomponenten (60) und (61) lassen sich dagegen – im Hinblick auf die kupplungsbestimmende Hydroxylgruppe – die Bindungsverhältnisse nicht klar ermitteln.

Geht man aber – wie bei den Indazol-Azofarbstoffen (63) und (64) – von heterocyclischen Diazoverbindungen aus, so sind die Verhältnisse ein-



(63)

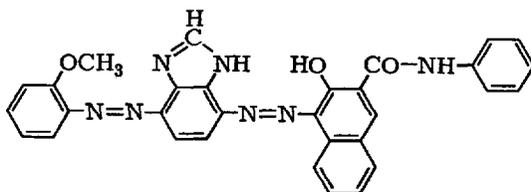


(64)

deutig. Farbstoff (63) läßt sich als Chrom-, Kupfer-, Nickel- oder Eisenkomplex auf der Faser weiter ankuppeln. Man erhält auf diese Weise schwarze Pigmentfärbungen (133). Farbstoff (64) ergibt, auf der Faser gekuppelt und nachgekupfert, ein bläustichiges Schwarz (137).

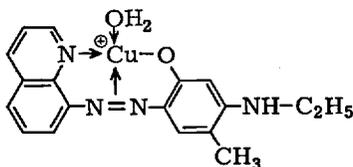
Auch 4-Amino-benzotriazole und -benzimidazole sind als Diazokomponenten eingesetzt worden (217, 219). Schließlich kennt man auch Dis-

azofarbstoffe dieses Typs. Der Farbstoff (65) bildet schwarze Kobalt-, Kupfer- und Chromkomplexe (221).

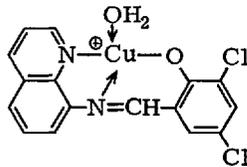


(65)

Mit 8-Amino-chinolin als Diazotierungs- oder Kondensationskomponente entstehen dreizählige, einwertige Azo- oder Azomethinkomplexe, die mit 2-wertigen Metallen kationische Komplexe bilden (43). Als basische Farb-

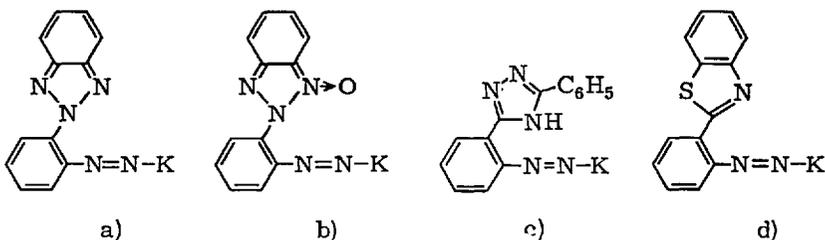


(66)



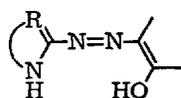
(67)

stoffe eignen sie sich zum Färben von Polyacrylnitrilfasern (66: braun, 67: gelb). Die kationische Struktur der Kupferkomplexe ist durch Papierelektrophorese bewiesen worden (365). Zu erwähnen sind noch sulfogruppenhaltige Farbstoffe dieses Typs, die sich in Metallkomplexe (Cu, Ni, Co, Fe, Mn) überführen lassen (223, 216). Schließlich gibt es auch Beispiele, bei denen der komplexbildende Heterocyclus nicht zur Arylazogruppe orthokondensiert ist (209, 214, 215, 218) (68 a-d).

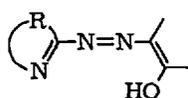


(68)

Bei den bisher genannten Typen handelte es sich um Farbstoffe mit komplexbildendem Hetero-Stickstoff in *ortho*- oder *peri*-Stellung zur Azo-Gruppe. Eine Komplexbildung ist aber auch möglich, wenn die Azo-



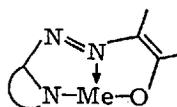
(69)



(70)

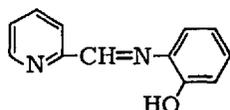
gruppe zum Heterostickstoff unmittelbar α -ständig ist. Beim Typus (69) (mit sekundärem Stickstoff) handelt es sich um einen koordinativ dreizähligen, zweiwertigen Farbstoff; im Typus (70) (mit tertiärem Stickstoff) ist dieser einwertig.

Dabei ergibt sich zwangsläufig ein System von zwei orthokondensierten Fünfringen mit fixierter Nebenvalenz zum β -Stickstoff der Azogruppe

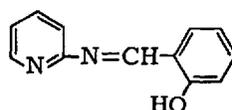


(71)

(71). Daraus folgt, daß von den Azomethinverbindungen (72) und (73) nur die erstere stabile Komplexe liefert. Farbstoff (73) kann aus sterischen Gründen nicht als dreizähliger Ligand vorliegen (242).



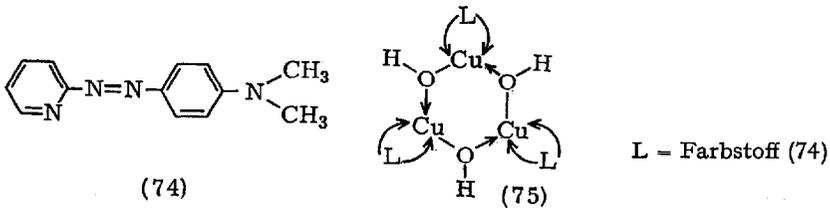
(72)



(73)

Farbstoff (74) bildet, ebenso wie die Azoverbindungen vom Typus (70) (2-Aminopyridin \rightarrow Resorcin), in Substanz einen 1:1-Kupferkomplex. Potentiometrische und optische Messungen nach der *Job*-Methode (367, 551, 286, 295, 61) weisen jedoch darauf hin, daß in Lösung ein 1:2-Kupferkomplex vorliegt. Für diesen Farbstoff, der als Reagenz in der Komplexometrie verwendet wird, sind die Stabilitätskonstanten der Kobalt(II)-, Uran(VI)-, Phosphor- und Nickel-Komplexe bestimmt worden (242). Auch am Farbstoff 2-Aminopyridin \rightarrow 2-Naphthol, der ebenfalls komplexometrisch (Zn, Ni, Cu, Co) eingesetzt wird, wurden das Säure-Basen-Gleichgewicht sowie die Bildungs- und Dissoziationskonstante des 1:1-Cu-Komplexes gemessen (441).

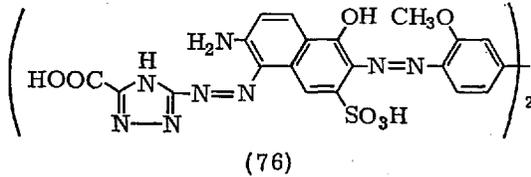
Gegenüber den oben beschriebenen dreizähligen Farbstoffliganden haben die Komplexe der zweizähligen heterocyclischen Azofarbstoffe (74) eine geringere Stabilität. Untersucht wurden die Cu-, Hg-, Ni-, Co-, Zn-, Mn-, Co-, Mg-1:1-Komplexe von (74) (384). Wegen ihrer hohen Ladung (der



Ligand ist 0-wertig) hydrolysieren sie leicht. Am Beispiel des Kupferkomplexes sind höhermolekulare Hydroxykomplexe (75) diskutiert worden. In seiner geringeren Stabilität gleicht dieser Farbstofftypus den Mono-o-hydroxy-Azoverbindungen.

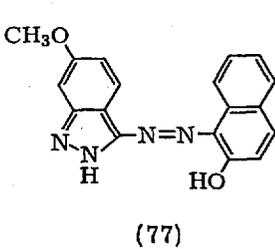
Die Komplexbildung α -heterocyclischer Azofarbstoffe ist oft mit einer überraschend starken bathochromen Farbtonverschiebung verbunden (444). Aus diesem Grunde, aber auch wegen ihrer hohen Komplexstabilität, hat man diese Farbstoffgruppe besonders in letzter Zeit stärker beachtet.

Wasserlösliche Azofarbstoffe mit einem Tetrazol- oder Triazolheterocyclus sind schon 1934 als substantive Nachkupferungsfarbstoffe eingesetzt worden (347) (76).

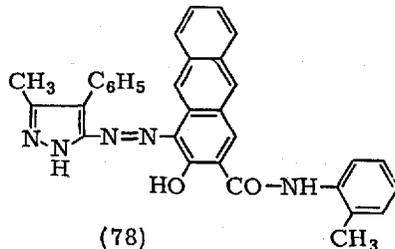


Benzoechothkupfermarineblau RL (C.I. 35110)

α -Aminoheterocyclen als Diazotierungskomponenten für heterocyclische Azofarbstoffe spielen heute eine hervorragende Rolle bei der Herstellung metallhaltiger Pigmente. Man erzeugt den Farbstoff meist auf der Faser (Baumwolle) nach dem Prinzip der Naphthol-Färberei (291, 382). Als Diazokomponenten kommen vor allem 3-Amino-indazole (77) (211–213) und 3-Amino-pyrazole (78) (210) in Betracht:



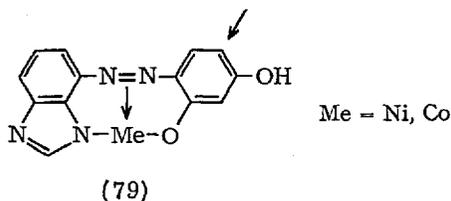
Cu: dunkelblau Ni: violett
Co: grün



Cu, Ni: grün Co: blaugrün

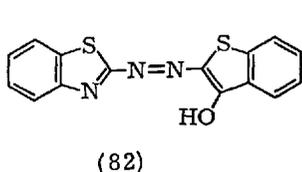
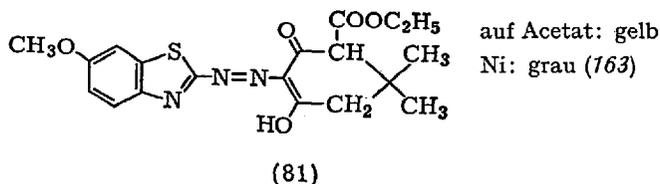
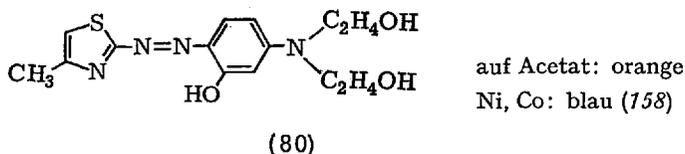
Neue Metallkomplexfarbstoffe, Struktur und färberische Eigenschaften

Eine interessante Variante der Naphthol-Färberei besteht darin, daß man das Gewebe im Grundierungsbad mit der alkalischen Lösung eines Metallkomplexfarbstoffs (79) behandelt und im Entwicklungsbad mit

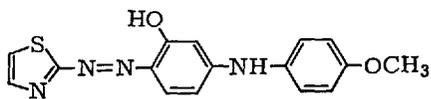


einer zweiten Diazokomponente ankuppelt. Als Metallkomplexbildner kommen Kupplungsprodukte von 4-Amino-benztriazol, 7-Amino-5-chlorbenzimidazol oder 4-Amino-5-chlor-benzthiazol auf Resorcin oder 2,6-Dihydroxy- bzw. 1,7-Dihydroxy-naphthalin in Betracht. Man erzielt auf diese Weise im allgemeinen schwarzbraune Färbungen (220).

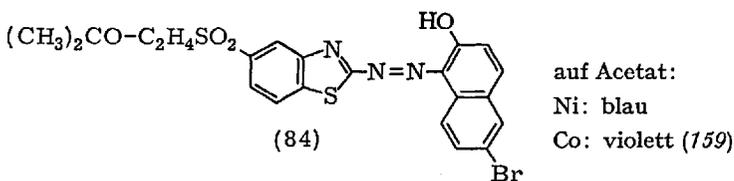
Farbstoffe mit zur Azobrücke α -ständigem tertiärem N-Atom eignen sich besonders für das Färben von synthetischen Fasern (Polyamid, Polyester oder Celluloseacetat), wobei man in einem nachfolgenden Prozeß metallisiert. Als Diazokomponenten werden vor allem 2-Amino-thiazol (80, 83) und 2-Aminobenzthiazol (81, 82, 84) eingesetzt (158, 163, 164):



auf Acetat:
Ni, Co: orange (163)

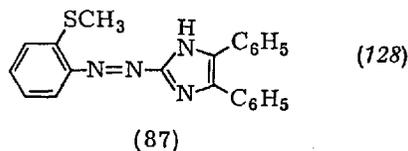
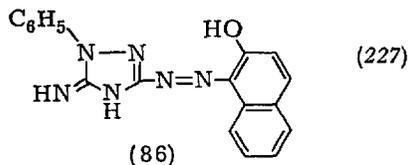
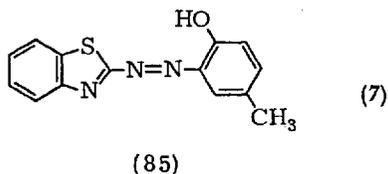


auf Acetat:
Ni, Co: blauschwarz (164)

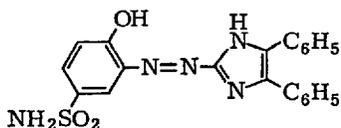


Um zur nachträglichen Metallisierung das Eindringen des Metallions in die hydrophobe synthetische Faser zu erleichtern, empfiehlt sich die Verwendung von Metallrhodaniden oder organisch löslichen Hilfskomplexen (Acetylacetonate, Salicylaldoxime der Metalle Ni, Cu, Co).

Mit dem Aufkommen der metallhaltigen Polypropylenfaser, die zur Erhöhung ihrer Lichtstabilität einen Zusatz von organischen Nickelverbindungen enthält, ergab sich für diese Farbstoffe ein neues Anwendungsgebiet. Färbt man diese Fasern mit komplexbildenden Farbstoffen, so entstehen in der Faser die licht- und naßechten Nickelkomplexe. Als organophile Farbstoffe eignen sich *o,o'*-Dihydroxy-Azoverbindungen (4), Azoverbindungen mit externer komplexbildender Gruppe (mit Salicylsäure (418) oder 8-Hydroxy-chinolin (203) als Kuppelungskomponente), ferner komplexbildende Hydroxyanthrachinone und vor allem heterocyclische Azofarbstoffe mit 8-Amino-chinolin (8, 126), 2-Aminothiazol, 2-Amino-benzthiazol (85) (7, 127) oder 3-Amino-1,2,4-triazol (86) (227) als Diazokomponenten.



Der letztgenannte Farbstoff (87) (128) ist ein Beispiel dafür, daß der Heterocyclus auf der Seite der Kupplungskomponente steht. Die Komplexe derartiger Farbstoffe mit Imidazolresten sind auch in Substanz hergestellt worden (25, 190) (88).



1:2-Chromkomplex: grün

(88)

4. Technologie der metallkomplexbildenden Azofarbstoffe⁶

Nach den bisher behandelten Fragen des chemischen Aufbaus der komplexbildenden Azofarbstoffe, ihrer Synthese und ihrer physikalischen Eigenschaften sei im folgenden auf ihre Anwendung beim Färben von Textilien eingegangen. Man wird erkennen, daß zwischen dem chemischen Aufbau der Komplexe und ihrem färberischen Verhalten sehr enge Zusammenhänge bestehen, die von großer praktischer Bedeutung sind. So ist zum Beispiel der pH-Bereich, in dem die besten färberischen Ergebnisse erzielt werden, abhängig von der Ladung des Metallatoms. Aber auch der sterische Aufbau der Farbstoffmoleküle und ihre Wasserlöslichkeit spielen eine entscheidende Rolle.

a) Technologie der 1:1-Chromkomplexe

Diese Farbstoffklasse wurde schon frühzeitig entwickelt und erschien bereits in den 20er Jahren unter den Bezeichnungen

Neolan-Farbstoffe (Ciba) und
Palatin-Echtfarbstoffe (BASF)

auf dem Markt. Heute sind zahlreiche Sortimente dieser Art unter verschiedenen Bezeichnungen im Handel. Die Farbstoffe ergeben Wollfärbungen mit sehr hoher Licht- und Naßechtheit.

Um egale, d.h. gleichmäßige Färbungen zu erzielen, muß man die 1:1-Chromkomplexfarbstoffe in Gegenwart von Schwefelsäure auf die Proteinfaser aufziehen lassen (98). Den Färbemechanismus haben *W. Ender* und *A. Müller* (171) eingehend untersucht. Danach überlagern sich zwei Vorgänge:

⁶ Vgl. *Ullmann* (456 a), Bd. IV.

1. salzartige Bindung zwischen den Sulfonsäuregruppen des Farbstoffs und den Aminoendgruppen der Wolle,
2. Bindung zwischen dem Chromatom und bestimmten basischen Gruppen der Wolle,

d. h. also ein Austausch der H_2O -Moleküle im Chromkomplex gegen Liganden aus dem Wollkeratin (130). Daraus erklärt sich die besondere Haftfestigkeit dieser Farbstoffe.

Mit der Untersuchung der Färbevorgänge verfolgte man vor allem das Ziel, die zum Egalfärben benötigte Schwefelsäuremenge zu verringern, um die Wollfaser zu schonen (564). Man erreicht dies durch Zusatz von Färbehilfsmitteln. Das sind meist oxäthylierte Fettalkohole oder -amine, die auch als Schwefelsäureester vorliegen können (563). Je nach ihrem sauren oder basischen Charakter treten sie mit dem Farbstoff oder der Wolle in Wechselwirkung (408).

Die historischen Vorläufer der Metallkomplexfarbstoffe sind die Chromierfarbstoffe, die erst auf der Faser durch gleichzeitige (Metachromverfahren) oder nachträgliche (Nachchromierverfahren) Einwirkung von Chromierungsmitteln, meist $Na_2Cr_2O_7$, in die Metallkomplexe umgewandelt werden. Durch die Cystingruppen der Wolle wird das Chromat zu dreiwertigem Chrom reduziert (80). Offenbar liegt dieses in der Wolle in einer besonders aktivierten Form vor, welche die Komplexbildung unter Färbebedingungen ermöglicht.

Bei der Chromierfärbung von synthetischen Polyamiden, die keine derartigen reduzierenden Gruppen enthalten, kann man das Chromat durch Zusatz von Reduktionsmitteln, z. B. Na-thiosulfat, in Chrom(III)-Verbindungen überführen.

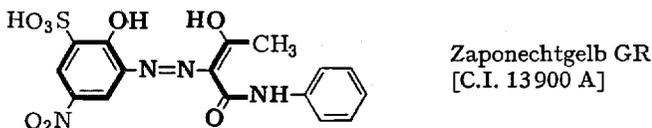
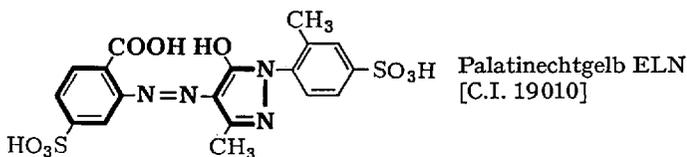
Chrom(III)-Verbindungen verwendet man zum Chromieren von Wollfärbungen lediglich im Chrombeizendruck (65), z. B. im Vigoureuxdruck auf Wollkammzug. Für diesen Verwendungszweck werden neuerdings Färbepreparate empfohlen, die Chrom(III)-fluorid und Farbstoff – in bestimmtem Verhältnis gemischt – in feinverteilter dispergierter Form enthalten (132).

Die Untersuchung der bei Chromierfärbungen entstehenden Chromkomplexe ergab eindeutig, daß auf der Wollfaser 1:2-Komplexverbindungen entstehen (458). Das Studium der Färbevorganges der Chromierfärbung (241) ließ ferner Zusammenhänge erkennen zwischen der Komplexbildungsgeschwindigkeit (457) bzw. dem hydrophilen Charakter (479) dieser Farbstoffe und ihrer Eignung für das Metachromverfahren. Für kontinuierliche Chromierfärbeprozesse auf Wolle wurde die Kinetik der Komplexbildung in Abhängigkeit von den Reaktionsbedingungen untersucht (398).

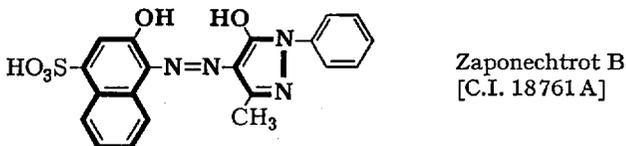
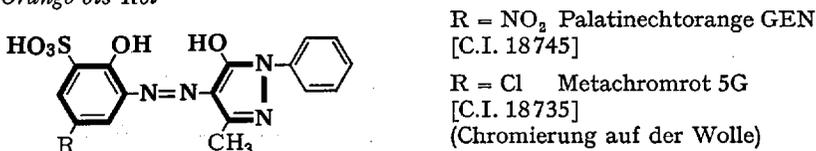
Die zahlreichen, aus 1:1-Chromkomplexen zusammengesetzten Farbstoffsortimente gleichen sich in ihrem chemischen Aufbau weitgehend. Den einzelnen Farbtonbereichen entsprechen bestimmte Kombinationen von Diazo- und Kupplungskomponenten und komplexbildenden Liganden an der Azogruppe. Die Beziehungen zwischen Farbton und Konstitution ersieht man aus folgender Zusammenstellung:

Tabelle 1. 1:1-Chromkomplexe als Handelsfarbstoffe *

Gelb



Orange bis Rot

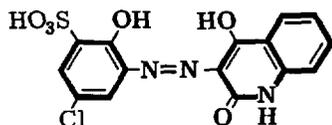


* Die Formeln enthalten den metallfreien Azofarbstoff; vgl. *Ullmann* (456 a), Bd. IV, S. 76; *Venkataraman* (548), S. 560; *Color Index* (sec. Ed., 1956), Vol. 3, Nr. 13000–19610.

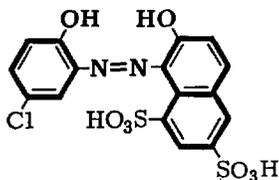
Zur Definition der Indices: Sie geben in erster Linie die Richtung der Nuance von der angegebenen Farbbezeichnung an: G bedeutet bei Rot gelbstichig, bei Gelb und Blau grünstichig (GG = stark gelbstichig), R bedeutet rotstichig, B blautstichig. Weitere Indices dienen zur Charakterisierung besonderer Eigenschaften: F = reiner Farbton, L = hohe Lichtechtheit, E = gut egalisierend, T oder D: gedeckter Farbton (trübe = dull).

Tabelle 1 (Fortsetzung)

Bordeaux bis Violett

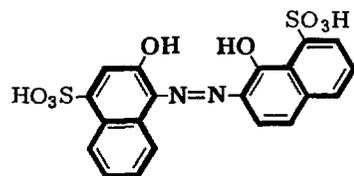


Palatinechtbordo RN
[C.I. 19351]

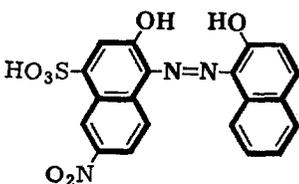


Palatinechtviolett 5 RN
[C.I. 16260]

Blau bis Schwarz

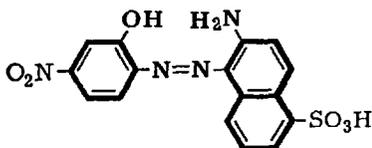


Neolanblau 2G
[C.I. 14880]



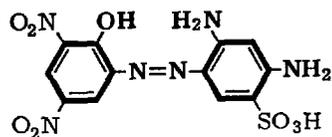
Eriochromschwarz A
[C.I. 15710]
(Chromierung auf der Wolle)

Grün



Palatinechtgrün BLN konz.
[C.I. 13425]

Braun



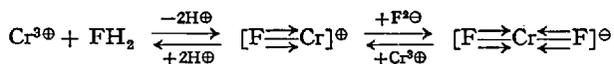
Erganildunkelbraun C
[C.I. 13255]
(2:3-Komplex)

Die Tabelle läßt die Zuordnung bestimmter farbgebender Systeme zu gewissen Farbtonbereichen erkennen: Für den Gelbbereich verwendet man die *o,o'*-Hydroxycarboxy-Azogruppierung in Verbindung mit dem Pyrazolonring. Die *o,o'*-Dihydroxyaryl-azo-pyrazol-Farbstoffe beherrschen das Gebiet der Orange- und Rotmarken. Violett-Töne werden mit dem *o,o'*-Dihydroxybenzol-azo-naphthalin-System erhalten; beim Übergang zum Naphthalin-azo-naphthalin tritt Farbtonverschiebung zu Blau bis Schwarz ein. Dem Grün bleibt die *o,o'*-Hydroxyamino-Gruppierung in Verbindung mit dem Nitrobenzol-azo-naphthalin-System vorbehalten (die Nitrogruppe ist für die Stabilität notwendig).

Mit den an die Grundsysteme (Fettdruck) angegliederten Substituenten (die den angegebenen Handelsmarken entsprechen) erreicht man meist nur geringfügige Nuancenverschiebungen. Ihre Bedeutung liegt mehr darin, daß sie den Farbstoffen bestimmte, erwünschte Echtheitseigenschaften verleihen. Außerdem können sie das färberische Verhalten beeinflussen. Schließlich sind sie oft einfach synthesebedingt: Die Diazoniumsalze unsubstituierter *o*-Aminophenole besitzen erfahrungsgemäß eine geringe Kupplungsenergie; man erhöht sie durch Einführung sog. „negativer“, d. h. elektronenanziehender Substituenten wie z. B. Halogen-, Sulfo- oder Nitrogruppen. Die Sulfonsäuregruppen — in der Regel eine oder auch zwei — haben jedoch vor allem den Zweck, den Farbstoffen die zur coloristischen Verwendung erforderliche Wasserlöslichkeit zu verleihen. Die Stellung dieser Sulfonsäuregruppen im Molekül beeinflußt überdies die Naßechtheitseigenschaften der Wollfärbungen.

Zur technischen Herstellung der 1:1-Chromkomplexe setzt man die Kupplungsprodukte mit Chrom(III)-Salzen in wäßriger Lösung oder Suspension bei höherer Temperatur um (Siedetemperatur oder unter Druck bei 110–130°C). Die Chrom(III)-Salze werden im allgemeinen aus Chrom(III)-oxid-Hydraten durch Erwärmen mit starken Säuren (HF, HCl, H₂SO₄, HCOOH) hergestellt. Sie liegen dann als Aquokomplexe vor, in denen das Koordinationswasser teilweise durch die Anionen der verwendeten Säure ersetzt ist. Dabei wird die Bildung des Farbstoffkomplexes, die auf einem Austausch der Komplexliganden im Chromierungsmittel gegen Farbstoffliganden beruht, durchaus auch von der Art des eingesetzten Chromierungsmittels beeinflußt. Dies gilt sowohl hinsichtlich der Reaktionsgeschwindigkeit wie auch des Reaktionsablaufes in Richtung 1:1- oder 1:2-Komplex (364, 398).

1:2-Komplexe kommen vorwiegend dann zustande, wenn der Ausgangsfarbstoff mit dem Chrom(III)-Salz langsamer reagiert als mit bereits gebildetem 1:1-Komplex:



Dieses Gleichgewicht (78) läßt sich zugunsten des gewünschten 1:1-Komplexes dadurch verschieben, daß man den Anteil des Chromierungsmittels oder die Temperatur erhöht. Im gleichen Sinne wirkt sich eine Herabsetzung des pH-Wertes aus. Eine wesentliche Rolle spielt auch die Löslichkeit des Farbstoffs und der entstehenden Komplexe: Überschreitet

einer der Komplexe unter den gegebenen Reaktionsbedingungen sein Löslichkeitsprodukt, so wird er dem Gleichgewicht entzogen.

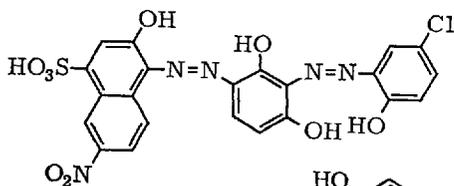
Die vielseitigen und nicht in allen Fällen eindeutig geklärten Zusammenhänge bringen es mit sich, daß die technischen Chromierungsverfahren oft von Farbstoff zu Farbstoff wechseln. Eine Zusammenstellung der gebräuchlichen Methoden findet man in der Dissertation von *Th. Grauer* (287).

Die aus der sauren Chromierlösung in der Betainform anfallenden 1:1-Komplexe sind als solche wegen ihrer geringen Wasserlöslichkeit für die textile Verwendung nicht brauchbar. Dagegen lösen sich diese inneren Salze vielfach gut in organischen Medien und können daher als Solventfarbstoffe für die Transparentfärbung von Lacken, für Druck- und Stempelfarben, Kugelschreiberpasten und Kunststoffe sowie für die Spinnfärbung von Acetatseide verwendet werden (z.B. Zaponechtgelb GR, Zaponechtrot B).

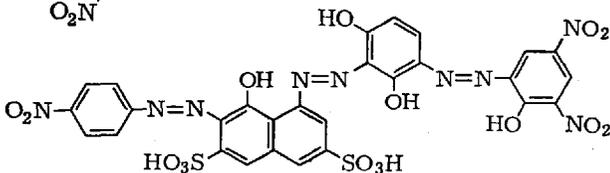
Für das Färben von Wolle aus wäßrigem Bad wandelt man diese Betainkomplexe durch Nachbehandlung mit Alkalien in die wasserlöslichen Farbstoffsulphonate mit neutralem Hydroxykomplex um.

Außer für die Wollfärbung werden die sulfogruppenhaltigen 1:1-Chromkomplexfarbstoffe auch zum Färben von Leder verwendet. Da sie auf diesem Substrat außer durch Salzbildung auch durch Nebenvalenzbindungen sehr fest haften (435), werden sie vor allem für Waschleder, z.B. Handschuhleder, eingesetzt (Erganildunkelbraun C).

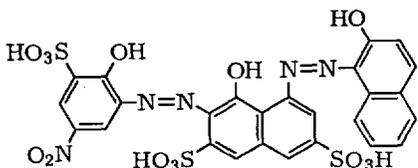
Als Lederfarbstoffe kommen auch Komplexe von Disazofarbstoffen in Betracht, wobei man zur Komplexbildung außer Chrom auch Kobalt und Eisen heranzieht:



Erganilschwarz C
C.I. 20265
(Chromkomplex)



Erganildunkelbraun NT
C.I. 34906
(Eisenkomplex)



(Kobaltkomplex)

Der angeführte Eisenkomplex ergibt auf Leder tiefbraune, der Kobaltkomplex neutral graue Färbungen (473).

b) Technologie der 1:2-Chrom- und Kobaltkomplexe

Während bei den 1:1-Chromkomplexen nur die wasserlöslichen, sulfogruppenhaltigen Farbstoffe als Handelsprodukte eine Rolle spielen, haben bei den anionischen 1:2-Komplexen dreiwertiger Metalle vor allem die sulfogruppenfreien Azofarbstoffe technische Bedeutung erlangt.

Die ersten Farbstoffsortimente dieses Komplextyps waren bereits in den 30er Jahren als wasserunlösliche Produkte zum Färben von Lacken im Handel. Es sind dies u. a. die Zapon-Echtfarbstoffe (BASF), Orasol-Farbstoffe (Ciba), Irisol-Farbstoffe (FFB), Grasol-Farbstoffe (Geigy). Diese Farbstoffe zeichnen sich durch hohe Farbstärke und sehr gute Lichtechtheit aus.

Durch ihre Herstellung bedingt, liegen die anionischen Komplexe meist als Natrium- oder Ammoniumsalze vor. Will man besondere Löslichkeitseffekte (z.B. in Estern oder Ketonen) erzielen, so setzt man die Komplexe mit organischen Basen um (Alkylamine, Diarylguanidine, Alkylisothiuroniumsalze, basische Farbstoffe) (113, 116, 122, 281, 340). Wegen der Schwerlöslichkeit der sulfogruppenfreien Ausgangsfarbstoffe in Wasser sind besondere Metallisierungsmethoden angezeigt.

Zur Herstellung von 1:2-Kobalt(III)-Komplexen genügt es meist, die Kupplungsprodukte in Wasser fein zu verteilen und säurebindende Mittel wie Natriumacetat, Natronlauge oder Ammoniak zuzusetzen. Zur Einführung des Metalls verwendet man im allgemeinen Kobalt(II)-chlorid oder -sulfat – mit oder ohne Zusatz von Oxydationsmitteln – oder auch den Kobalt(III)-ammin-Komplex.

Die *Chromierung* der schwer löslichen Farbstoffe verläuft wesentlich langsamer. Eine Verwendung von Chrom(III)-Salzen unter den für die Kobaltkomplexe gegebenen Bedingungen ist nur in wenigen Fällen möglich, da unter Hydrolyse der Chromsalze eine Desaktivierung des chromierenden Agens mit der Komplexbildung konkurriert.

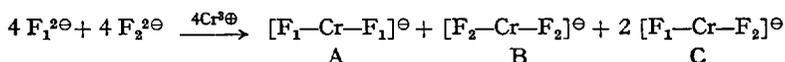
Um unter alkalischen Bedingungen in Wasser chromieren zu können, ging man dazu über, das Chrom durch Hilfskomplexbildung mit geeigneten Liganden in Lösung zu halten (120, 121). Hierfür kommen aliphatische Amino- und Hydroxycarbonsäuren (Glykolsäure, Milchsäure, Weinsäure) sowie Oxalsäure in Betracht.

In der technischen Anwendung hat sich der 1:2-Chromkomplex der Salicylsäure (Disalicylato-chromiat) (89) (63) als besonders vielseitig verwendbares Chromierungsmittel bewährt.

Dieser Hilfskomplex ermöglicht es, auch bei schwer wasserlöslichen Ausgangsfarbstoffen die 1:2-Chromkomplexverbindungen in wäßrigem, alkalischem Medium herzustellen (111, 252). Je nach dem molaren Verhält-

spieligen Aufwand. In dieser Beziehung brachte die Verwendung von Carbonsäureamiden als Lösungsmittel einen wesentlichen Fortschritt (327, 328). Als großtechnisches Produkt und wegen seines hohen Lösevermögens ist Formamid besonders bevorzugt. Da es mit Wasser mischbar ist, kann man die Komplexe ohne Destillation des Lösungsmittels einfach durch Verdünnen mit Wasser isolieren. Überdies fördert Formamid spezifisch die 1:2-Komplexbildung: Die Carbonamidgruppe wirkt als Puffer für die bei der Komplexbildung freiwerdende Säure, so daß auch bei einem Überschuß an Metallisierungsmittel die 1:2-Komplexbildung den Vorrang hat.

Wie bereits erwähnt, läßt sich die Löslichkeit der anionischen 1:2-Komplexe durch Salzbildung mit einem geeigneten Kation beeinflussen. Eine weitere Möglichkeit, derartige Effekte zu erzielen, ist die *Mischkomplexbildung*. Sie besteht darin, daß man (meist äquimolare) Gemische von zwei Farbstoffen der Komplexbildung unterwirft (339). Dabei tritt eine statistische Verteilung der beiden Ausgangsfarbstoffe auf die drei Komplexe A–C ein.



Verhalten sich die einzelnen Komplexe in ihren Löslichkeitseigenschaften und Komplexbildungstendenzen ähnlich, so beträgt der Anteil des unsymmetrischen Komplexes C im Reaktionsgemisch 50%. Es herrscht ein Gleichgewicht: Unabhängig davon, ob man die beiden symmetrischen Komplexe A und B gemeinsam oder den unsymmetrischen Komplex C für sich allein diesen Bedingungen unterwirft, bildet sich, wie Chromatogramme zeigen, in jedem Fall ein statistisches Gemisch der drei Komplexe. Dies gilt sowohl für die Chrom- wie auch für die Kobaltkomplexe. Chromatographisch läßt sich ferner nachweisen, daß aus einem Gemisch von drei bzw. vier Ausgangsfarbstoffen die zu erwartenden sechs bzw. zehn Komplexe entstehen.

Diese Methode der Mischkomplexbildung eröffnet somit eine außerordentliche Zahl von Kombinationsmöglichkeiten. Außer einer Löslichkeitsverbesserung erreicht man auch besondere, erwünschte Farbnuancen (Braun, Oliv, Marineblau, Grau, Schwarz), die mit Einzelfarbstoffen meist nicht zu realisieren sind. Zwar kann man diese Farbtöne auch durch Mischung einheitlicher Komplexe einstellen, doch erreicht man auf diesem Wege nur selten die günstigen physikalischen Eigenschaften der Mischkomplexe.

Will man nur die Löslichkeit verbessern, so geht man am besten von einer Mischung zweier isomerer oder homologer Farbstoffe gleichen Farbtons aus, um die Nuance nicht abzutrüben.

Mit dem Aufkommen der vollsynthetischen Polyamid- und Polyurethanfasern ergab sich für die zum Färben von Lacken entwickelten wasserunlöslichen 1:2-Komplexe eine weitere Verwendungsmöglichkeit. Man entdeckte nämlich, daß die Farbstoffkomplexe diese Fasern aus feinverteilter, wäßriger Dispersion außerordentlich licht- und naßecht anfärben (152, 338). Dies ist nach der Theorie der sauren Wollfärbung verständlich, da die Polyamidfasern ebenso wie Wolle basische Zentren enthalten, die mit den anionischen 1:2-Komplexen in Wechselwirkung treten.

Kinetische Untersuchungen haben indessen gezeigt, daß die Farbsalzbildung in der Faser von einem zweiten Färbemechanismus, einem Lösungsvorgang nach Art der Dispersionsfärbung, überlagert wird (14, 240, 572).

Die auf dieser Basis schon in den 40er Jahren entwickelten Perlon-Echtfarbstoffe (548) erschienen, durch die Kriegsverhältnisse bedingt, erst 1951 als Sortiment der Vialon-Echtfarbstoffe (BASF) (172). Später auf den Markt gebrachte Metallkomplexfarbstoffe für Polyamide gehören dem gleichen Komplextypus an (Amichrom-Farbstoffe der CFMC; Avilon-Farbstoffe der Ciba).

Während des II. Weltkrieges wurden auch schon Versuche unternommen, mit diesen Komplexfarbstoffen Wolle anzufärben. Zwar zeigten sich zunächst anwendungstechnische Schwierigkeiten, da die schwerlöslichen Molekülaggregate die Schuppenschicht der Wolle nur schlecht zu durchdringen vermögen. Man fand jedoch, daß gewisse Vertreter des für Polyamid entwickelten Sortiments auch auf Wolle Färbungen von ausgezeichneten Echtheiten ergeben (341). Als besonders geeignet erwiesen sich vor allem die 1:2-Kobalt- und Chromkomplexe von Farbstoffen mit Sulfonamidgruppen (315). Als Alkalisalze sind anionische 1:2-Komplexe mit derartigen hydrophilen Gruppen ausreichend wasserlöslich.

Als 1951 mit den Irgalan-Farbstoffen der Firma Geigy die ersten Wollfarbstoffsortimente auf Basis anionischer Metallkomplexe auf dem Markt erschienen, begann eine neue Entwicklung in der Wollfärberei, deren technische Bedeutung aus einer Unzahl von Patenten, zahlreichen Veröffentlichungen über die Anwendungstechnik dieser Farbstoffe sowie Untersuchungen über Komplexstrukturen und Färbemechanismen zu ersehen ist (299, 481).

Für die Wollfärberei hat die Einführung der aus neutralem Bad zu färbenden anionischen 1:2-Komplexfarbstoffe gegenüber den stark sauer ziehenden 1:1-Chromkomplexen von Azofarbstoffen mit Sulfonsäuregruppen bedeutende technische Fortschritte gebracht (144, 299, 481, 283, 555). Sie betreffen sowohl die Anwendungstechnik wie auch die Echtheiten und Eigenschaften des gefärbten Materials: Trotz kurzer Färbezeiten und geringen Wanderungsvermögens ziehen die Farbstoffe gleich-

mäßig auf. Auf Grund von Erfahrungen, wonach die neutrale Färbeweise für die Wolle auch schädlich sein kann (495, 563), setzte sich die Tendenz zur schwach sauren Färbeweise unter Verwendung geeigneter Hilfsmittel (238) mehr und mehr durch. Mit ihren hervorragenden Licht- und Naßechtheiten sind die 1:2-Komplexe den 1:1-Komplexen sulfogruppenhaltiger Farbstoffe überlegen. Außer zum Färben von Wolle und Polyamiden setzte man sie in zunehmendem Maße zum Färben von Mischgeweben aus Wolle/Baumwolle (Halbwolle) sowie bei Mischungen von Wolle mit synthetischen Fasern (Polyester und Polyacrylnitril) ein.

Von den zahlreichen Sortimenten dieses 1:2-Komplextypus seien außer den schon erwähnten Irgalan-Farbstoffen noch folgende genannt:

Capracyl-Farbstoffe	(Du Pont)
Cibalan-Farbstoffe	(Ciba)
Isolan-Farbstoffe	(Farbenfabriken Bayer)
Lanasyn-Farbstoffe	(Sandoz)
Ortolan-Farbstoffe	(BASF)

In allen Fällen liegt das bereits beschriebene Prinzip zugrunde, wonach anionischen 1:2-Komplexen von Azofarbstoffen durch Einfügung nicht-ionogener, hydrophiler Gruppen eine für die Wollfärbung ausreichende Wasserlöslichkeit verliehen wird.

Als besonders geeigneter hydrophiler Substituent erwies sich die im Irgalan-Sortiment verwendete Methylsulfongruppe (144, 255). Ihr solvatisierender Charakter und ihr Einfluß auf das Ziehvermögen der Farbstoffe ist von verschiedenen Seiten untersucht worden (481, 573).

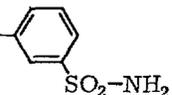
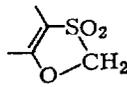
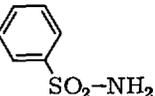
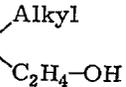
Bei gewissen Farbstofftypen bewirken auch höhermolekulare Sulfogruppen wie der Äthylsulfon- oder Chlormethylsulfonrest eine ausreichende Löslichkeit. Die technisch größte Bedeutung erlangte aber – nicht zuletzt aus Gründen der synthetischen Zugänglichkeit – die Sulfamidgruppe. Hinsichtlich Stellung im Farbstoffmolekül und Substitution ihrer Wasserstoffatome mannigfach variiert, hat sie in die meisten oben genannten Sortimente Eingang gefunden.

Tab. 2 enthält eine Aufstellung der in Patentschriften hauptsächlich genannten und technisch verwerteten hydrophilen Substituenten für Wollfarbstoffe des anionischen 1:2-Komplextyps:

Tabelle 2. *Substituenten für Wollfarbstoffe*

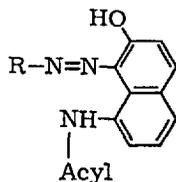
$-\text{SO}_2-\text{CH}_3$	(255)
$-\text{SO}_2-\text{CH}_2\text{Cl}$	(267)
$-\text{SO}_2-\text{C}_2\text{H}_5(\text{C}_3\text{H}_7)$	(257, 260)

Tabelle 2 (Fortsetzung)

$-\text{SO}_2\text{-Aryl}$	(102)
$-\text{SO}_2\text{-}$ 	(258)
	(44, 180, 206)
$-\text{SO}_2\text{-NH}_2, -\text{SO}_2\text{-NH-Alkyl}$	} zahlreiche Patente verschiedener Firmen
$-\text{SO}_2\text{-N}$  $-\text{SO}_2\text{-NH-Aryl}$	
$-\text{SO}_2\text{-NH-}$ 	(33, 256)
$-\text{SO}_2\text{-N}$ 	(264)
$-\text{SO}_2\text{-N}$ 	(469)
$-\text{SO}_2\text{-N}$ 	(26)
$-\text{SO}_2\text{-NH-CO-Alkyl}$	(56)
$-\text{SO}_2\text{-NH-SO}_2\text{-Aryl}$	(28)
$-\text{SO}_2\text{-NH-C}$ 	(23)
$-\text{NH-SO}_2\text{-Aryl}$	(35, 184)
$-\text{NH-SO}_2\text{-N}$ 	(48, 177)
$-\text{NH-SO}_2\text{-Alkyl}$	(46, 207, 471)
$-\text{NH-CO-Alkyl}$	(29, 182)
$-\text{NH-COO-Alkyl}$	(27)
$-\text{NH-CO-NH}_2$	(246)

Neue Metallkomplexfarbstoffe, Struktur und färberische Eigenschaften

Die zuletzt genannten Acylamino- und Sulfonylaminogruppen trifft man besonders in den 1-Acylamino-7-naphtholen an, die als Kupplungskomponenten in technisch wichtigen grauen 1:2-Chromkomplexfarbstoffen enthalten sind (263, 110, 103, 178).



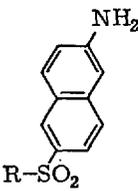
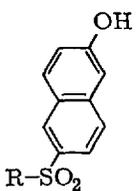
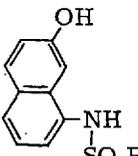
Tab. 3 enthält die gebräuchlichsten Kombinationen von Diazo- und Kupplungskomponenten mit den entsprechenden Farbtönen:

Tabelle 3. *Diazo- und Kupplungskomponenten für Wollfarbstoffe**

		Nuance der Wollfärbungen von 1:2-Komplexen mit	
		Kobalt	Chrom
	→ Pyrazolon	—	gelb
	→ Pyrazolon	gelbbraun	orange
	→ 2-Naphthol	bordeaux	braunviolett
	→ 1-Acylamino-7-naphthol	violett	blaugrau
	→ Pyrazolon	orange	gelbstichig rot
	→ 2-Naphthol	rotviolett	blauviolett
	← 4-Methyl-6-nitro-2-aminophenol	orange	blau-stichig rot
	← 4-Nitro-2-aminophenol	gelbbraun	orange

* (R = -NH₂, -Alkyl, -NH-Alkyl, -N(Alkyl)₂), die Pfeile geben die Kupplungsrichtung an.

Tabelle 3 (Fortsetzung)

		Nuance der Wollfärbungen von 1:2-Komplexen mit	
		Kobalt	Chrom
	← 4-Chlor- 2-aminophenol	rotviolett	blauviolett
	← 4-Chlor- 5-nitro- 2-aminophenol	blauviolett	blau
	← 5-Nitro- 2-aminophenol	blau	blaugrün
	← 4-Nitro- 2-aminophenol	grau	olivgrün

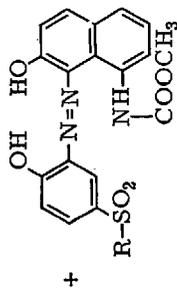
Ebenso wie bei den Lackfarbstoffen spielen auf dem Gebiet der Wollfarbstoffe Mischkomplexe eine wichtige Rolle. Auch hier werden sie zur Erzielung besonderer Nuancen oder auch zur Verbesserung der Löslichkeit (in diesem Falle der Wasserlöslichkeit) herangezogen. Durch spezielle Kombinationen erhält man interessante Braun-, Oliv- und Grüntöne (Siehe Seite 693).

Anionische 1:2-Komplexe von Azofarbstoffen mit Sulfonsäuregruppen haben in der Wollfärberei nur eine geringe Bedeutung erlangt. Für die stark saure Färbeweise reicht ihre Säurestabilität vielfach nicht aus; es kommt zu einer Spaltung in 1:1-Komplex und metallfreien Farbstoff. Im neutralen oder schwach sauren Färbebad egalisieren diese Farbstoffe im allgemeinen nicht ausreichend. Günstiger verhalten sich in dieser Beziehung Mischkomplexe aus je einem Farbstoffmolekül mit und ohne Sulfonsäuregruppe (146, 101, 119). Sie nehmen in ihrem färberischen Verhalten eine Mittelstellung ein zwischen den einheitlichen Komplexen mit zwei Sulfonsäuregruppen je 1:2-Komplex und denen ohne Sulfonsäure-

1:2-Mischkomplexe auf Wolle

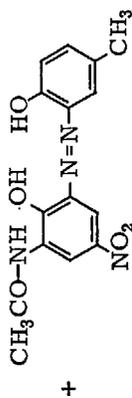
Kobalt: gelbstichig braun
 Chrom: dunkelbraun

(259)



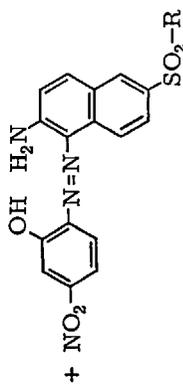
Chrom: gelbbraun

(172)



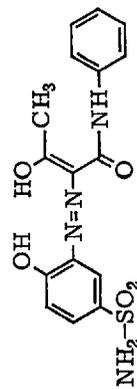
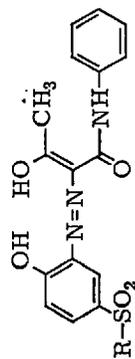
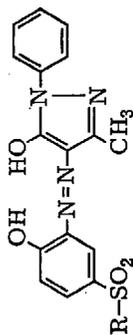
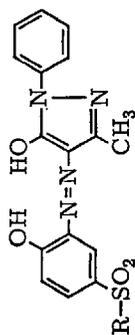
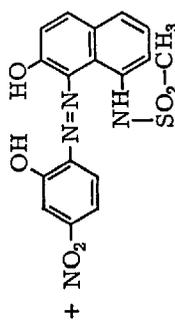
Kobalt: gelbstichig grün

(115)

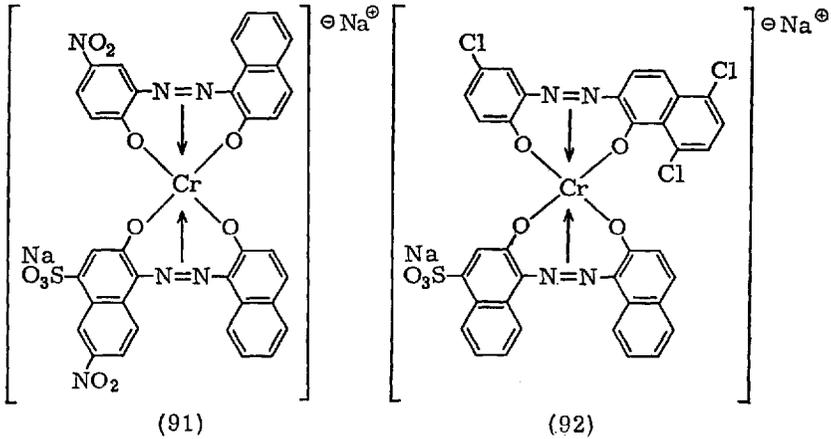


Chrom: grün

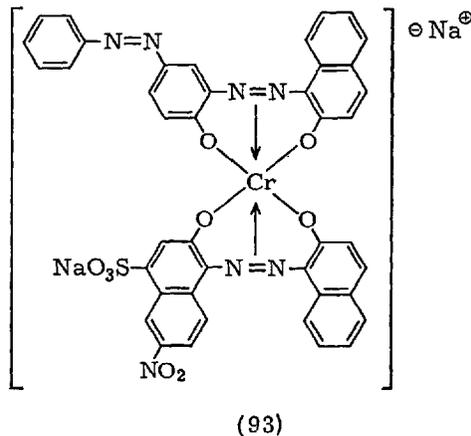
(187)



gruppen. Diese Farbstoffe werden daher als einheitliche Mischkomplexe stufenweise über den 1:1-Komplex aufgebaut. Eine besondere Rolle spielen sie für Marineblau- (92) und Schwarzfärbungen (91) sowie für Dunkelbraun-Nuancen.



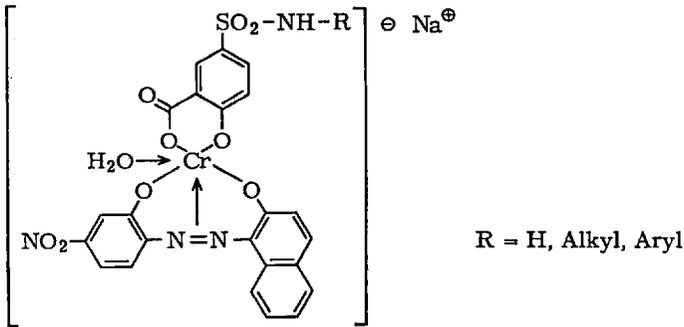
Auch 1:2-Komplexe von Disazofarbstoffen (474) sowie Mischkomplexe aus Mono- und Disazofarbstoffen wurden beschrieben (248) und haben als Schwarznuancen technische Bedeutung erlangt (93).



Die bei der Chromierung nach dem Chromsalicylat-Verfahren beschriebenen Mischkomplexe, die je ein Farbstoffmolekül und einen Salicylsäurerest an das Chromatom gebunden enthalten, haben in abgewandelter Form für die Wollfärberei technische Bedeutung erlangt. In einer größeren Zahl von Patentschriften wird die definierte Herstellung der-

artiger Mischkomplexe durch Anlagerung von farblosen, meist zwei-zähligen Liganden an 1:1-Chromkomplexe von Azofarbstoffen beschrieben (29, 34, 50, 48, 44, 46, 206, 207). Als farblose Komplexbildner werden Brenzcatechin, Salicylsäure, 8-Hydroxy-chinolin, Phthalsäure u.a. genannt.

Praktisch eingesetzt wurden besonders die Salicylsäuresulfamide (94). Sie verleihen den Komplexen ausreichende Wasserlöslichkeit und zugleich genügende Stabilität gegen Disproportionierung unter den Färbe-



bedingungen. Durch Variation des Substituenten in der Sulfamidgruppe läßt sich außerdem das färberische Verhalten dieser Mischkomplexe regulieren. Farbstoffe dieses Typus kamen erstmals 1954 als Neopalatin-Farbstoffe (BASF) in den Handel. Beim Färben von Wolle haben sie gegenüber den 1:2-Komplexen mit zwei Molekülen Azofarbstoff den Vorteil, daß sie besser egalisieren und reinere Farbtöne liefern (563). Da man überdies im mäßig sauren pH-Gebiet, also im Bereich des isoelektrischen Punktes der Wolle, färben kann, ist eine weitgehende Schonung des Substrats gewährleistet. Die Neopalatin-Farbstoffe nehmen somit eine Mittelstellung ein zwischen den stark sauer färbenden 1:1-Chromkomplexen von Azofarbstoffen mit Sulfosäuregruppen und den anionischen 1:2-Komplexen sulfogruppenfreier Azofarbstoffe (mit Sulfon- bzw. Sulfonamidgruppen) mit neutraler bis schwach saurer Färbeweise.

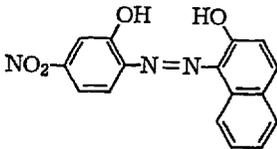
Bei der Herstellung der Neopalatin-Farbstoffe geht man stufenweise vor: Zunächst chromiert man den sulfogruppenfreien Azofarbstoff im organischen Lösungsmittel zum 1:1-Komplex. Als Reaktionsmedium bevorzugt man Glykole. Gewisse Vorteile bietet die entmethylierende Chromierung von o-Hydroxy-o'-methoxy-Azoverbindungen. Dann folgt die Anlagerung des farblosen Komplexbildners entweder im gleichen Lösungsmittel oder in einem getrennten Arbeitsgang. Da hierzu schon milde Reaktionsbedingungen in wäßrigem Medium ausreichen, kann man die

Anlagerung auch unter Färbebedingungen im Färbebad vornehmen. Man macht davon Gebrauch beim Färben von Polyamidfasern mit 1:1-Chromkomplexen sulfogruppenhaltiger Azofarbstoffe (49). Ohne Nachbehandlung erhält man nämlich Färbungen, die bei der alkalischen Wäsche der gefärbten Faser zu Farbtonumschlägen neigen (Übergang vom Aquo- zum Hydroxykomplex). Mit der Anlagerung des mehrzähligen farblosen Liganden kommt es zu einer Stabilisierung der Koordinationssphäre.

c) Technologie der Kupfer- und Nickelkomplexe

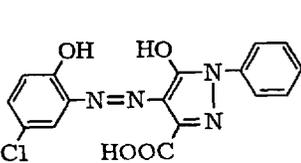
Verglichen mit den Komplexverbindungen des dreiwertigen Chroms und Kobalts sind bei sulfogruppenfreien *o,o'*-disubstituierten (*o,o'*-Dihydroxy-, -Hydroxycarboxy-, -Hydroxyamino-) Azofarbstoffen die 1:1-Komplexe der zweiwertigen Metalle Kupfer und Nickel technisch von untergeordneter Bedeutung. Nicht nur von den Ausgangsfarbstoffen her, sondern auch als Neutralkomplexe sind sie sowohl in Wasser, als auch in organischen Solventien schwer löslich.

Mit Kupfer- und Nickelkomplexen sulfogruppenfreier Azofarbstoffe kann man aus wäßriger Dispersion synthetische Polyamide färben (152, 155):

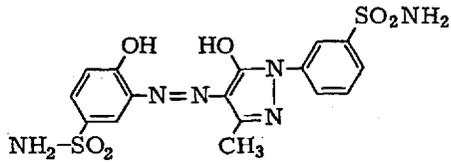


Kupferkomplex violett auf Nylon
Nickelkomplex rotviolett auf Nylon

Auch Komplexe carboxyl- (275) oder sulfonamidgruppenhaltiger (3a) Azofarbstoffe kommen hierfür in Betracht.



Cu-Komplex orangerot auf Nylon



Cu-Komplex gelb auf Nylon

Da die Umsetzung von Kupfer- und Nickelverbindungen mit metallisierbaren Azofarbstoffen sehr schnell und unter milden Reaktionsbedingungen verläuft, kann man die Komplexbildung auch auf der Faser vornehmen. Davon wurde bereits frühzeitig Gebrauch gemacht bei der Kupfersalz-Nachbehandlung von Naphthol-Färbungen auf Baumwolle. Es

kamen Farbstoffe mit einer *o,o'*-Dihydroxy- oder mit einer *o*-Hydroxy-*o'*-alkoxy-Azogruppierung in Betracht, insbesondere blaue Disazofarbstoffe aus tetrazotiertem *o*-Dianisidin (279, 280). Neben einer durch die Komplexbildung hervorgerufenen Farbtonverschiebung bringt eine derartige Nachbehandlung auch eine Verbesserung der Licht- und Naßechtheiten. Beschrieben sind auch noch auf der Faser metallisierbare Farbstoffkombinationen mit *o*-Amino-Azoverbindungen als Diazotierungskomponenten (188, 192) und solche mit *o*-Hydroxy-Azoverbindungen als Kupplungskomponenten (278, 321).

Eine besonders hohe Stabilität erreicht man durch Nachmetallisieren von Farbstoffen, die einen an der Komplexbildung beteiligten Heterocyclus enthalten (347, 382, 291). Diese Entwicklung hat besonders in letzter Zeit zunehmend an Bedeutung gewonnen (vgl. Abschn. 3f).

Die 1:1-Neutralkomplexe von wasserlöslichen substantiven Farbstoffen werden technisch seit langem eingesetzt, und zwar kommen ausschließlich Kupferkomplexe in Betracht. Nickelkomplexverbindungen finden trotz ihrer hohen Lichtechtheit (412) wegen ihrer geringeren Stabilität keine Verwendung.

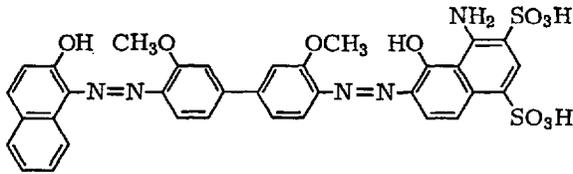
Für die Wollfärberei sind die Kupferkomplexfarbstoffe wegen ihrer mäßigen Säurestabilität im allgemeinen nicht geeignet. Auf Baumwolle, die – selbst säureempfindlich – vor allem alkalischen Naßbehandlungen unterworfen wird, sind sie dagegen ausreichend beständig.

Es kommt noch ein weiterer Grund hinzu, der für die Verwendung kupferhaltiger Azofarbstoffe in der Baumwollfärberei spricht: Die Substantivität der Farbstoffe zur Baumwolle wird durch die Kupferkomplexbildung nicht beeinträchtigt.

Die Substantivität der Baumwollfarbstoffe hängt bekanntlich von der Größe und der Gestalt der Moleküle ab (13, 424, 494). Sie müssen gestreckt und planar aufgebaut sein und sollen mindestens acht konjugierte Doppelbindungen enthalten. Eine wesentliche Rolle spielt auch der mehr oder weniger stark ausgeprägte hydrophile Charakter: Mit zunehmender Zahl der Sulfogruppen nimmt die Substantivität ab.

Diese Voraussetzungen werden durch die Kupferkomplexbildung nicht gestört, wohl aber durch die dreidimensionale Struktur der 1:2-Chrom- und Kobaltkomplexe, bei denen die Substantivität der Ausgangsfarbstoffe weitgehend erloschen ist.

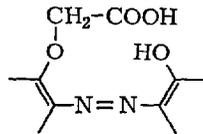
Die Echtheitsverbesserung gewisser substantiver Farbstoffe durch Kupferkomplexbildung hat man zunächst empirisch bei der Nachbehandlung substantiver Färbungen mit Kupfersalzen gefunden (204). Man beobachtete, daß eine Baumwollfärbung mit Diaminblau RW (95) beim „Nachkupfern“ in ihrer Nuance von Neutralblau nach Blaugrün umschlägt. Dabei wird die Lichtechtheit beträchtlich erhöht, während sich die Waschechtheit nicht wesentlich ändert. Da unter den angewandten



(95)

Bedingungen (Behandeln der Faser mit Kupfersulfat und Essigsäure bei 80°C) die Methoxylgruppe erhalten bleibt, ist der entstandene Komplex nur wenig stabil. Der Farbton kehrt daher nach mehrmaliger Wäsche zur Ausgangsnuance zurück (390).

Farbstoffe mit einer *o,o'*-Dihydroxy-Azogruppierung ergeben dagegen bei der Kupfersalz-Nachbehandlung Komplexe, die gegen die alkalische Wäsche stabil sind. Dies gilt auch für die *o*-Hydroxy-*o'*-carboxy-Gruppierung (202, 325, 200), die außerdem noch den Vorteil bietet, daß durch die Komplexbildung die wasserlöslichmachende Funktion der Carboxylgruppe ausgeschaltet wird. Außer der Verbesserung der Lichtechtheit erzielt man somit auch eine beträchtliche Erhöhung der NaBechtheit. Die gleichen Funktionen erfüllt die *o*-Hydroxy-*o'*-carbomethoxy-Azogruppierung (58, 346), die in zahlreichen substantiven Nachkupferungsfarbstoffen enthalten ist (vgl. Abschn. 5).



Auf dieser Basis wurden die Sortimente der

Benzoecht kupfer-Farbstoffe (IG-Farbenindustrie,
Farbenfabriken Bayer) und
Coprantin-Farbstoffe (Ciba)

entwickelt, denen sich als weitere Sortimente die Cuprofix- (Sandoz) und Cuprophenyl-Farbstoffe (Geigy) anschlossen (143, 236, 437, 385).

Will man waschechte Färbungen erzielen, so müssen die auf der Faser vorliegenden Kupferkomplexfarbstoffe in Wasser praktisch unlöslich sein. Dies tritt an sich schon durch die Komplexbildung der *o,o'*-Dihydroxy-Azogruppierung in gewissem Maße ein, da die hydrophilen Hydroxylgruppen hierbei „verschlossen“ werden. In erhöhtem Maße ist dies der Fall, wenn wasserlöslichmachende Carboxylgruppen an der Komplex-

bildung beteiligt sind. Aus diesem Grunde findet man in substantiven Nachkupferungsfarbstoffen häufig auch die „extern komplexbildende“ Salicylsäuregruppierung (vgl. Abschn. 9).

Die Bildung schwer löslicher Kupferkomplexe auf der Faser bedingt eine zweibadige Färbeweise, um eine Ausfällung des Komplexfarbstoffes im Färbebad zu vermeiden. Man färbt in einem ersten „stehenden“ Bad die Cellulose substantiv und schließt in einem zweiten Bad die Nachbehandlung mit Kupfersalzen an.

In neuerer Zeit wendet man auch die einbadige Färbeweise an. Sie setzt Farbstoffe mit sehr hoher Substantivität voraus. Dem nach der Färbung praktisch ausgezogenen Färbebad setzt man das Kupfersalz in einer speziell aufbereiteten Form zu (123): Man verwendet Hilfskomplexe des Metalls mit Amininen, denen außerdem kationische Verbindungen zugesetzt sind, die mit den Sulfogruppen der Farbstoffe unter „Verlackung“ schwerlösliche Salze bilden (390, 236, 123).

Neben den Nachkupferungsfarbstoffen wurden zum Färben von Baumwolle auch substantive Farbstoffe herangezogen, die als Kupferkomplexe bereits fertig vorgebildet sind.

Anders als bei den einheitlichen Sortimenten der Wollfarbstoffe (die entweder nur aus metallfreien oder nur aus metallhaltigen Farbstoffen aufgebaut sind) handelte es sich hier um den Ausbau bereits bestehender Sortimente, z. B. der

- Sirius-Lichtfarbstoffe (IG-Farbenindustrie,
Farbenfabriken Bayer)
- Chlorantin-Lichtfarbstoffe (Ciba)
- Solar-Farbstoffe (Sandoz)
- Diphenyl-Echtfarbstoffe (Geigy)

Man entwickelte Einzelfarbstoffe spezieller Nuancen (vor allem: Violett, Blau, Grün, Grau, Braun) mit besonders hoher Lichtechtheit.

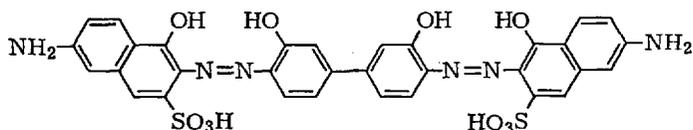
Bereits 1915 ist die Herstellung technisch verwertbarer substantiver Kupferkomplexfarbstoffe in einer Patentschrift der Ciba (117) beschrieben, doch wurde schon früher auf diese Möglichkeit hingewiesen (431).

Wegen ihres Struktureichtums läßt sich aus Dis- und Polyazofarbstoffen eine Vielzahl von Komplexfarbstoffen herstellen. Weitere Möglichkeiten brachte die Einbeziehung der Verfahren der entalkylierenden Kupferung und des Halogenaustauschs in o-Hydroxy-o'-chlor-Azofarbstoffen (vgl. Abschn. 3d). Auch die oxydative Kupferung läßt sich auf diesem Gebiet vorteilhaft anwenden.

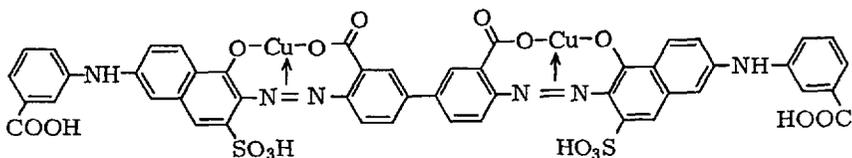
Diese Vielfalt der Synthesewege erhöht sich ferner durch die Möglichkeit, aus niedermolekularen Farbstoffkomplexen durch nachfolgende Schritte wie Acylierung, Kondensation, Ankupplung oder Weiterdiazotierung höhermolekulare, substantive Komplexfarbstoffe aufzubauen.

In der folgenden Tab. 4 sollen an einigen Beispielen die Strukturprinzipien substantiver Kupferkomplexfarbstoffe veranschaulicht werden:

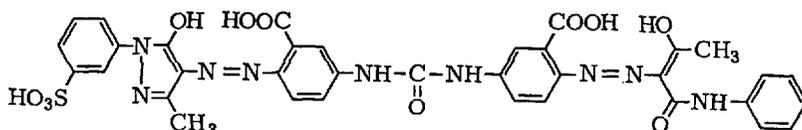
Tabelle 4. *Direkte Komplexbildung aus o,o'-Dihydroxy- oder Hydroxycarboxy-Azofarbstoffen*¹



Coprantinreinblau 2GLL (Nachkupferung auf der Faser) (C.I. 23165)

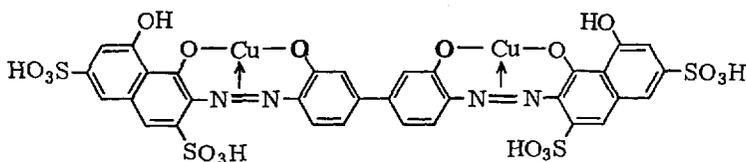


Siriuslichtblau 3RL (326) (C.I. 22810)

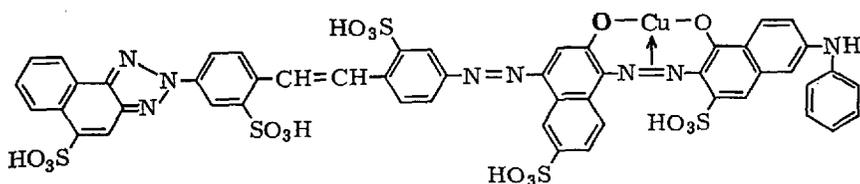


Benzoecht kupfergelb RLN (201) (C.I. 25345)
(Nachkupferung auf der Faser)

*Entalkylierende Kupferung*²:



Siriuslichtblau GL (350) (C.I. 23160)



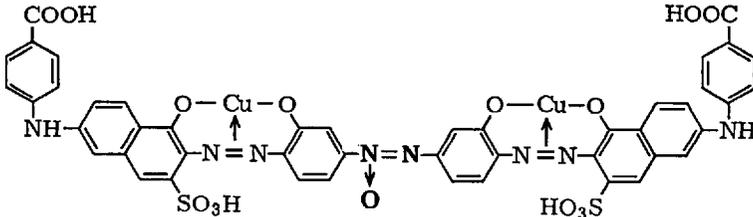
Siriuslichtgrün BTL (342) (C.I. 27970)

¹ Vgl. Venkataraman (458), S. 601; Ullmann (456a), Bd. IV, S. 116; BIOS Nr. 1548.

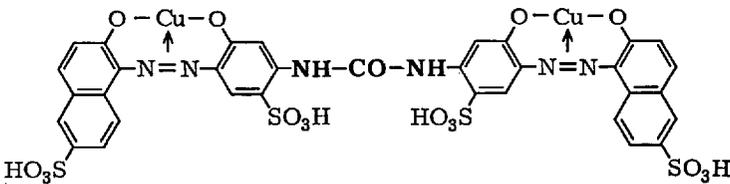
² O fettgedruckt kennzeichnet durch Entalkylierung aus OCH₃ entstandene O-Atome.

Tabelle 4 (Fortsetzung)

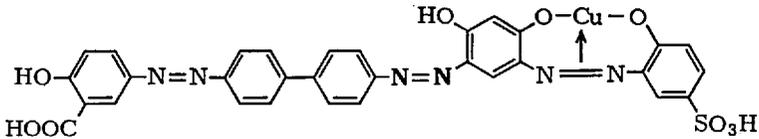
Nachträgliche Molekülvergrößerung³:



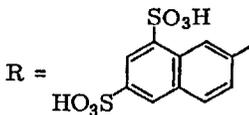
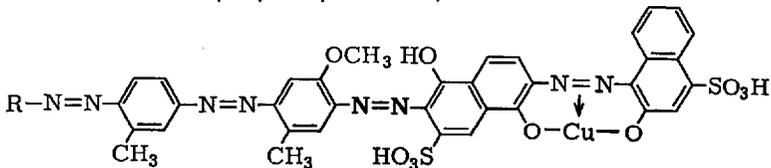
(aus 2 Mol Nitroverbindung, reduziert zur Azoxyverbindung)
Siriuslichtgrau VGL (323, 324) (C.I. 25040)



(aus 2 Mol Nitroverbindung, reduziert, phosgeniert)
Siriuslichtrotviolett RL (330) (C.I. 25410)



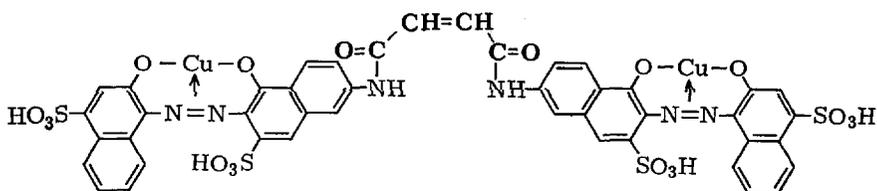
(Cl-Austausch bei Komplexbildung der Monoazo-Verbindung, dann Kupplung)
Siriuslichtbraun BRS (322) (C.I. 30145)



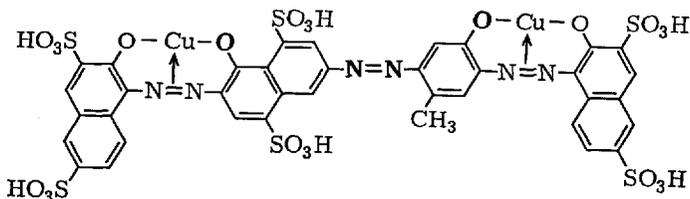
(Ankupplung des Monoazo-Kupferkomplexes)
Olivgrün (468)

³ Durch Fettdruck hervorgehoben.

Tabelle 4 (Fortsetzung)



(Acylierung von 2 Mol Aminoazoverbindung mit Fumarsäuredichlorid)
Blauviolett (467)



oxydativ gekupfert, Nitroverbindung reduziert, weiterdiazotiert, dann ent-
methylierend gekupfert)
Graublau (191)

Die Kupferkomplexe von wasserlöslichen *o,o*-Dihydroxy- bzw. *o*-Hydroxy-*o'*-carboxy-Azofarbstoffen bilden sich unter milden Bedingungen, praktisch schon bei Raumtemperatur, im schwach sauren pH-Bereich (497). Aus Löslichkeitsgründen wendet man bei der technischen Herstellung erhöhte Temperaturen an. Zuweilen empfiehlt es sich, die Komplexbildung im alkalischen Bereich vorzunehmen. (Bei Zugabe von Ammoniak wird ein NH_3 -Molekül als 4. Koordinationspartner in den Komplex aufgenommen.) Als Kupfersalz verwendet man technisches Kupfersulfat ($\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$). Metallisiert man im sauren Bereich, so puffert man die freiwerdende Mineralsäure mit Na-Acetat ab.

Bisweilen legt man das Kupfersalz schon während der Kupplung zusammen mit der Kupplungskomponente vor. Bei Kupplungen auf Aminonaphtholsulfosäuren wird dadurch sogar die Kupplungsgeschwindigkeit erhöht (2).

Die entalkylierende Kupferung von *o*-Hydroxy-*o'*-methoxy-Azofarbstoffen erfordert energischere Bedingungen; sie wird technisch über 100°C im Druckgefäß ausgeführt. Auch hier bringt ein Zusatz von Ammoniak oder Aminen (Pyridin, Mono- oder Diäthanolamin) zuweilen Vorteile (107).

Unter Bedingungen, die längeres Erhitzen erfordern, kann sich ein Zusatz von metallischem Kupfer bei der Kupferkomplexbildung auf die Farbstoffe schonend auswirken; man erhält reinere Nuancen (3, 337).

Der Einbau von Aminen in die Koordinationssphäre des Kupfers beeinflusst das physikalische und färberische Verhalten der Farbstoffe. Man macht davon Gebrauch, indem man durch Zugabe von aliphatischen Aminen mit hydrophilen Gruppen die Wasserlöslichkeit schwer löslicher Kupferkomplexfarbstoffe erhöht (389, 106, 125, 391). Da der Aminrest auf der Cellulosefaser wieder abgespalten wird, resultieren auf diesem Wege hoch naßechte substantive Färbungen (Cupranon-Farbstoffe der Ciba). Dieser Effekt spielt auch eine Rolle bei der kontinuierlichen Färbung von Cellulose mit substantiven Kupferkomplexfarbstoffen (554.)

Eine spezielle Verwendung von Kupfer- und Nickelkomplexen sulfierter bzw. phosphorsäuregruppenhaltiger Azofarbstoffe besteht im Färben von anodisch oxydiertem Aluminium (Eloxal) (156).

d) Metallkomplexe für spezielle Anwendungsgebiete

Die Vorteile der Metallkomplexbildung – Farbtonverschiebung, höhere Lichtechtheit – wurden auch auf einem speziellen Gebiet wahrgenommen, das seit etwa einem Jahrzehnt zunehmende technische Bedeutung erlangt hat: Die zahlreichen Sortimenten der *Reaktivfarbstoffe* enthalten fast ausnahmslos auch Metallkomplexfarbstoffe, die die Palette vorwiegend im Braun, Violett, Bordeaux und Marineblau ergänzen. Wie die Beispiele in Tab. 5 zeigen, handelt es sich mit wenigen Ausnahmen um sulfogruppenhaltige o,o'-Dihydroxy-Azofarbstoffe.

Tabelle 5. *Metallhaltige Reaktivfarbstoffe*

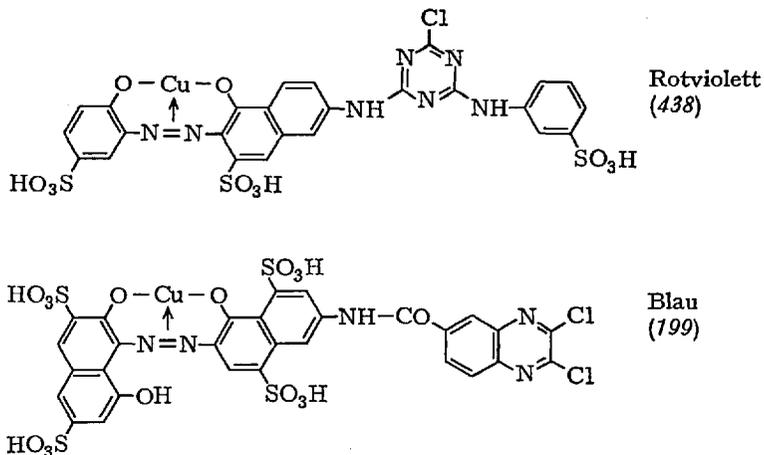


Tabelle 5 (Fortsetzung)

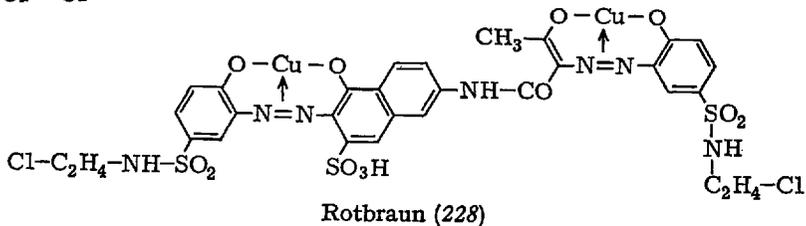
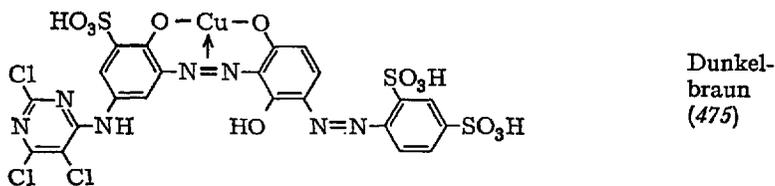
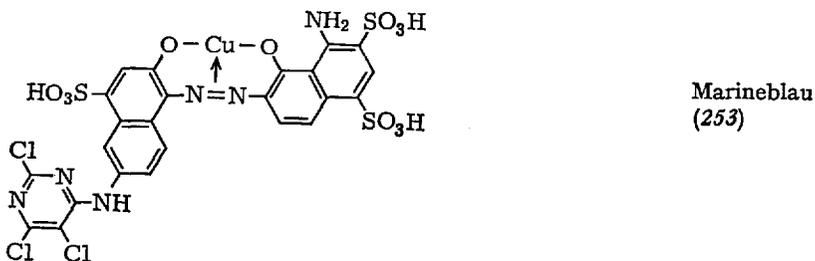
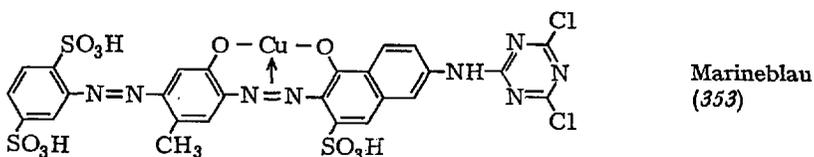
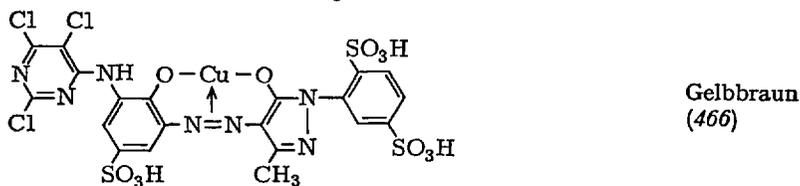
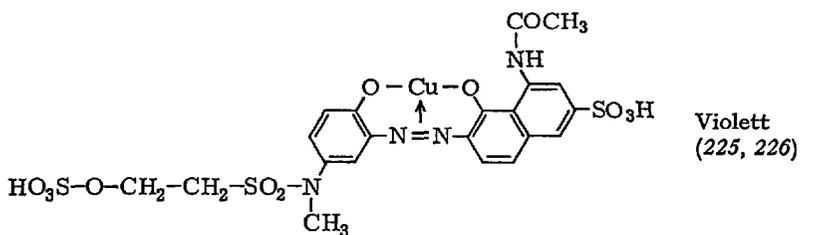
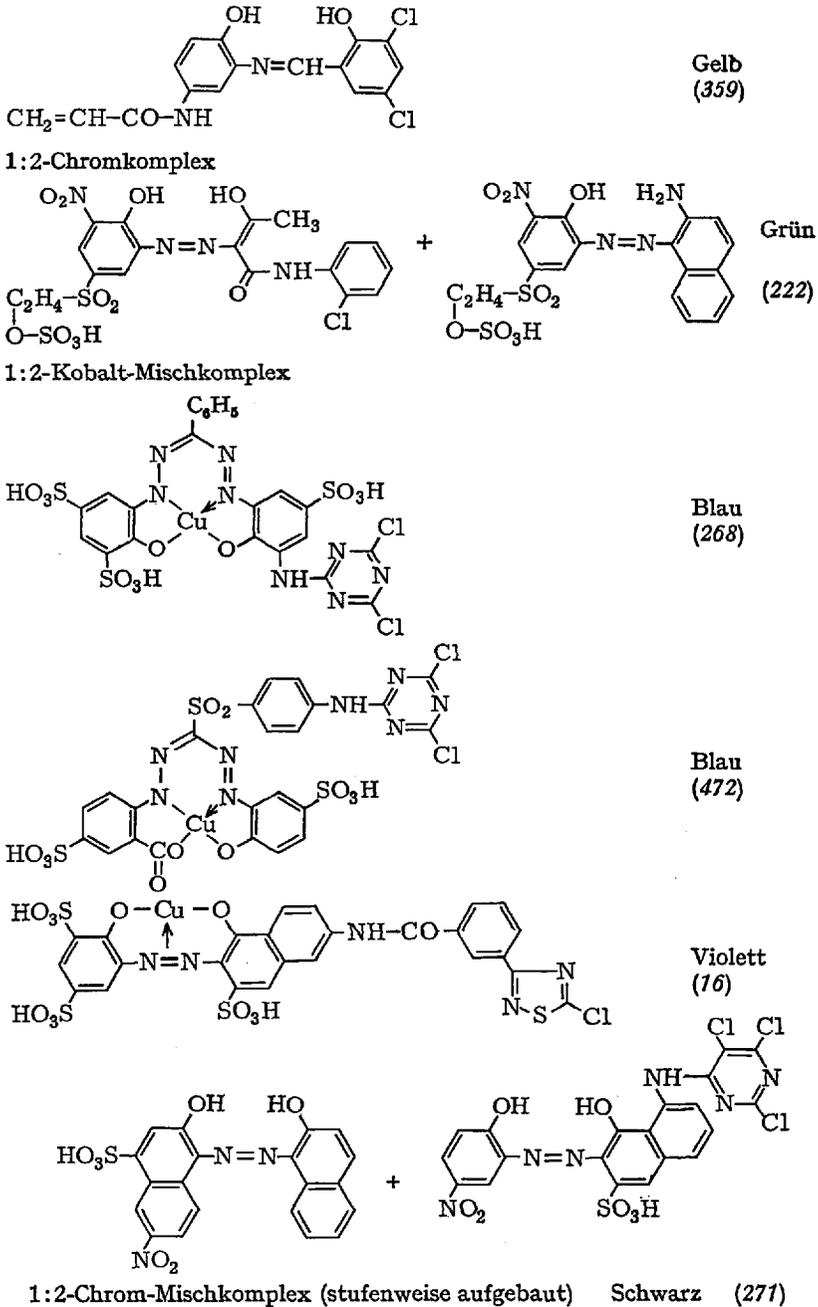
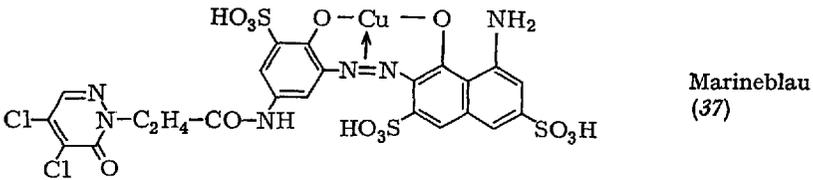
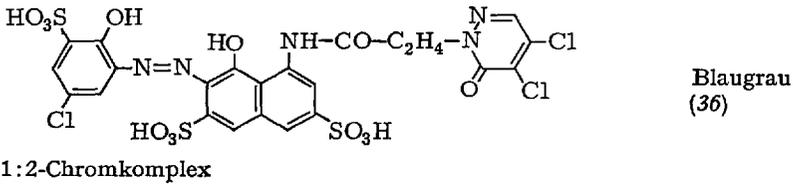


Tabelle 5 (Fortsetzung)

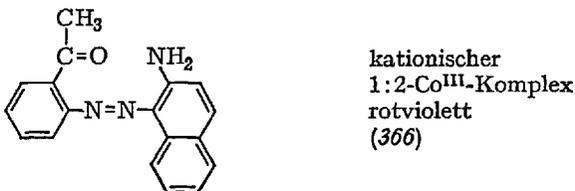
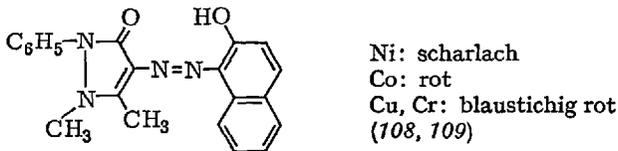
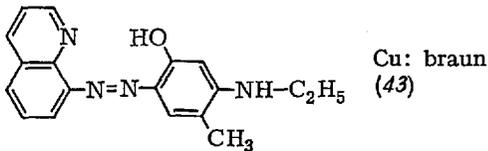


(Tabelle 5 (Fortsetzung))

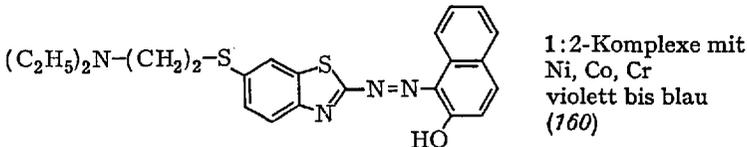
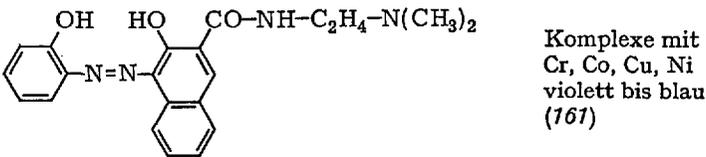
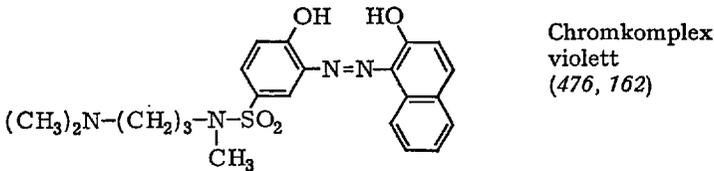
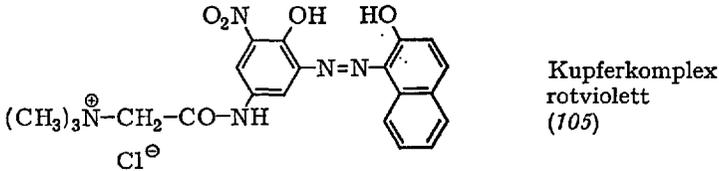


Auch unter den *basischen Farbstoffen*, die man zum Färben von Polyacrylnitrilfasern einsetzt, trifft man Metallkomplexverbindungen an. Entweder handelt es sich um kationische Komplexe (a) oder um Neutralkomplexe mit einer extremen basischen Gruppe (b).

a) *kationisch*

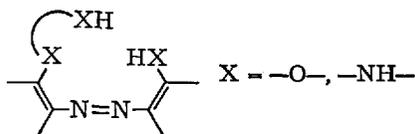


b) *extern basisch*



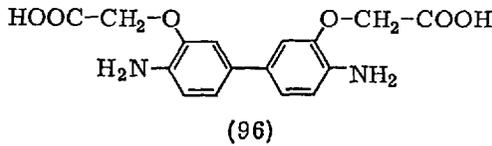
5. Tri- und polycyclische Komplexe von Azofarbstoffen

Mißt man die Bedeutung der Metallkomplexfarbstoffe an der Zahl der eingeführten Handelsmarken, so treten die hier und im folgenden besprochenen Verbindungsgruppen hinter den mono- und bicyclischen Komplexen zurück. Indessen hat besonders die Chemie der tricyclischen Komplexe eine wesentliche Bereicherung unserer Kenntnisse gebracht. Ist einer der beiden Substituenten in *ortho*-Stellung zur Azogruppe komplexchemisch bifunktionell, so liegen *Azoverbindungen* vor, die 4-zählige

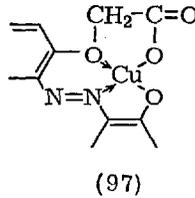


und – je nach Natur des Brückengliedes X – zweiwertige (-O-) oder dreiwertige (NH-)Liganden darstellen.

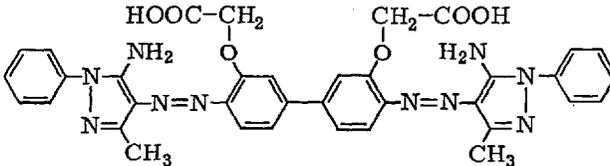
Sauerstoff als Brücken-X-Atom ist nur in Diazotierungs-Komponenten möglich. Als Komponenten für Kupferkomplexe substantiver Azofarbstoffe hat das Diamin (96) technische Bedeutung (58).



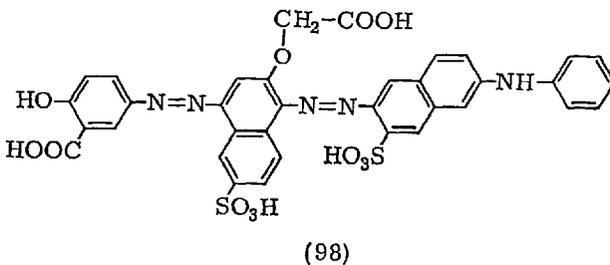
Beim Kupfern auf der Baumwollfaser entsteht die Komplexstruktur (97) (453):



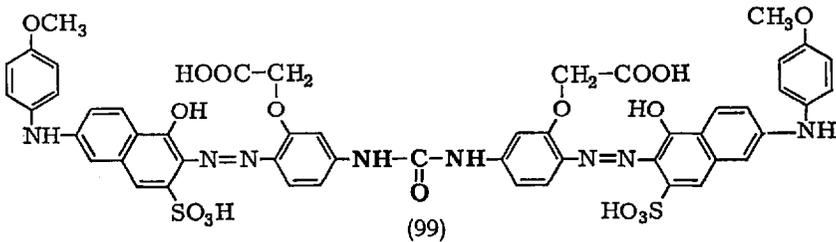
Als Beispiel sei das Benzoechtkupferrot GGL (C.I. 24565) angeführt (348):



Diese o-Azoglykolsäure-Gruppierung kann in substantiven Farbstoffen auch als Mittelkomponente (98) vorkommen (320) oder durch nachträg-

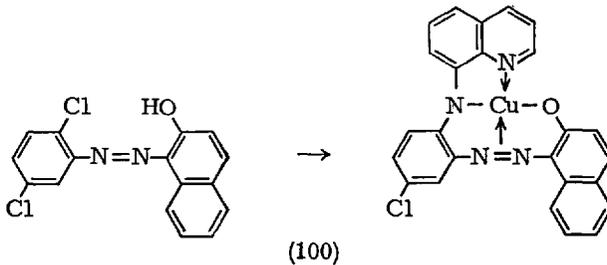


liche Molekülvergrößerung (99) in Dis- und Polyazofarbstoffe eingebaut werden (325).

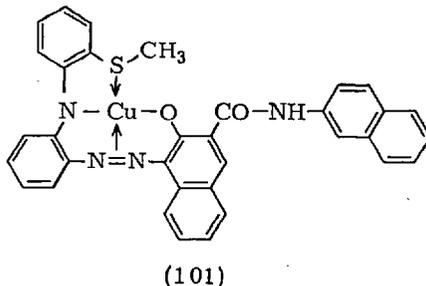


Benzoecht kupferviolett \pm 3 BL (C. I. 25420)

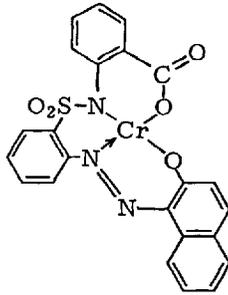
Auch ein zur Azogruppe o-ständiges Chloratom (s. Abschn. 3 d) eignet sich wegen seiner Reaktionsfähigkeit zur Einführung eines bifunktionalen Liganden (351) (100).



Man kann die Reaktion auch auf der Faser ausführen. Mit o-substituierten iso- oder heterocyclischen Aminen entstehen auf diese Weise kupferhaltige Pigmente mit meist brauner Farbe (101) (62):

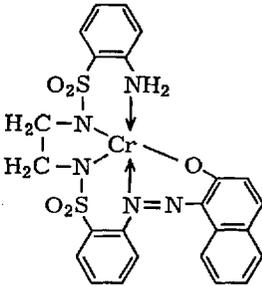


Als Brückenglied für bifunktionelle Liganden kommt auch die substituierte Sulfonamidgruppe (102) in Betracht (195, 261, 491) (die freie $-\text{SO}_2\text{NH}_2$ -Gruppe gibt für sich allein keine stabilen Komplexe).

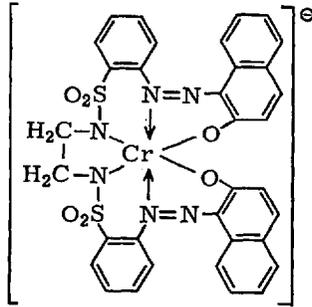


(102)

Verknüpft man zwei Sulfonamidgruppen durch einen Alkylrest, so gelangt man zu tetracyclischen Monoazo-Komplexen (103) bzw. zu pentacyclischen Disazo-Komplexen (104):

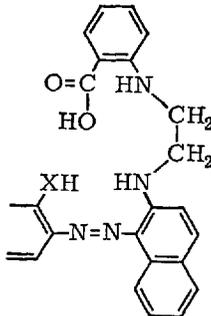


(103)



(104)

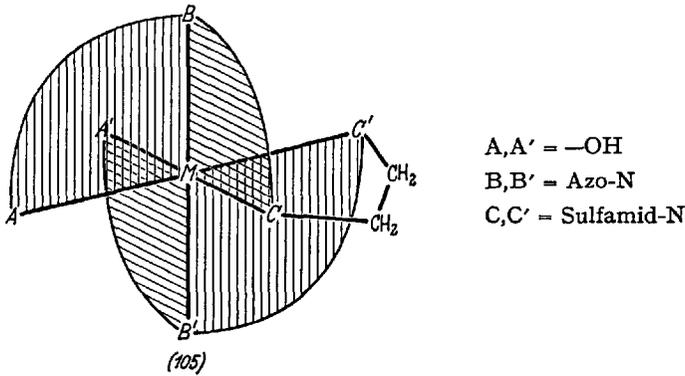
Tetracyclische Komplexe entstehen möglicherweise auch mit der koordinativ dreizähligen Kupplungskomponente (105) (186).



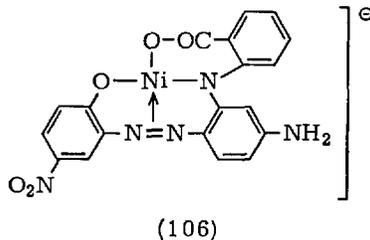
(105)

Da die Oktaederanordnung um das Zentralatom eine Valenzwinkelung erfordert, könnte man bei dem Disazofarbstoff (104) zunächst anneh-

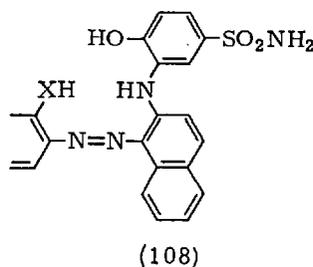
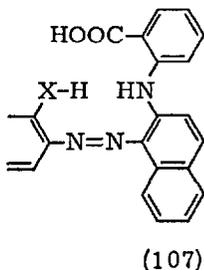
men, daß die beiden Molekülhälften wie zwei Einzelmoleküle als anionische 1:2-Chromkomplexe angeordnet sind. Die Absorptionsspektren (2 Maxima) geben jedoch zu erkennen, daß die Molekülteile in sich verdreht in einer Sandwich-Struktur (105) vorliegen (489) (vgl. Abschn. 3 c).



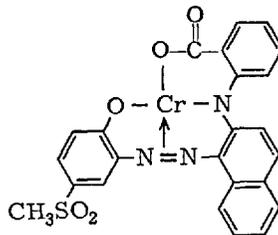
Bifunktionelle Substituenten in der Kupplungskomponente gehören vorwiegend dem Diphenylamin-Typus an. Hier liegt also das Brückenglied X als Iminogruppe vor. Als Beispiel sei ein brauner Farbstoff (106) für Polyamidfasern angeführt (276):



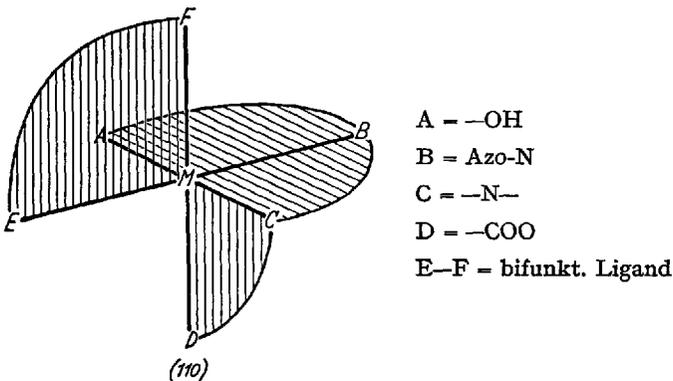
Besonders eingehend wurden in der Naphthalinreihe Derivate des Phenyl- β -naphthylamins mit einer *ortho*-ständigen Carboxyl- (107) (244) bzw. Hydroxylgruppe (108) (183) untersucht.



Mit den zweiwertigen Metallen Nickel oder Kupfer bilden die daraus erhaltenen Farbstoffe 1:1-Komplexe, die einbasige Farbsäuren darstellen (497). Technisch wichtiger sind jedoch die 1:1-Komplexe dreiwertiger Metalle (109), insbesondere des Chroms (245).



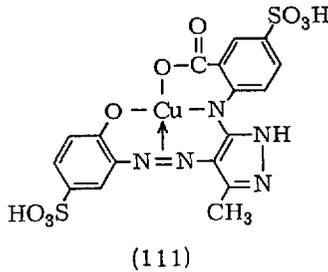
Unter Auffüllung der restlichen Koordinationsstellen mit Neutralliganden (H_2O , NH_3) bilden sich Neutralkomplexe. Es können sich aber auch zweizählige Liganden wie Äthylendiamin, 8-Hydroxy-chinolin oder Salicylsäure anlagern, was nur so zu erklären ist, daß das Farbstoffmolekül im oktaedrischen Komplex eine gewinkelte Lage einnimmt (110). Nur dann kann nämlich der bifunktionelle Ligand benachbarte Koordinationsstellen besetzen.



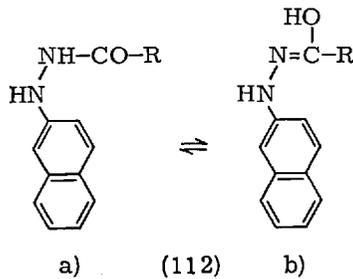
Mit 8-Hydroxy-chinolin erhält man auf diese Weise koordinativ abgesättigte anionische Chrom-Komplexe, die sich gegenüber Wolle färberisch ebenso verhalten wie die anionischen 1:2-Kobalt- und Chromkomplexe von *o,o'*-Dihydroxy-Azofarbstoffen (262). Mit ihren brillanten Grüntönen bedeuten diese tricyclischen Chromkomplexe eine wertvolle Ergänzung der Palette neutral ziehender Wollfarbstoffe.

Neue Metallkomplexfarbstoffe, Struktur und färberische Eigenschaften

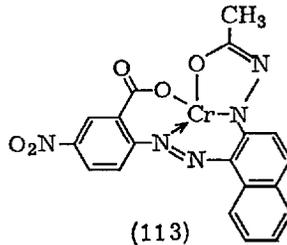
Ähnliche Komponenten mit bifunktionellen Liganden sind auch in der Pyrazolonreihe beschrieben (423). Die entsprechenden Azofarbstoffe bilden ebenfalls tieffarbige tricyclische Metallkomplexe (111).



Schließlich eignen sich auch acylierte β -Naphthylhydrazine (112) als Kupplungskomponenten für tricyclische Komplexe (22, 298, 187).



Betrachtet man die Acylhydrazin-Gruppierung in der Enolform (b), so erkennt man ihren bifunktionellen Charakter (298). Der Chromkomplex des Farbstoffs (113) ergibt auf Wolle brillante grüne Färbungen.

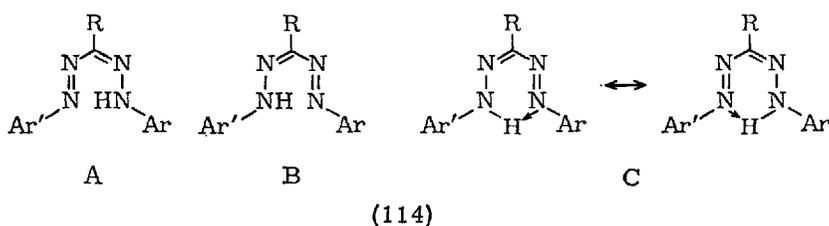


Auch die Nickel- und Kobaltkomplexe sind grün, während der – wahrscheinlich nur bicyclische – Kupferkomplex eine violette Nuance aufweist.

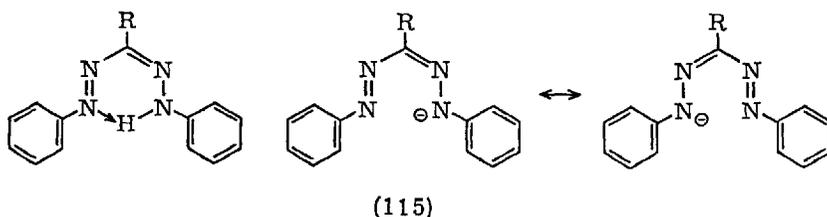
6. Komplexverbindungen, in denen zwei Azo- bzw. Azomethingruppen an der Komplexbildung beteiligt sind⁷

a) Formazyilverbindungen

Formazane, speziell 1,5-Diaryl-formazane, entstehen durch Ankuppeln von Aldehydarylhydrazonen ($R-CH=N-NH-Ar$) mit Aryldiazoniumsalzen ($Ar'-N\equiv N^+ \cdot X^-$) in alkalischem Milieu. Daß die Tautomerie zwischen den beiden möglichen Formen (114) (A) und (B) nur zum Schein besteht, hat schon 1895 von *Pechmann* (442) vermutet.

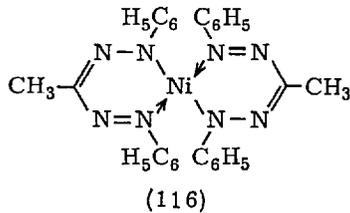


Die Auffassung, daß es sich um ein cheliertes System handelt, wurde 1941 von zwei Seiten (373, 393) vertreten und später durch spektroskopische Untersuchungen (493) gestützt. Es existiert jeweils nur eine Form C mit Wasserstoffbrückenbindung, die als Resonanzhybrid zweier mesomerer Formen stabilisiert ist (115).



Als zweizählige, einwertige Liganden verhalten sich diese Verbindungen komplexchemisch wie mono-o-substituierte Azoverbindungen (374). Wie diese bilden sie mit zweiwertigen Metallen (Co, Ni, Cu) 1:2-Komplexe (116). Der an den Nickel-Komplexen beobachtete Diamagnetismus läßt auf eine planare Struktur schließen (367). Sie ist jedoch sterisch nicht ohne Überlappung der Arylreste möglich, was mit einer gewissen Ver-

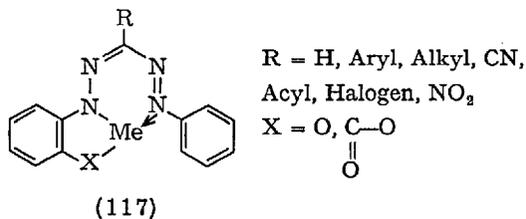
⁷ Aus Gründen einer einheitlichen Systematik werden im folgenden Hydrazongruppen auch dann, wenn sie offensichtlich als solche vorliegen, wie Azogruppen abgehandelt.



drehung der Chelatringe verbunden ist. Eine Auftrennung unsymmetrischer Formazane in optische Antipoden an Quarz ist nur teilweise gelungen. Andererseits spricht auch die geringe Tendenz zur Auffüllung der Koordinationssphäre durch Pyridin für eine gestörte planare Struktur. Mit Kobaltsalzen werden nur 1:2-Co^{II}-Komplexe erhalten. 1:3-Co^{III}-Komplexe sind aus sterischen Gründen nicht möglich, Mit Cu^{II}-Salzen entstehen die Kupferkomplexe in geringen Ausbeuten. Formazyle mit *meso*-ständigen Acylresten (R = -CO-CH₃, -COOC₂H₅) bilden 1:1-Cu^I-Komplexe (300, 302). Enthält jedoch einer der Arylreste eine *ortho*-ständige Alkoxygruppe, so bilden sich Cu^{II}-Komplexe (301).

Ungleich wichtiger sind die 1,5-Diaryl-formazane, die in den Arylresten einen oder zwei *ortho*-ständige komplexbildende Substituenten (OH, COOH) enthalten. Als 3- bzw. 4-zählige Liganden entsprechen sie den *o,o'*-disubstituierten bi- bzw. tricyclischen komplexbildenden Azofarbstoffen. Die Grundlagen für die Chemie dieses Komplextyps sind von Robert Wizinger erarbeitet worden (559, 560).

o-Monosubstituierte 1,5-Diaryl-formazane



Mit zweiwertigen Metallen bilden sich neutrale 1:1-Komplexe (117) (R = C₆H₅, Cu: violett, Ni: grün), deren Farbton bei Auffüllung der koordinativen Lücke mit NH₃ oder Pyridin hypsochrom verschoben wird (mit Pyridin: Ni violett, Cu carminrot).

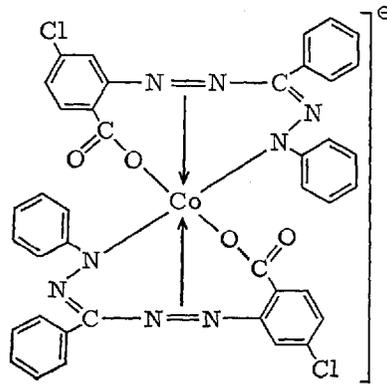
In Substanz faßbar sind nur Komplexe, die sich von einer *ortho*-ständigen Hydroxylgruppe ableiten. Kobalt(II)-Komplexe existieren nur, wenn ein vierter Ligand vorliegt (526). Die Farbe der Komplexe wird auch

durch den *meso*-Substituenten beeinflusst: Für R = CN beobachtet man hypsochrome Effekte. Zugleich verstärkt sich die Tendenz zur Auffüllung der koordinativen Lücke (82).

Bei den 1:1-Komplexen ist eine planare Konfiguration der Liganden anzunehmen. Magnetische Messungen an monomeren ungesättigten Komplexen lassen sich jedoch ohne Annahme einer neuartigen Komplexbindung (292) nicht einwandfrei deuten.

Mit dreiwertigen Metallen (Co, Cr) entstehen anionische 1:2-Komplexe (77, 269, 270). Die komplexchemische Äquivalenz der *o*-Monohydroxydiarylformazane und der *o,o'*-Dihydroxy-Azoverbindungen zeigt sich auch darin, daß Mischkomplexe zwischen diesen beiden Farbstofftypen möglich sind (272).

Die 1:2-Kobaltkomplexe der Mono-*o*-hydroxy- bzw. -carboxy-1,3,5-triphenyl-formazane bilden tiefblaue Farbsalze; ihr anionischer Charakter wurde sowohl durch Salzbildung, als auch durch Elektrophorese bewiesen (77). Im Gegensatz zu den einheitlichen Komplexen der *o*-Hydroxy-Verbindungen, in denen ein System zweier *ortho*-kondensierter Fünf- und Sechsringe vorliegt, wurden beim *o*-Carboxy-Farbstoff (118)



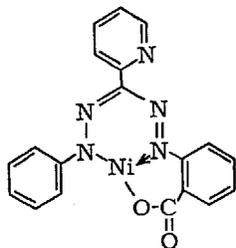
(118)

zwei Komplexe unterschiedlicher Farbe (rotbraun und blau) gefunden, die sich ineinander umwandeln lassen. Es handelt sich um zwei stereoisomere oktaedrische Formen des Komplexes. In Verbindung mit der Aufspaltung der Absorptionsspektren entsprechen diese Befunde vollkommen denen der Azo- und Azomethinreihe (s. Abschn. 3c).

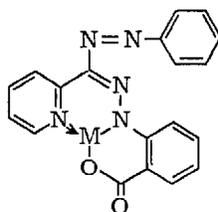
Eingehend untersucht wurden auch die Metallkomplexe von 1-*o*-Hydroxy- bzw. 1-*o*-Carboxyphenyl-5-phenyl-formazanen, die in *meso*-Stellung einen N-Heterocyclus, wie z. B. den α -Pyridyl-, α - und γ -Chinolyl- (507), 8-Chinolyl- (510), 9-Acridyl- (508) oder 2-Chinoxalylrest (506)

enthalten. Sie bilden koordinativ ungesättigte 1:1-Nickelkomplexe (119). Eine intermolekulare koordinative Mitbeteiligung des Hetero-Stickstoffs als vierter Ligand ist wegen der typisch grünen Farbe dieser Komplexe unwahrscheinlich.

Neben einem grünblauen 1:2-Co-Komplex (504) bildet das α -Pyridylformazan noch einen weiteren blauvioletten Komplex gleicher Zusammensetzung, dem die Struktur (120) ($M = \frac{1}{2} \text{Co}$) zugeschrieben wird (77).



(119)

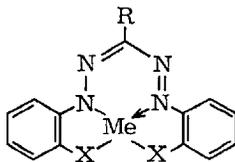


(120)

Von diesen Formazanen mit heterocyclischen Resten in *meso*-Stellung sind besonders die Uran(VI)-Komplexe untersucht worden. Es handelt sich um rote Verbindungen mit einem UO_2 -Kation als Zentralatom, die sowohl dem 1:1- wie auch dem 1:2-Komplextypus angehören können (510, 503–505, 509). Die Zahl der vom Uran beanspruchten Koordinationsstellen des Formazans ist offenbar nicht geklärt.

o,o'-Disubstituierte 1,5-Diaryl-formazane

Diese Verbindungen bilden mit 2- und 3-wertigen Metallen 1:1-Komplexe (121), die im ersten Fall anionischen, im anderen Fall neutralen Charakter haben (559). Je nach Art des *o*-Substituenten X unterscheidet

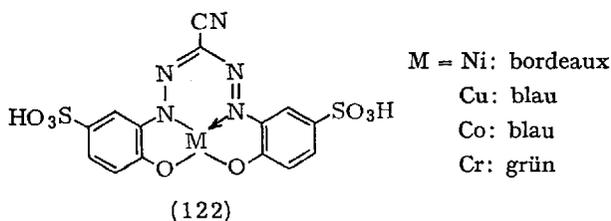


(121)

man *o,o'*-Dihydroxy-, *o,o'*-Dicarboxy- oder *o*-Hydroxy-*o'*-carboxy-diarylformazane. Beschrieben sind auch Komplexe, bei denen einer der Liganden eine Sulfonylaminogruppe ($1 \text{ X} = -\text{NH}-\text{SO}_2\text{CH}_3$) darstellt (274).

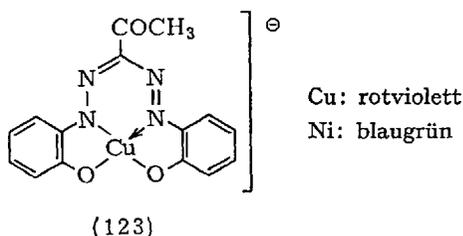
Die anionischen Kupfer- und Nickelkomplexe der tricyclischen Formazane sind rotviolett bis blaugrün. Die Komplexe dreiwertiger Metalle (Co, Cr) sind neutral; ihre Farbe ist blau bis grün. Komplexe mit X = OH als Liganden sind tiefer farbig als solche mit Carboxylgruppen. Die Kobalt- und Chromkomplexe addieren noch zwei Neutralliganden, z. B. Ammoniak oder Pyridin. Die Beständigkeit der Komplexe ist sehr hoch. Ihre intensive Farbe verleiht ihnen die Rolle von Metallindikatoren mit sehr niedriger Erfassungsgrenze (bis zu 1:10000000 (559). Erstaunlich ist die Stabilität und tiefe Farbe der Zink-Komplexe. In biochemischen Untersuchungen wurde die autokatalytische Oxydation eines Zink-Formazan-Komplexes als Enzymmodell herangezogen (175).

Formazyllkomplexe mit Sulfonsäuregruppen (122) sind Gegenstand eines 1945 angemeldeten Patentes der Ciba (124). Schon 1915 wurde allerdings



ein Chromkomplex eines 1,5-Bis-o-hydroxyaryl-formazans mit *meso* ständiger o-Carboxybenzoylgruppe beschrieben, ohne daß man damals die Formazanstruktur erkannt hatte (178).

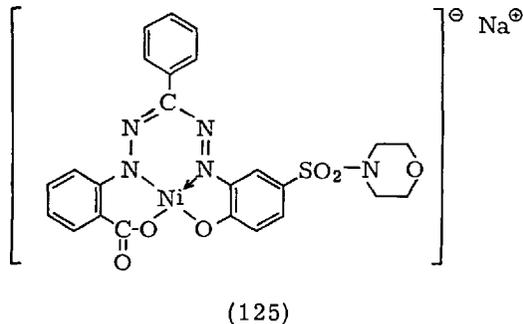
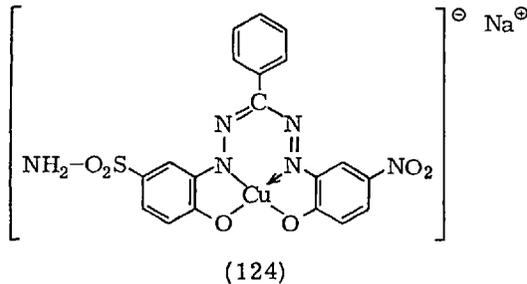
In einer später erschienenen Patentschrift (153) sind wasserunlösliche Kupferkomplexe von Kupplungsprodukten mit Acetessigester als blaue Farbstoffe für das Färben von Nylon beschrieben. Es handelt sich ebenfalls um Formazyllkomplexe mit einem *meso*-ständigen Acylrest. Farbstoffe dieses Typs (123) – auch solche mit *meso*-ständigem Carbanilid-Rest – wurden später auf ihre Eignung zum Färben von Wolle untersucht (455, 549).



Zum Färben von Wolle und Polyamiden eignen sich ferner Komplexe von 1,3,5-Triphenyl-formazanen mit Sulfonamid- bzw. Alkylsulfongruppen (149, 150, 273, 520).

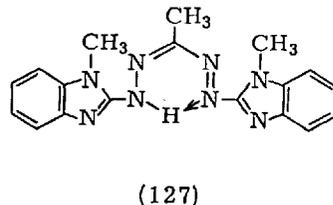
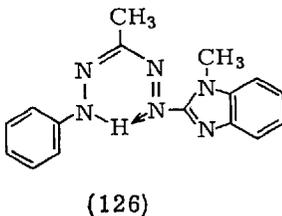
Neue Metallkomplexfarbstoffe, Struktur und färberische Eigenschaften

Ihre Synthese und der Substituenteneinfluß auf Farbe und färberisches Verhalten sind besonders von *E. Ziegler* untersucht worden (568, 569). Die violetten bis grünen anionischen Kupfer- und Nickelkomplexe (124)



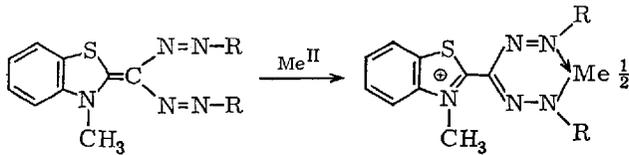
und (125) entsprechen in ihrer Komplexstruktur den anionischen 1:2-Kobalt- und Chromkomplexen von *o,o'*-Dihydroxy-Azofarbstoffen und werden mit diesen gemeinsam zum Aufbau von Wollfarbstoff-Sortimenten verwendet.

Beschrieben sind schließlich auch Formazane mit heterocyclischen Resten in 1- bzw. 5- oder 3-Stellung (126, 127) (74, 75). Dabei kann – wie



bei den Typen (126) und (127) – der Heterocyclus an der Komplexbildung beteiligt sein (126 gibt einen 1:2-Nickelkomplex und einen 1:1-Kupferkomplex) oder es handelt sich um Farbstoffe vom Typus (128),

die durch zweifache Kupplung auf aktivierte Methylengruppen eines heterocyclischen Systems entstehen (552). Wie bei den klassischen Form-



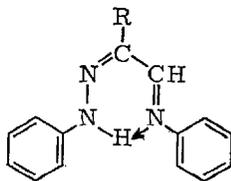
(128)

$\text{Me}^{\text{II}} = \text{Cu, Ni, Co}$

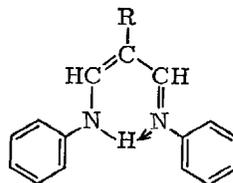
azanen erhält man bathochrom verschobene Nuancen durch Einführung orthoständiger, komplexbildender Substituenten ($-\text{OH}$, $-\text{COOH}$) in den Resten R (136).

Zur Herstellung der Metallkomplexe verfährt man bei den Formazanen ganz allgemein wie bei den Dihydroxyazofarbstoffen. Kupfer- und Ni-Komplexe bilden sich mit Leichtigkeit, wenn man dem gelösten Formazan, evtl. unter Abpuffern der freiwerdenden Säure, zum Beispiel mit Ammoniak, das betreffende Metallsalz zusetzt. Läßt man die zweite Azokupplung in Gegenwart des Metallsalzes ablaufen, so wird diese durch die Komplexbildung katalysiert. Hierzu genügt es auch schon, Zn^{II} -Ionen zuzusetzen (157).

b) Azomethinanalogue der Formazylverbindungen



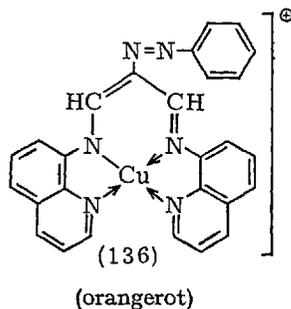
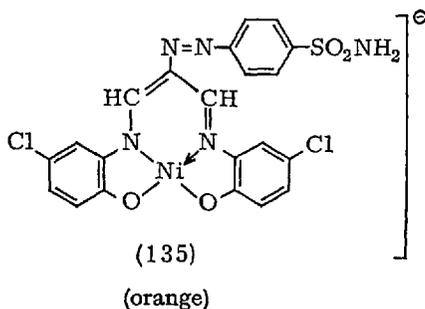
(129)



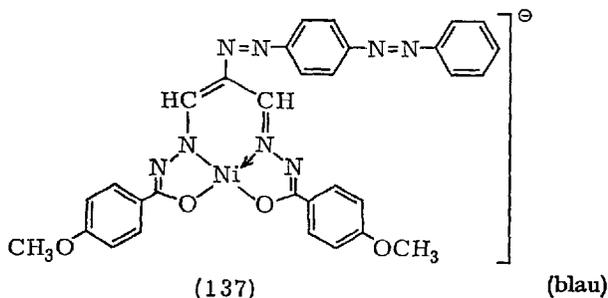
(130)

Glyoxalanil-hydrazone (129) und Malondialdehyd-dianile (130) verhalten sich komplexchemisch wie die Formazane. Mit *ortho*-ständigen komplexbildenden Gruppen in den 1,5-Diaryl-Resten ergeben sich bi- oder tricyclische Chelate. Für den *meso*-Substituenten gelten die gleichen Variationsmöglichkeiten wie in der Formazanreihe ($\text{R} = \text{H}$, Alkyl, Aryl, Acyl, NO_2 u. a.). In *meso*-Stellung durch eine Formylgruppe substituierte Glyoxalanilhydrazone wurden aus Arylazomalondialdehyden erhalten (131, 132) (298, 19, 20).

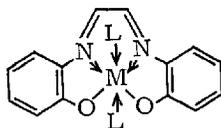
Intensiv farbige Komplexe mit ausgesprochenem Farbstoffcharakter erhält man aus den Dianilen von Arylazomalondialdehyden (298, 38). Die *meso*-ständige Arylazogruppe wirkt offenbar stark auxochrom. Kondensiert man die Arylazomalondialdehyde in Gegenwart zweiwertiger Metalle (Cu, Ni) mit *o*-Aminophenolen, so erhält man anionische Komplexe (135), die Wolle und synthetische Polyamide – je nach den Substituenten – orange bis violett anfärben. Mit heterocyclischen Aminen, z. B. 8-Amino-chinolin, entstehen dagegen kationische Komplexe (136).



Setzt man zur Kondensation an Stelle von *o*-Aminophenolen Acylhydrazide ein, so erhält man mit zweiwertigen Metallen (Cu, Ni, Zn) ebenfalls anionische Komplexe (137), die im Farbton stark bathochrom verschoben sind. Sie eignen sich bevorzugt zum Färben von synthetischen Fasern (78).



Betrachtet man das Glyoxal als ein niedrigeres Homologes des Malondialdehyds, so erkennt man eine formale Analogie zwischen den Di-*o*-hydroxy-anilen der beiden Aldehyde. Die Glyoxal-di-(*o*-hydroxyanile) bilden ebenfalls tricyclische Komplexe (138), sind als Liganden jedoch elektrochemisch zweiwertig.



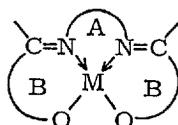
(138)

Die Chelate mit Co^{II} und Ni^{III} sind rotviolett, mit Cu, Mn, Zn und Cd violett (69). Es sind Neutralkomplexe, die 2 Mol koordinativ gebundenes Wasser ($\text{L} = \text{H}_2\text{O}$, senkrecht zur Komplexebene) enthalten, was insbesondere bei dem Kupferkomplex mit der Koordinationszahl 6 bemerkenswert ist. Obwohl es sich nicht um Durchdringungskomplexe handelt, die sterisch nicht möglich sind, sind sie tiefarbig. Coloristisch lassen sich diese Komplexe wegen ihrer geringen Stabilität nicht einsetzen. Wegen der Metallspezifität der Chelatbildner sind sie aber in anderer Hinsicht interessant: Sie gestatten eine selektive und reversible Isolierung von Schwermetallen, insbesondere des Urans, neben anderen Metallen (73). Dabei kommt zustatten, daß Eisen und Erdalkalimetalle im sauren Medium keine Komplexe bilden.

Von den oben genannten Metallen liegen der violette Kupfer- und der blaue Uran(VI)-Komplex ($\text{L}-\text{M}-\text{L} = \text{UO}_2^{2+}$) an der Spitze der Stabilitätsreihe. Verwendet man polymere Kondensationsprodukte des Glyoxals mit 2,4,6-Triaminophenol, so kann man Uran auch bei einem 100000fachen Überschuß anderer Metalle abtrennen (70–72). Bei pH 3,4–5,0 binden je 100 g dieses Polymeren 27,5 g Uran, 6,35 g Kupfer, 3,90 g Nickel bzw. 4,0 g Kobalt.

Am Rande vermerkt sei noch die tuberkulostatische Wirkung der Glyoxal-di-(o-hydroxyanile) (197), die wohl ebenfalls mit ihrer Komplexbildungsfähigkeit zusammenhängt.

Auch bei den Schiffchen Basen aus Diaminen und o-Hydroxyaldehyden bzw. -ketonen handelt es sich um vierzählige, zweiwertige Komplexbildner mit zwei an der Chelatbildung beteiligten Azomethingruppen.

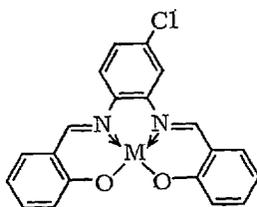


Das Ringsystem A kann aus Alkylendiaminen (besonders Äthylendiamin) oder aromatischen Diaminen (1,2-Phenylendiamin, 1,8-Naphthylendiamin) gebildet werden.

Komplexe, in denen die Ringsysteme B aus 1,3-Diketonen entstehen, haben zwar wenig Farbstoffcharakter; sie wurden jedoch in neuerer Zeit

eingehend untersucht, um Fragen der Stereochemie sowie der Bindungsart und -festigkeit verschiedener Metalle (Cu, Ni, Co^{II}, Pd, Pt, VO^{II}) zu überprüfen (419, 420, 308, 309, 465). Besonders interessant ist die Bildung eines π -Komplexes zwischen dem Oxovanadium(IV)-chelate und Benzol (309).

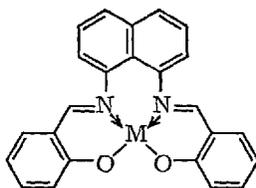
P. Pfeiffer wählte als Modelle für seine historischen Arbeiten die Kondensationsprodukte von aliphatischen und aromatischen Diaminen mit Salicylaldehyden (447–449).



(139)

Cu: braun (Chloroform)

Ni: dunkelrot (Py)

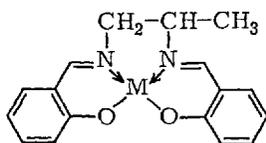


(140)

Cu: grün (Chloroform)

braun (Py)

Ni: braun (Py)



(141)

Cu: rotviolett (Chloroform)

blauviolett (Aceton)

grün (Py)

Co: rotorange (Benzol)

tiefrot (Py)

Ni: orangerot

Die in (139–141) formulierten Neutralkomplexe zweiwertiger Metalle sind nur in wenigen Lösungsmitteln löslich. Da die Lösungsfarbe vom Solvens abhängt, darf man annehmen, daß das Pyridin in die Koordinationslücke eintritt.

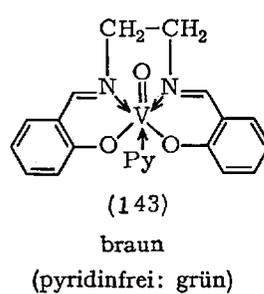
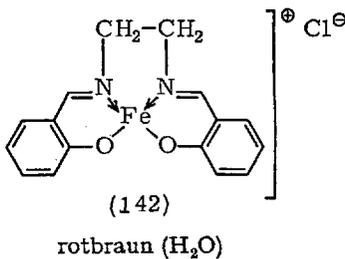
Um die Frage zu entscheiden, ob die Komplexe eben oder tetraedrisch aufgebaut sind, wurden Komplexe vom Typus (139) mit sauren Gruppen (COOH) hergestellt. Deren Salze mit optisch aktiven Basen lassen sich nicht in Antipoden aufspalten, wie es von einer Tetraederstruktur zu erwarten wäre. Dagegen zeigten Komplexe vom Typus (141) aus optisch aktivem 1,2-Diamino-propan eine deutliche Rotationsdispersion (Cotton-

Effekt) (452). Pfeiffer nahm daher eine Tetraederstruktur an, mit dem Metallatom als Asymmetriezentrum (448). Spätere physikalische Untersuchungen an den Cu- und Co-Komplexen des Disalicylal-äthylendiamins ergaben jedoch eine planare Konfiguration (414, 525).

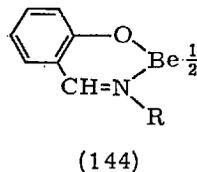
Technologische Bedeutung erlangte der Kobalt(II)-Komplex, in dem das Metallatom reversibel Sauerstoff einzulagern vermag. Unter dem Namen Salcomin wurde die Verbindung zur Herstellung von Sauerstoff aus Luft für spezielle Zwecke eingesetzt (97, 542).

Die Analogie zur Wirkungsweise des Hämins findet sich auch bei dem kationischen Eisen(III)-Komplex des Disalicylal-äthylendiamins, der – ebenso wie das Hämin – die Lumineszenz bei der Oxydation von 3-Amino-phthalazin (Luminol) katalysiert (537).

Außer den oben genannten Komplexen der zweiwertigen Metalle Cu, Co, Ni (sowie Zn) existieren auch Chelate von Metallen mit höherer Wertigkeit, wie z. B. Fe^{III} (142), Mn^{III} und V^{IV} (143) (451).



Beryllium dagegen, dessen Chelate tetraedrisch orientiert sind, kann mit Salicylaldehyden aus sterischen Gründen keine vierzähligen Komplexe ausbilden. Sowohl mit n-Butylamin (R = n-C₄H₉), als auch mit Äthylendiamin [R = (CH₂)₂N=CH · C₆H₄OH] wurden zweizählige Komplexe der Formel (144) isoliert (288), deren Be–N-Bindung auch in wässrigem Milieu im pH-Bereich 6–10 stabil ist.

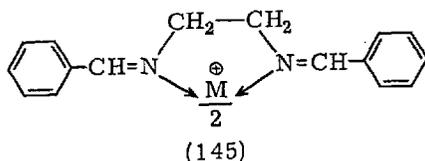


Die Stabilität der Komplexe kann man durch Verdrängungsreaktionen überprüfen (451): Man versucht, das komplex gebundene Metallatom gegen ein anderes auszutauschen. Kupfer bildet demnach die stabilsten

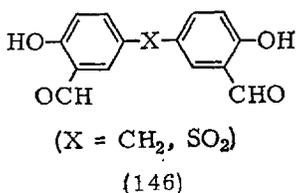
Komplexe. Bemerkenswert ist die hohe Beständigkeit der VO-Komplexe. Man erkennt wiederum die Parallele zu den Porphyrinen (Hämovanadin in Tunicaten (541)).

Neben den Oxovanadin(IV)-chelaten existieren auch Komplexe mit Hydroxovanadin-(III) und Dihydroxovanadin-(V) (87). Letztere haben kationischen Charakter.

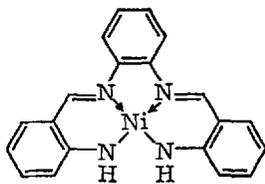
Von den Äthylendiimininen des Benzaldehyds, Thiophen-2-aldehyds und des Furfurols sind mit den Metallionen Cu^{I} , Cu^{II} , Ag^{I} , Zn^{II} und Hg^{II} kationische 1:2-Chelate (145) als Perchlorate bzw. Nitrate aus Methanol kristallin isoliert worden (516, 310). In chloridhaltigen Systemen entstehen dagegen 1:1-Komplexe.



Von den in neuerer Zeit hergestellten Komplexen polymerer Schiffscher Basen aus *o*-Phenylendiamin und bifunktionellen *o*-Hydroxyaldehyden (146) zeichnen sich besonders die Zn-, Cd- und Ni-Komplexe durch hohe Temperaturbeständigkeit aus.

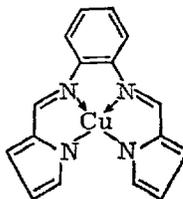


Ein weiterer Typ von Aldiminkomplexen ergibt sich, wenn man an Stelle von *o*-Hydroxyaldehyden Aldehyde mit einer nachbarständigen N-Funktion einsetzt (147, 148) (449):



(147)

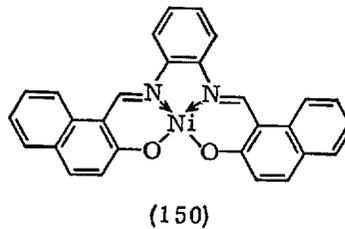
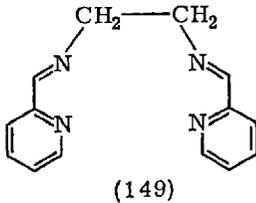
grünblau (tiefrot in Py)



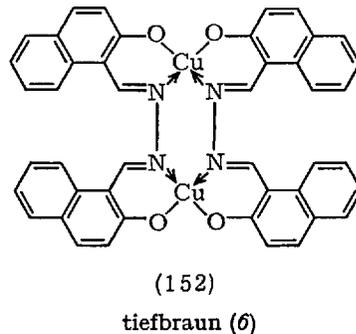
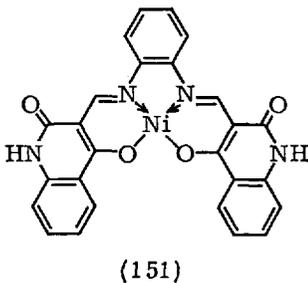
(148)

grün (rot in Py)

Aus Äthylendiamin und Pyridin-2-aldehyd bildet sich unter bestimmten Bedingungen in Gegenwart von Co^{II} ein rotvioletter Komplex, in dem der Chelatbildner und das Metallatom im Molverhältnis 3:2 zusammen-treten (149) (387). Praktische Verwendung als Pigmente fanden vor allem die Neutralkomplexe zweiwertiger Metalle mit *o*-Hydroxyanilen des *o*-Phenylendiamins (150) (360).



Durch Einführung geeigneter spezieller Substituenten kann der Pigmentcharakter dieser gelben Komplexe noch erhöht werden (151) (157).



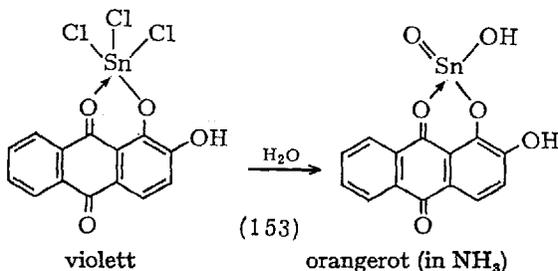
Zweikernkomplexe, die sich durch eine besonders tiefe Farbe auszeichnen, erhält man z. B. aus Schiffischen Basen mit Hydrazin (152).

7. Metallkomplexe von Hydroxyanthrachinonen und -naphthochinonen⁸

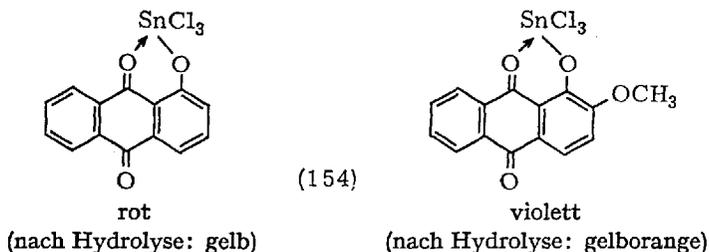
Der klassische Vertreter der komplexbildenden Hydroxyanthrachinone ist das Alizarin. Seine frühere außerordentliche Bedeutung für die „Türkischrotfärbung“ von Baumwolle führte dazu, die Struktur der bei der Einwirkung von „Beizen“ entstehenden Metallkomplexe genau zu untersuchen.

⁸ Vgl. K. Venkataraman (548), S. 818 ff.

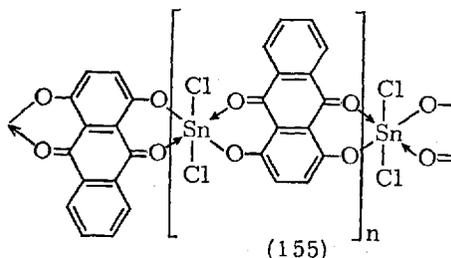
P. Pfeiffer (445) hatte schon 1913 im Rahmen seiner Arbeiten über die Halochromie von Ketonen mit SnCl_4 erkannt, daß sich beim Alizarin nicht zwischen den beiden o-ständigen Hydroxylgruppen, sondern zwischen dem α -Hydroxyl und der benachbarten Carbonylgruppe ein Chelat bildet (153):



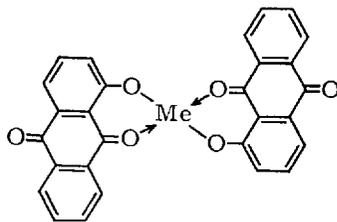
Für diese Auffassung sprach besonders die Beobachtung, daß neben dem 1-Hydroxy-anthrachinon auch der Methyläther des Alizarins zur Komplexbildung mit SnCl_4 befähigt ist (154).



Die Komplexe kristallisieren bei ihrer Herstellung in Benzol vielfach mit $\frac{1}{2}$ oder 1 Mol Lösungsmittel, das im Vakuum entfernt werden kann. *Pfeiffer* (446) nahm an, daß dabei die Koordinationssphäre des Zinns (KZ = 6) intermolekular durch die Carbonylgruppe aufgefüllt wird. Dieser polymere Komplexcharakter tritt ausgeprägt beim 1,4-Dihydroxy-anthrachinon auf (155), das komplexchemisch bifunktionell ist.



Die gleichen Komplexbildungsverhältnisse findet man beim Naphthazarin, dem niedrigeren Homologen des Chinizarins. Auch hier tritt das Metallatom als SnCl_2 -Addukt im Molverhältnis 1:1 in den Komplex ein. Die Bildung polymerer Komplexe des Naphthazarins wurde in letzter Zeit im Hinblick auf spektrophotometrische Metallbestimmungen nach der *Job*-Methode (367) näher untersucht. Danach bilden die vierwertigen Metalle Th, Zr, Hf und Ti ebenso wie Sn polymere 1:1-Komplexe (89), die mit den monomeren 1:2-Komplexen im Gleichgewicht stehen. Das gleiche gilt für die Alizarin-3-sulfosäure (145). Zweiwertige Metalle ergeben mit 1-Hydroxy-anthrachinon neutrale 1:2-Komplexe (417) (156).

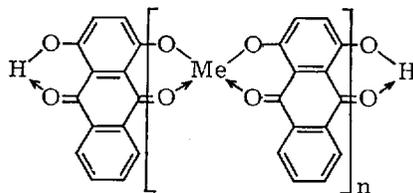


(156)

Ni: rotviolett (447)

Cu: rotbraun (233)

1:2-Komplexe des 1-Hydroxy-anthrachinons wurden ferner mit Co^{2+} , Mn^{2+} , UO_2^{2+} erhalten (284). Ein 1:2-Kupferkomplex (rotviolett) entsteht auch aus 1,8-Dihydroxy-anthrachinon (234). Von den beiden periständigen OH-Gruppen bildet somit nur eine zusammen mit der benachbarten Carbonylgruppe ein Chelat. Dagegen treten 1,4- und 1,5-Dihydroxy-anthrachinone mit Cu im Molverhältnis 1:1 zusammen. Es bilden sich schwer lösliche polymere Komplexe (157) mit Pigmentcharakter (427).



(157)

Als zweiwertige Metalle werden außer Cu auch Ni, Co, Fe, Mn, Ca, Sr, Ba, Zn, Cd, Pd genannt; die Polymer-Komplexe sollen sich bis zu einer Größe von $n = 3000$ ausbilden. Ähnliche Polymer-Komplexe bildet auch Naphthazarin mit zweiwertigen Metallen (Cu, Co, Ni, Be). Im allgemeinen handelt es sich um Hochpolymere (Mol-Verh. 1:1). Mit Kupfer scheint sich indessen ein definierter $\text{Cu}_3(\text{Chinon})_4$ -Komplex auszubilden

(88). Die Komplexe der Metalle mit $KZ = 6$ (Co, Ni, Zn) enthalten $2 \text{ H}_2\text{O}$ je Metallatom. Für den wasserfreien Be-Komplex wird eine Tetraederstruktur angenommen. Der 1:1-Be-Komplex steht im Gleichgewicht mit dem monomeren 1:2-Komplex (*Job*-Methode, pH-Titration) (547). Die thermische Stabilität dieser Polymer-Komplexe des Naphthazarins wie auch des Tetrahydronaphthazarins wurde in Abhängigkeit vom Metall untersucht (88, 90).

Gegenstand eines Patentes der Monsanto Chem. Co. (427) sind hochpolymere Chelate aus α -hydroxylierten Anthrachinonen (Anthrarufin, Chinizarin) mit zweiwertigen Metallen der Koordinationszahl 4 (Cu, Ni, Zn, Co, Fe, Pd, Mn, Ca, Sr, Ba, Cd). Charakteristisch ist die Herstellungsmethode: Vor der Zugabe des Metallsalzes wird das betreffende Hydroxyanthrachinon im Lösungsmittel (z. B. Dimethylformamid) bei 55°C durch potentiometrisch kontrollierte Zugabe von Natriummethylat dissoziiert. Die tief farbigen Chelate sind kristallin, bis 360°C beständig und in organischen Lösungsmitteln praktisch unlöslich. Als Pigmente gewissen Kunststoffen zugesetzt, erhöhen sie deren Beständigkeit gegen UV-Licht.

Zusätzliche β -Hydroxylgruppen ändern nichts an der Struktur der Komplexe der α -Hydroxy-anthrachinone; 1,2-Dihydroxy-anthrachinon bildet ebenso wie 1-Hydroxy-anthrachinon einen 1:2-Kupferkomplex, 1,2,4-Trihydroxy-anthrachinon einen polymeren Kupferkomplex im Molverhältnis 1:1 (232).

Diese Ergebnisse stimmen überein mit der Zusammensetzung der Borsäureester der Hydroxyanthrachinone (142). Neben der Ketogruppe tritt jeweils nur die α -ständige OH-Gruppe mit dem Borsäureester zu einem Komplex zusammen (Tab. 6); die β -ständige wird unter den Reaktionsbedingungen (Acetanhydrid) acetyliert.

Tabelle 6. *Borkomplexe von Hydroxyanthrachinonen*

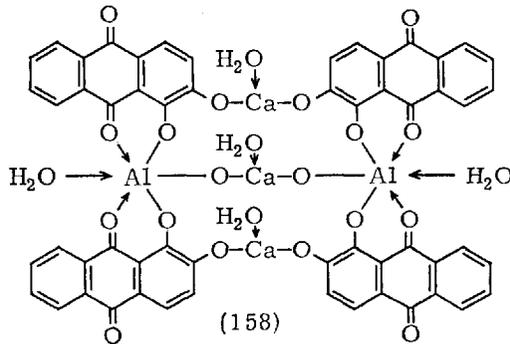
	Zahl der B-Atome	Stellung der acetylierten OH-Gruppen
1-Hydroxy	1	
1,2-Dihydroxy	1	2-
1,8-Dihydroxy	1	8-
1,4-Dihydroxy	2	
1,5-Dihydroxy	2	
1,2,4-Trihydroxy	2	2-
1,4,5-Trihydroxy	2	4- oder 5-
Naphthazarin	2	

Am Beispiel des Alizarins wurde jedoch gezeigt, daß bei der Bildung des Cu-Komplexes unter bestimmten Bedingungen (mit Cu-acetat in Ätha-

noI) eine violette Verbindung entsteht, in der eine zusätzliche salzartige Bindung zwischen der β -ständigen OH-Gruppe und dem Metallatom vorliegt.

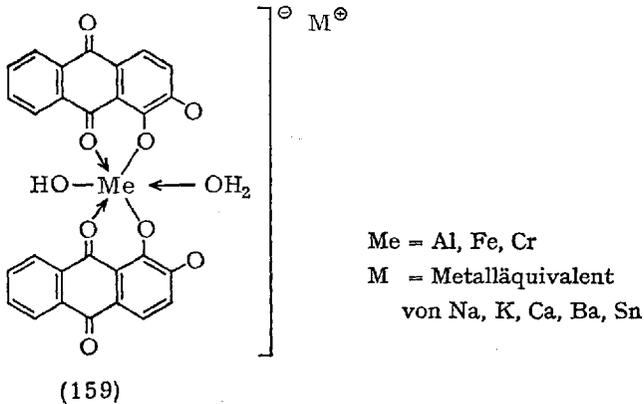
Auf diese besondere Funktion der β -OH-Gruppe im Alizarin haben schon 1913 *P. Pfeiffer* (445) und *R. Möhlau* (426) hingewiesen. Sie wirkt als Auxochrom farbvertiefend; in der Türkischrotfärberei bildet sie das Ca-Salz des Alizarinkomplexes, durch dessen Schwerlöslichkeit die hohe Waschechtheit der Färbung erreicht wird.

Die Konstitution des auf der Faser erzeugten Alizarin-Al-Komplexes ist seit langem und von vielen Seiten untersucht worden. Die analytische Zusammensetzung war jedoch wegen der von der Faser adsorptiv gebundenen Metallhydroxyde zunächst mit Unsicherheiten behaftet. Erst die Herstellung des Komplexes in kristalliner Form (305) (mit CaO + Al-Acetylacetonat in Pyridin) gestattete einen genaueren Einblick in die Struktur. Die aus der analytischen Zusammensetzung $[\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{Az}_4]_n$ abgeleiteten Strukturformeln (463), wie zum Beispiel (158), waren aber sterisch nicht ganz überzeugend.



Neuere Untersuchungen über die Komplexbildung des Alizarins und seiner Derivate mit dreiwertigen Metallen in Gegenwart von Alkalien und Erdalkalien stammen von *E. G. Kiel* (376–380). Sowohl mit Al wie auch mit Fe und Cr erhielt er 1:2-Komplexe der Struktur (159), die zusätzlich noch H₂O-Moleküle enthalten, z. B. $\text{CaAl}(\text{OH})\text{Az}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ °. Bei 100°C bzw. über P₂O₅ entsteht daraus das Trihydrat $\text{CaAl}(\text{OH})\text{Az}_2 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$, dessen UR-Spektrum mit der auf der Faser hergestellten Türkischrotfärbung identisch ist.

° Az = Alizarin

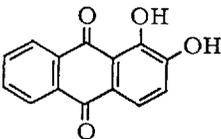
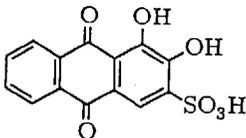
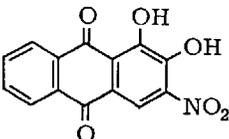
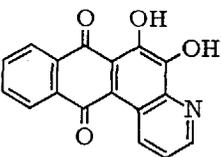
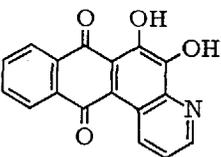
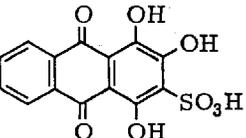
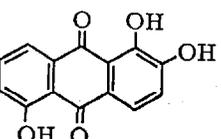
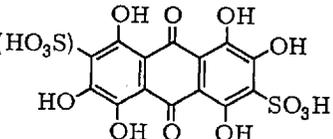


Komplexe des Cr, Al, Fe und Ca wurden auch mit 3-Nitro-alizarin erhalten (378). Alizarin-3-sulfosäure, die sich – ebenso wie das Alizarin selbst – zur colorimetrischen Bestimmung von Metallen eignet, bildet einen Komplex der Zusammensetzung $Ca_2Al(Az-SO_3)_2$, in dem das zweite Ca-Atom mit den beiden SO_3H -Gruppen verlackt ist (439). In Abwesenheit von Ca wurde für den Al-(Alizarin-3-sulfosäure)-Komplex nach der *Job*-Methode die Existenz eines 1:2-Komplexes nachgewiesen (145). Desgleichen kennt man einen 1:2-Komplex mit Hafnium als Zentralatom (478).

Unter den Bedingungen der kolorimetrischen Analyse treten Alizarin (A) und Chinizarin (B) mit folgenden Kationen in bestimmten Molverhältnissen zusammen (12). Cu: A = 1:1, UO_2 : A = 1:1, Al: A = 1:1 und 1:2, Fe: A = 1:2, Sn^{IV} : A = 1:3, Zr: A = 1:1, Sn: B = 1:3.

Als Beizenfarbstoffe haben die Hydroxyanthrachinone heute keine praktische Bedeutung mehr. Das gilt auch für das Alizarin, das früher in großen Mengen zum Färben von Baumwolle nach dem Türkischrot-Verfahren verwendet wurde. Trotz des ansprechenden Farbtons und der hervorragenden Echtheiten der Färbungen ist es weitgehend durch andere Farbstoffe mit einfacherer Applikation verdrängt worden. Aus den gleichen Gründen ist auch die Chromierfärbung auf Wolle mit Hydroxyanthrachinon-Farbstoffen (als Sulfosäuren oder als wasserlösliche Bisulfit-Additionsverbindungen) stark zurückgegangen. In verlackter Form sind einzelne Hydroxyanthrachinonsulfosäuren noch als Pigmente auf dem Markt. Man verlackt meist mit Tonerde (Komplexbildung) und Erdalkalien (insbesondere $BaCl_2$, zur Fällung als unlöslicher Farblack). Tab. 7 zeigt die technisch wichtigsten Hydroxyanthrachinon-Farbstoffe.

Tabelle 7. *Hydroxyanthrachinon-Farbstoffe*

	Alizarinrot B C.I. 58000	Al: rot Cr: bordeaux Fe: gedeckt violett
	Alizarinrot S(W) C.I. 58005	Al: rot (Wolle) Cr: bordeaux (Wolle)
	Alizarinorange A C.I. 58015	Al: rotorange Cr: rotbraun (Wolle)
	Alizarinblau X C.I. 67410	Cr: Blau (Wolle)
	Alizarinblau S (Bisulfiteverbindung) C.I. 67415	Cr: marineblau
	Alizarinrot PS C.I. 58210	Al: blaustichig rot Cr: bordeaux
	Brillant- alizarinbordeaux R C.I. 58230	Al: bordeaux Cr: bordeaux
	Alizarincyanin BBS C.I. 58610	Al: violett Cr: marineblau (Wolle)

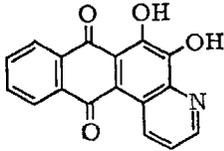
(Mono- und Disulfosäure)

Tabelle 7 (Fortsetzung)

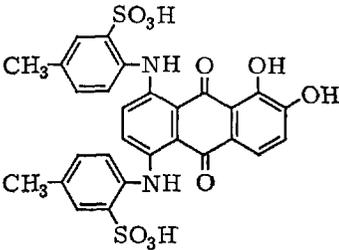


(Mono- und Disulfosäure)

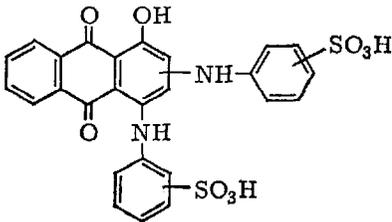
Alizarincyanin 3RS Cr: rotstichig blau
C.I. 58 520 (Wolle)



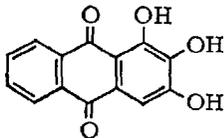
Alizarin S Cr: grün (Wolle)
(Bisulfidverbindung)
C.I. 67 405



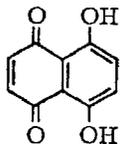
Alizarinviridin FF Cr: grün (Wolle)
C.I. 62 555



Diamantchromblauschwarz B Cr: grünstichig schwarz (Wolle)
(= Alizarinblauschwarz B)
C.I. 63 615

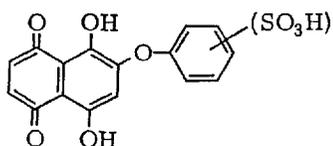


Anthracenbraun Cr: braun (Wolle)
C.I. 58 200



Alizarinschwarz S Cr: Schwarz
(Bisulfidverbindung) (Wolle)
C.I. 57 010

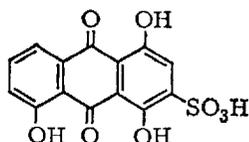
Tabelle 7 (Fortsetzung)



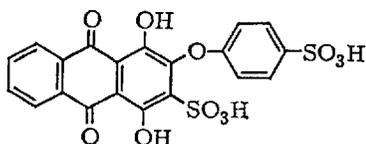
Alizarin-
dunkelgrün W
C.I. 57 025

Cr: grün (Wolle)

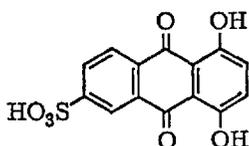
Pigmente:



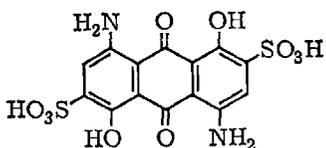
Helioechtviolett AL
C.I. 58 300



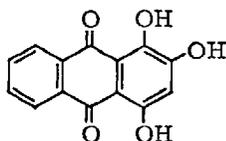
Helioechtrubin FF
C.I. 58 225



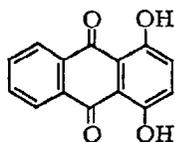
Helioechtrubin 3BL
C.I. 58 060



Helioechtblau BL
C.I. 63 005



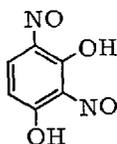
Rauchbraun G (Purpurin)
C.I. 58 205



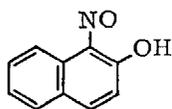
Rauchorange R (Chinizarin)
C.I. 58 050
Al: violett Pigment

8. Metallkomplexe von o-Hydroxynitroso-Verbindungen

Die Fähigkeit der o-Hydroxynitroso-Gruppierung, als einwertiger zwei-zähliger Ligand Metallkomplexe zu bilden, ist schon früh technisch ver-wertet worden.



Solidgrün O
C.I. 10000

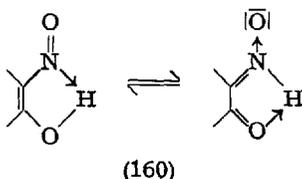


Echtgrün T
C.I. 10005
(als wasserlösl. Bisulfitverbindung)

Die altbekannten Beizenfarbstoffe Solidgrün O und Echtgrün T haben jedoch – ebenso wie das 2-Nitroso-1-naphthol – heute nur noch geringe Bedeutung. Auf mit Eisensalzen vorgebeizten Textilien (Wolle, Baum-wolle) liefern sie grüne, mit Chrombeizen braune Färbungen.

Der als Pigment heute noch verwendete Eisenkomplex des 1-Nitroso-2-naphthols (Pigmentgrün B; C.I. 10006) ist der älteste Metallkomplex-farbstoff überhaupt (*Fuchs*, 1875).

Die Komplexe der o-Hydroxynitroso-Verbindungen liegen als Resonanz-hybride (160) zwischen benzoider und chinoider Struktur vor (99).

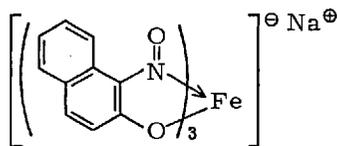


Mit zweiwertigen Metallen (Cu, Ni) entstehen je nach den Reaktionsbe-dingungen (pH, Molverhältnis) neutrale 1:2-Komplexe (533), kationi-sche 1:1-Komplexe (738) oder anionische 1:3-Komplexe (540). Auch Pb, Mn, Cd und UO_2^{2+} bilden, wie am Beispiel des 9-Nitroso-phenanthrols gezeigt wurde, 1:2-Neutralkomplexe (294).

Die Tendenz zum 1:3-Komplextypus ist besonders ausgeprägt bei den Metallen Fe und Co. Das bereits erwähnte Pigmentgrün B bildet sich

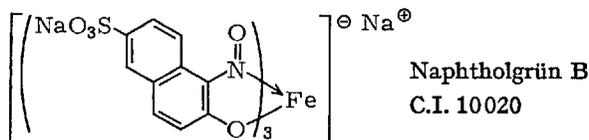
Neue Metallkomplexfarbstoffe, Struktur und färberische Eigenschaften

aus der Bisulfidverbindung des 1-Nitroso-2-naphthols mit Fe^{II} -Salzen als anionischer 1:3-Komplex (161) (294, 453).



(161)

Auch die Nitrosonaphtholsulfonsäuren bilden 1:3-Eisenkomplexe: Naphtholgrün B wird zum Färben von Wolle, synthetischen Polyamiden sowie für Papier und Leder verwendet.



Durch Verlackung der Sulfonsäuregruppen mit Ba-Salzen erhält man einen grünen Pigmentfarbstoff.

Die hohe UR-Absorption des Naphtholgrüns B macht man sich zunutze, um die Verdampfungsgeschwindigkeit von Meerwasser in Salzgärten zu erhöhen (507).

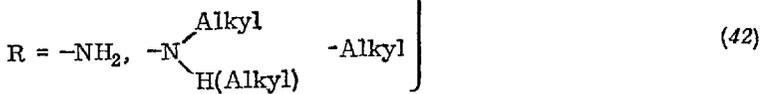
Die zeitweise vertretene Auffassung von der Existenz neutraler 1:3-Komplexe mit dreiwertigem Eisen als Zentralatom (282) wurde durch neuere Untersuchungen (531) widerlegt: Die mit Fe^{2+} und Fe^{3+} erhaltenen Komplexe (letztere mit geringerer Ausbeute) sind identisch. Dagegen scheinen die 1:3-Kobaltkomplexe – entsprechend der Elektronenkonfiguration des Co – nur mit Co^{III} als Zentralatom beständig zu sein. Untersuchungen am 1-Nitroso-2-naphthol haben gezeigt, daß mit Co^{II} primär ein brauner 1:2-Kobalt(II)-Komplex entsteht, der dann unter Autoxydation in den roten 1:3-Neutralkomplex übergeht (387, 440).

An neueren technologischen Entwicklungen auf diesem Gebiet ist vor allem die Herstellung von Naphtholgrün B unter gleichzeitiger Nitrosierung und Komplexbildung zu erwähnen. Die bei der Komplexbildung freierwerdenden Protonen bewirken die Nitrosierung (344, 436).

Die im folgenden angeführten anionischen Komplexe, die sich vom Pigmentgrün B ableiten, eignen sich zum Färben von Wolle und Polyamiden:

Färben von Polyamidfasern mit Pigmentgrün B (30)

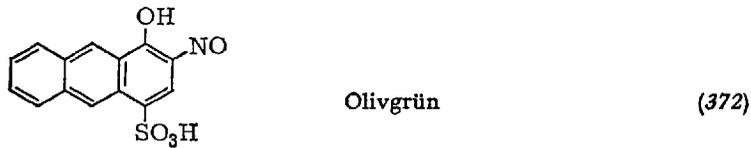
Fe-Komplexe von



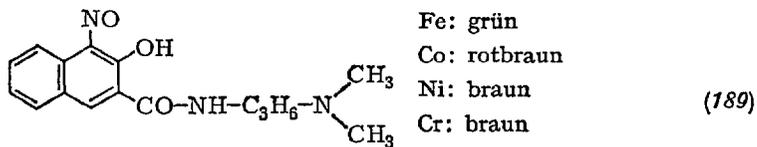
Fe-Komplex von



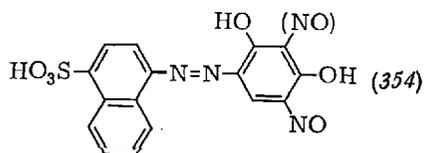
Fe-Komplex von



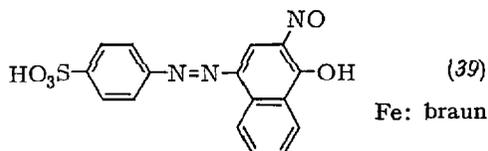
Metallkomplexe von



Schließlich gibt es noch Hinweise auf eine Bildung der Nitrosonaphthol-sulfosäurekomplexe auf der Faser (Wolle und Polyamide) (425, 556). Folgende Metallkomplexe eignen sich für die Lederfärbung:

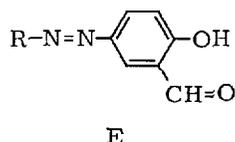
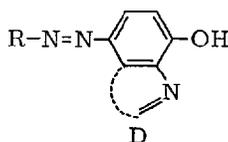
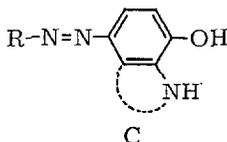
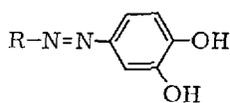
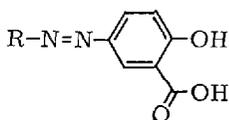


(Stellung der NO-Gruppe unbestimmt)



9. Metallkomplexe von Azofarbstoffen ohne koordinative Mitbeteiligung der Azogruppe

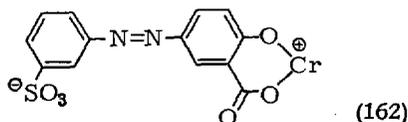
Bei diesen Chelattypen handelt es sich um 4-Arylazophenole, die in *ortho*-Stellung zur OH-Gruppe einen komplexbildenden Liganden enthalten. Dieser kann auch Bestandteil eines ankondensierten Ringes sein.



Die einzelnen Komplextypen sind jeweils durch die zugrundeliegenden Kupplungskomponenten charakterisiert (362, 375, 543). Es handelt sich um zweizählige Chelatbildner (A–C zweiwertig, D und E einwertig), die je nach Reaktionsbedingungen die Koordinationsstellen der angebotenen Metallionen ganz oder teilweise besetzen.

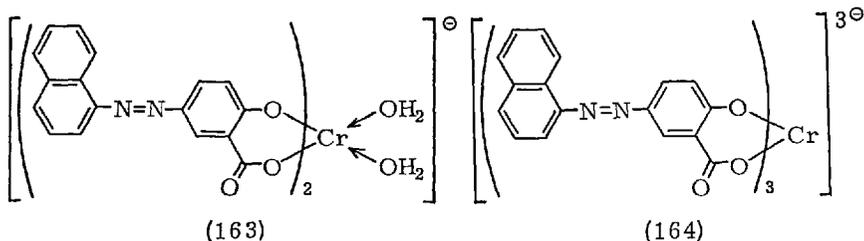
Typ A

kann sowohl durch kationische 1:1-Chromkomplexe (162) (453)



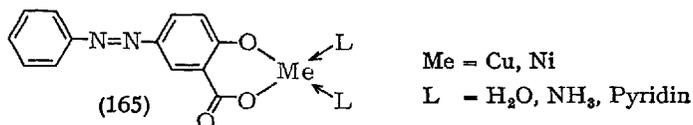
Palatinechtgelb 3GN
C.I. 14006

als auch durch anionische 1:2- und 1:3-Chromkomplexe (163, 164) (146) vertreten sein.



Der Komplex (164) ist als schwerlösliches Chromsalz der Summenformel $\text{Cr}_2(\text{F})_3$ isoliert worden (428, 429). Auch von anderer Seite sind sowohl Chrom- als auch Kobalt(III)-Komplexe vom 2:3-Typ gefunden, zum Teil jedoch anders gedeutet worden (91, 544).

Von zweiwertigen Metallen sind neutrale 1:1-Cu- und Ni-Komplexe (165) bekannt (146):



Untersuchungen über die Komplexbildung der Sulfosalicylsäure mit Cu^{II} (Job-Methode) weisen darauf hin, daß in höheren pH-Bereichen auch anionische 1:2-Cu-Komplexe vorliegen können.

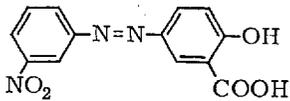
Die Komplexstabilität der Farbstoffe vom Arylazosalicylsäure-Typus ist in neuerer Zeit untersucht worden (434).

In der technologischen Anwendung werden die Farbstoffe des hier besprochenen Typs nicht so sehr in Substanz metallisiert eingesetzt, wie etwa Palatinechtgelb 3GN. Vorherrschend ist vielmehr die Nachmetallisierung auf dem gefärbten Material: bei Chromierfarbstoffen auf Wolle, im Chromdruck auf Wolle und Baumwolle, besonders aber bei der Nachmetallisierung substantiver Baumwollfärbungen. Durch Verringerung der Löslichkeit, die mit der Komplexbildung verbunden ist, wird u. a. die Naechtheit der Farbstoffe verbessert.

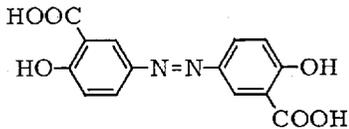
Tab. 8 zeigt die bekanntesten Farbstoffe für Wolle und Baumwolle:

Tabelle 8. *Komplexbildende Woll- und Baumwollfarbstoffe*

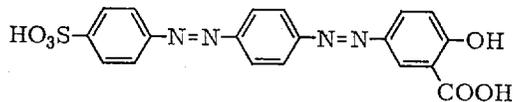
a) für Wolle:



Beizengelb GT
C.I. 14025

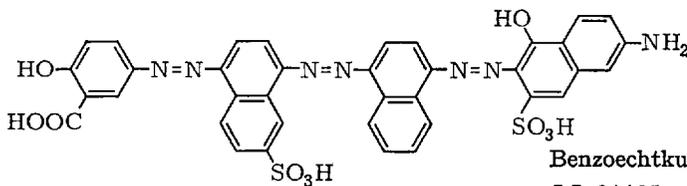


Chromgelb A
C.I. 14130

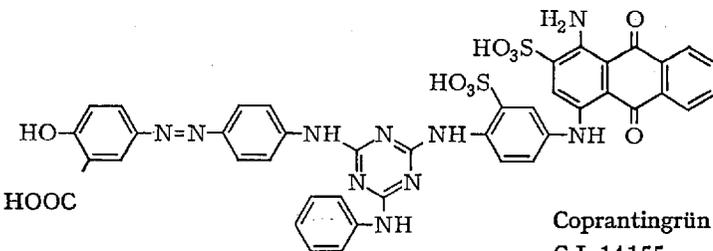


Chromorange GR
C.I. 26520

b) für Baumwolle (236):



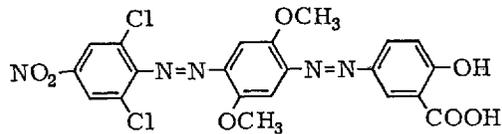
Benzoecht kupferblau GL
C.I. 34135



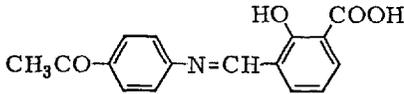
Coprantingrün 5GLL
C.I. 14155

Für den Chromdruck auf Wolle (Vigoureuxdruck) ist auch die Anwendung fertiger Mischungen von Arylazosalicylsäuren mit Chrom(III)-fluorid empfohlen worden (732).

Ohne Sulfogruppen eignen sich die Arylazosalicylsäure-Farbstoffe auch zum Färben von Ni-haltigem Polypropylen. Der Ni-Komplex bildet sich in der Faser.



Ähnliche Farbstoffe mit einer Azomethinbrücke sind als Pigmente eingesetzt worden (316).

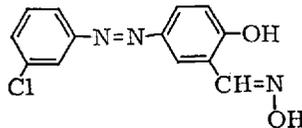


Ni-Komplex: grünstichig gelb

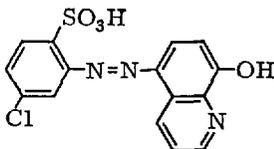
Farbstoffe vom Typus B und E haben keine technische Bedeutung erlangt.

In neuerer Zeit ist die Zusammensetzung der Komplexe von Arylazobrenzcatechin-Farbstoffen mit Ge, Ti, Zn, Th und Sn untersucht worden (512). Je nach pH-Wert können 1:1- bis 1:4-Komplexe entstehen. Die Kupplung auf Brenzcatechin wird durch Vorkomplexbildung mit Al(III)-Kationen gefördert (397). Farbstoffe dieses Typs werden zur analytischen Bestimmung von Metallen herangezogen (79).

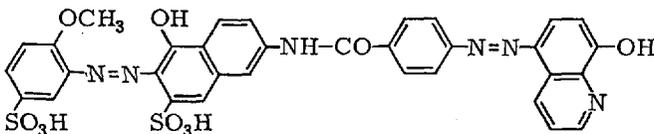
Die Komplexstabilität der Farbstoffe vom Typus E ist von M. Tanaka (534) geprüft worden. Die Oxime dieser Farbstoffe sollen kationische Chromkomplexe bilden (371).



Farbstoffe vom Typus D (mit 8-Hydroxy-chinolin als Kupplungskomponente) werden vereinzelt als Nachmetallisierungs-Farbstoffe für Wolle und Baumwolle angewandt.



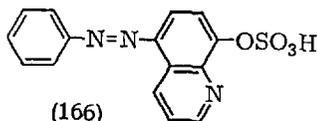
Chromeichtorange G
C.I. 19325



Coprantinrot RLL

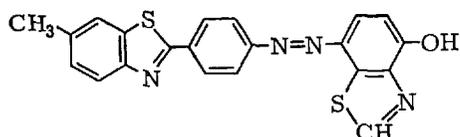
Neue Metallkomplexfarbstoffe, Struktur und färberische Eigenschaften

Eine ausreichende Löslichkeit sulfogruppenfreier Farbstoffe erreicht man durch Veresterung der OH-Gruppe (166). Bei der Metallisierung wird die

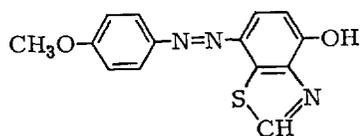


Estergruppe wieder gespalten (355). Das gleiche gilt für Farbstoffe mit 4-Hydroxy-benzthiazol als Kupplungskomponente.

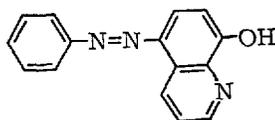
Auch wasserunlösliche Farbstoffe werden zum Färben von synthetischen Fasern unter Metallisierung auf der Faser herangezogen:



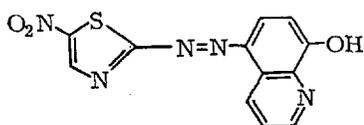
für Polyamid (356)



für Acetat (Nachbehandlung mit Cu-äthylen-diamin-Hilfskomplex) (357)



für Ni-Polypropylen (203, 358)

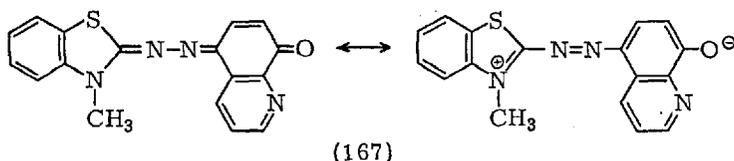


5-Arylazo-8-hydroxy-quinoline eignen sich als Metall-Indikatoren; über die Abhängigkeit der Farbe vom pH-Wert liegen qualitative Untersuchungen russischer Autoren vor (395).

Nach neueren Untersuchungen (99a) soll bei den komplexbildenden Azofarbstoffen des 8-Hydroxy-quinolins die Arylazogruppe in 7-Stellung

stehen. Bei der Einwirkung von Cu^{II} - oder Ni^{II} -Ionen wird, je nach pH-Wert, das Azo-N-Atom (im sauren Bereich) oder das Hetero-N-Atom (im neutralen Bereich) zur Komplexbildung herangezogen.

Nach S. Hünig (311) kann man den Farbstoff (167) als Metallindikator, speziell zur Kupferbestimmung, einsetzen.

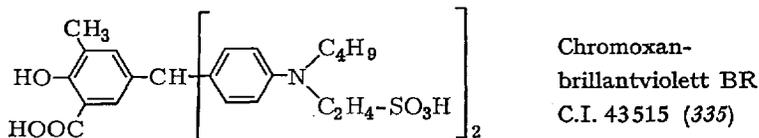


Die pH-Werte dieser und ähnlicher Farbstoffe, ihre spektralen Eigenschaften und die Zusammenhänge zwischen Stabilitätskonstanten der Metallkomplexe und der Basizität der Farbstoffe sind von E. Grigat (290) untersucht worden.

10. Metallkomplexe von Triarylmethan- und Azinfarbstoffen¹⁰

Durch den Einbau *ortho*-ständiger Hydroxyl- bzw. Carboxylgruppen sind diese seit langem bekannten Farbstoffe für die Ausbildung von Metallkomplexen modifiziert worden. Es handelt sich in der Hauptsache um Chromierfarbstoffe für Wolle. Ihre technische Entwicklung ist abgeschlossen, ihre Bedeutung begrenzt.

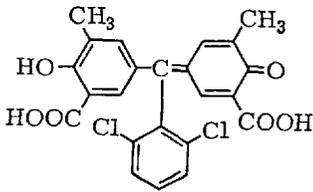
In der Triphenylmethanreihe kann das komplexbildende Substituentenpaar 1- bis 3 mal, eventuell in Verbindung mit Aminogruppen, im Molekül enthalten sein:



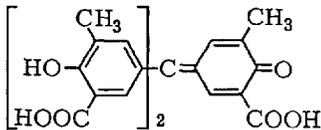
(Leukoform des Farbstoffs, die durch Bichromat zum Farbstoff oxydiert wird.)

¹⁰ Vgl. G. Schwarzenbach (499): Komplexometrische Titration; F. Umland u. A. Janßen: Verwendung von Chelaten in der photometrischen Analyse. Fortschr. chem. Forsch. 6, 582–639 (1966).

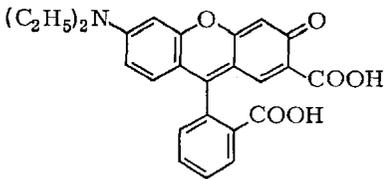
Neue Metallkomplexfarbstoffe, Struktur und färberrische Eigenschaften



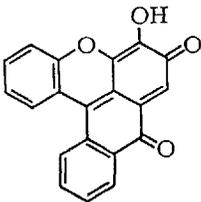
Chromoxanreinblau B
C.I. 43830



Chromoxanviolett R
C.I. 43865

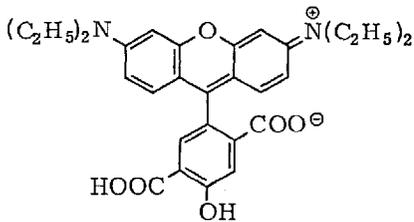


Chromogenrot B
C.I.C.I. 45305



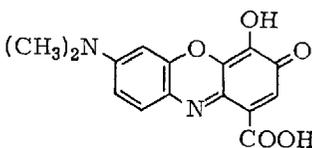
Coerulein S
C.I. 45510

(als wasserlösliche Bisulfidverbindung)

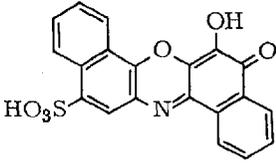


Chromoxanbrillantrot BL
C.I. 45180

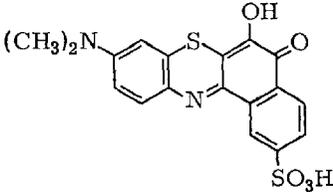
Die metallisierbaren Farbstoffe der Oxazin- und Thiazinreihe enthalten als Chelatbildner meist zwei *ortho*-ständige Hydroxylgruppen:



Gallocyanin
C.I. 51030

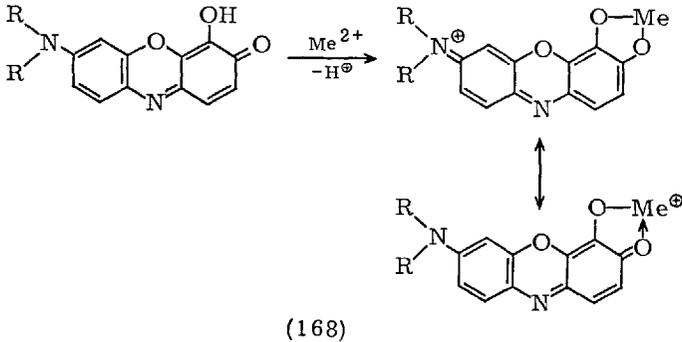


Alizarin grün B
C.I. 51410



Brillantalizarinblau G
C.I. 52055

Die komplexbildende OH-Gruppe liegt im Ausgangsfarbstoff meist in chinoider Form vor; die Verbindungen sind in dieser Form meist nur schwach farbig. Erst bei der Komplexbildung vertieft sich die Farbe unter Ausbildung eines chromophoren Resonanzsystems (168).



Über die genaue Struktur dieser Komplexe, die in der Praxis auf der Faser erzeugt werden, wußte man lange Zeit nur wenig. Erst neuere Arbeiten, die sich mit der Verwendung dieser Farbstoffe in der Komplexometrie und zur photochemischen Metallbestimmung befassen, geben einige Hinweise. Demnach tritt zum Beispiel Chromazurol S – ähnlich wie Chromoxanreinblau B – mit zweiwertigen (Cu, Pd, Be) und vierwertigen (Ti, Zr, Hf) Metallen im Molverhältnis 1:1 zusammen. Mit dreiwertigen Metallen scheinen, je nach Reaktionsbedingungen (pH-Wert, Molverhältnis der Reaktionspartner), sowohl 1:1- als auch 1:2-Komplexe aufzutreten.

Bei dem ebenfalls in der Metallanalytik als Chelatbildner eingesetzten Brenzcatechinviolett sind die Verhältnisse ganz entsprechend.

Neue Metallkomplexfarbstoffe, Struktur und färberische Eigenschaften

Um einen speziell für die Komplexometrie entwickelten neuen Typ handelt es sich beim Phthaleinpurpur (10). Man verwendet den Farbstoff für die Titration von Erdalkalimetallen. An der Komplexbildung sind die phenolischen Hydroxylgruppen beteiligt, wobei unter Aufspaltung des Lactonrings das tieffarbige Phthaleinsystem entsteht.

Die Unterlagen für die folgende tabellarische Übersicht sind einer Monographie von R. Přibil (456) und einer Publikation von J. Körbl und R. R. Přibil (386) entnommen.

Tabelle 9. *Komplexometrische Indikatoren*

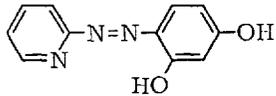
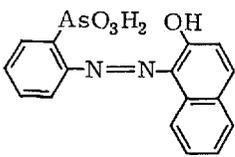
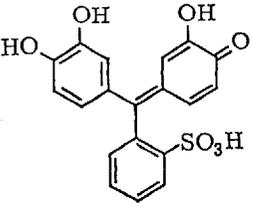
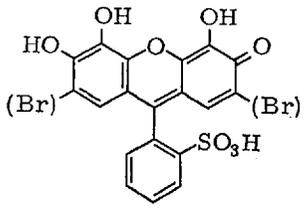
Name	Formel	Metall
PAN		Cu, Zn, Cd
PAR		Pb
Thorin		Th, Bi
Brenzcatechinviolett		Cu Co Ni u. a. Bi, Th
Pyrogallolrot (Brompyrogallolrot)		

Tabelle 9 (Fortsetzung)

Name	Formel	Metall
Chromazurol S		Al, Fe, Cu, Zr Mg, Ca, Br
Xylenolorange		Seltene Erden: Bi, Th, Sc, La u. a.
Phthaleinpurpur		Ca, Sr, Ba

Tabelle 10. *Indikatoreigenschaften*

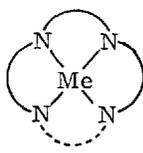
Metallion	Komplextypus	pH	λ_{\max}	Literatur
<i>Chromazurol S:</i>				
Al ³⁺	1:2	5,7–5,8	545	(539)
Al ³⁺	1:1	3–6,6	545	(522)
Ti ⁴⁺	1:1			(83)
Zr ⁴⁺				
Hf ⁴⁺				
Cu ²⁺	1:1	6,5	580	(523)
Pd ²⁺	1:1	4–8	585	(477)
Be ²⁺	1:1	4–6,8	540	(514)
Fe ³⁺	1:1	2,5–4,5	570	(515)
Fe ³⁺	1:1	3,4	570	(383)
	(– 2:2)			

Tabelle 10 (Fortsetzung)

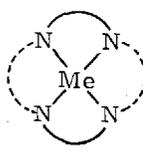
Metallion	Komplextypus	pH	λ_{\max}	Literatur
<i>Brenzcatechinviolett:</i>				
Sb ⁵⁺	1:1	verd. HCl	580	(95)
Bi ³⁺	1:2 (blau)	2,25		
	1:1 (rotviolett)			
B ³⁺	1:1		500	(524)
Sn ⁴⁺	1:2	3,5		(535)
Al ³⁺	1:2	6,0		(535)
Ti ⁴⁺	1:2	3,1–3,5		(473)

11. Tetracyclische Metallkomplexverbindungen¹¹

Tetracyclische Komplexe synthetisiert man im allgemeinen auf direktem Wege, wobei sich vier Bausteine um das zentrale Metallatom gruppieren. Die Phthalocyaninsynthese aus Derivaten der Phthalsäure in Gegenwart von Kupfersalzen ist das klassische Beispiel. Man kann aber auch stufenweise vorgehen und tricyclische Komplexe durch einen zusätzlichen Ringschluß in tetracyclische überführen (85). Hierfür eignen sich die vierzähligen Komplexe vom Typ der Malondialdehyddianile, Glyoxaldianile und Disalicylal-1,2-diamine (A). Schließlich lassen sich auch die spiranartig gebauten monocyclischen 1:2-Komplexe durch doppelten Ringschluß (B) in tetracyclische Komplexe umwandeln.



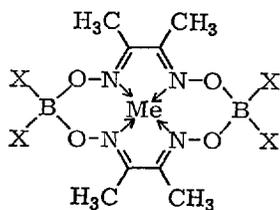
A



B

Hierzu einige Beispiele: In (169) wurde der bekannte Nickelkomplex des Dimethylglyoxims durch zweifache Einführung eines Boratoms zu einem tetracyclischen Komplex erweitert (496, 546). Der Komplex (170) entsteht aus Nickel-äthylendiamin durch nachträgliche Kondensation mit Aceton (139), analog bildet sich (171) aus dem tricyclischen Triäthylentetramin-Nickelkomplex (307).

¹¹ Vgl. Moser-Thomas (430): Phthalocyanine Compounds; Ullmann, Bd. XIII (550); K. Venkataraman, S. 1118 (548); Advances in Inorganic Chemistry, Bd. 7, 1965 (400).



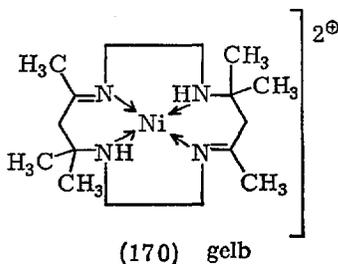
(169)

Me: Ni, X - F: gelb

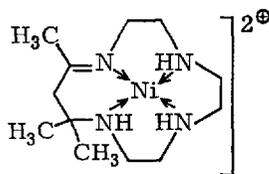
(+2 Py: tiefrot)

Me = Cu, X = C₆H₅: violett

Me = Pd, X = C₆H₅: olivgrün



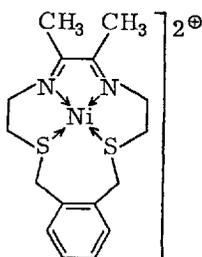
(170) gelb



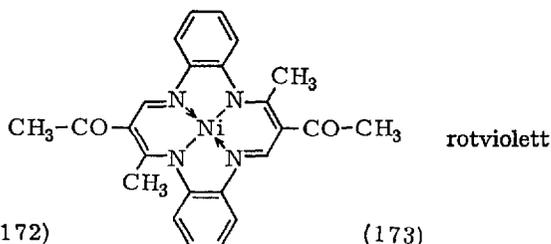
(171)

Ni: gelb Cu: violett

Ebenfalls durch nachträglichen Ringschluß tricyclischer Komplexe wurden die Komplexe (172) und (173) erhalten, (172) mit *o*-Xylylendibromid (538), (173) aus 2 Mol 3-Formyl-pentadion-(2,4) und Ni(II)-Salzen durch stufenweise Kondensation mit je 1 Mol *o*-Phenylendiamin (363). Indessen entsteht der kationische Komplex (174) direkt durch Kondensation von 4 Mol *o*-Aminobenzaldehyd in Gegenwart von Metallsalzen (421).

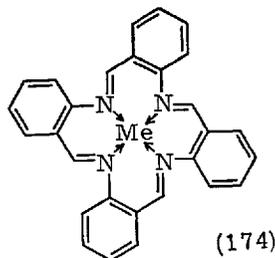


(172)



(173)

rotviolett



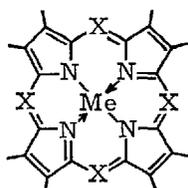
(174)

Me = Ni, als Perchlorat: rot

Cu, als Nitrat: grün

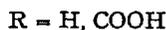
Coloristische Verwendung haben diese Verbindungen bisher nicht gefunden.

Bereits länger bekannt und eingehend untersucht sind dagegen die Metallkomplexe von Porphinderivaten, die als zweiwertige vierzählige Liganden fungieren (175). Von den analog aufgebauten Naturstoffen Chloro-



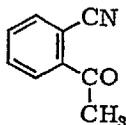
(175)

phyll und Hämin unterscheiden sich diese Farbstoffe durch die Bindeglieder X zwischen den Pyrrolringen und durch die Substituenten in 3- und 4-Stellung der Pyrrolreste. Je nachdem, wieviele Brückenglieder X durch Stickstoff besetzt sind, spricht man von Mono-, Di- Tri- oder Tetraazaporphinen. Tetrabenzoporphine erhält man z. B. durch vierfache Kondensation von (176) (297). Das metallfreie Tetrabenzoporphin ist blauviolett.



(176)

In entsprechender Weise wurden aus (177) Mono- und Diazatetrabenzoporphine erhalten (296). Triazatetrabenzoporphine wurden auch durch Mischkondensation von (176) mit Phthalodinitril hergestellt (140, 405).

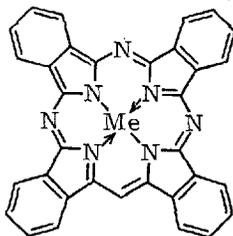


(177)

Ferner sind Mono- und Diazaporphine beschrieben, die in 4,5-Stellung der Pyrrolringe Alkyl- oder Arylreste enthalten (173, 271).

Technische Verwertung haben indessen nur die Tetraazaporphine erlangt und zwar fast ausschließlich die Tetraazatetrabenzoporphine (178).

Es handelt sich um die große Gruppe der Phthalocyanine¹², die vorwiegend als Kupferkomplexe im Handel sind. Sie stellen, je nach Substitution im Benzkerne, türkisblaue bis grüne Pigmente dar, eignen sich aber auch in sulfierter Form als wasserlösliche Textilfarbstoffe.



(178)

Metallfreies Phthalocyanin stellten erstmalig *A. Braun* und *J. Tscherniak* (92) durch Erhitzen von *o*-Cyanbenzamid her. Den Kupferkomplex erhielten 1927 *H. de Diesbach* und *E. von der Weid* beim Erhitzen von *o*-Dibrombenzol mit CuCN in Pyridin (141), ohne sich freilich über die Konstitution der Farbstoffe im klaren zu sein. Im Jahr darauf beobachtete man bei der *Scottish Dyestuff Corp.* die Bildung eines blauen Farbstoffes beim Schmelzen von Phthalodinitril in Eisenkesseln. Nun ging man dazu über, auch andere Metallverbindungen gezielt herzustellen (500) und ihre Synthese in den technischen Maßstab zu übertragen. Etwa um 1930 erschienen die ersten Phthalocyaninfarbstoffe – zunächst als Pigmente, später auch in sulfierter, wasserlöslicher Form als Textilfarbstoffe – auf dem Markt. Bald darauf wurden auch die technisch wichtigen Synthesen aus Phthalodinitril bzw. aus Phthalsäureanhydrid und Harnstoff entwickelt. Etwa ab 1935 wurde die technische Herstellung auch von anderen Firmen übernommen (*ICI* 1935, *IG-Farbenind.* 1936 in Ludwigshafen; *Du Pont* Ende der 30er Jahre).

Die Erkenntnis der tetracyclischen Struktur der Phthalocyanine und der Analogie zu den Naturfarbstoffen Chlorophyll und Häm in verdanken wir den Untersuchungen von *R. P. Linstead* (402, 404). Die von ihm aufgestellte Strukturformel wurde von *Robertson* (459) durch Röntgenstrukturanalyse bestätigt.

Demzufolge sind die H-, Ni-, Cu- und Pt-Pc-Moleküle eben gebaut, mit vierzähliger Symmetrie um das zentrale Metallatom. Es liegt ein innerer Ring von 16 (C- und N-)Atomen vor, die ein Resonanzsystem (403) alternierender Einfach- und Doppelbindungen darstellen (66, 409). Für Ni- und Pt-Pc wurden durch Fourier-Analyse die Gesamtdimensionen mit Valenzwinkeln und Bindungslängen errechnet (460, 461).

Robertson führte seine Untersuchungen an Kristallen aus, die durch Sublimation gereinigt wurden und – wie man heute weiß – der β -Form angehören.

¹² Im folgenden mit Pc abgekürzt.

Die Erkenntnis, daß Phthalocyaninfarbstoffe in polymorphen Modifikationen auftreten, stammt aus Untersuchungen in den Laboratorien der IG-Farbenindustrie (352). Cu-Pc bildet eine stabile β -Modifikation (monokline Nadeln) sowie zwei metastabile Formen (α - und γ -) (5). Die Modifikationen lassen sich durch Röntgenstrahlbeugung (9, 511, 532) wie auch durch IR-Spektren bestimmen (165, 374). Am IR-Spektrum kann man die zeitliche Umlagerung der α - in die β -Form verfolgen. Auch die Reaktionsfähigkeit gewisser Metall-Pc-Komplexe (Fe, Hg, Zn) gegenüber Elektronendonatoren (H_2O , NH_3 , Py u.a.) konnte IR-spektrographisch nachgewiesen werden (536).

Nach neueren Untersuchungen der Röntgenbeugung an Einkristallen (306) unterscheiden sich α - und β -Formen durch die Neigung der Molekülebenen im Molekülstapel gegenüber der Stapelachse und durch die Lagerung der Molekülstapel zueinander. Da die γ -Form der α -Form weitgehend ähnlich ist, unterscheidet man heute α I- und α II-(früher γ -)Modifikationen.

Entsprechende Modifikationen existieren auch beim metallfreien Pc. Die α -Form entsteht bei Hydrolyse von Na-Pc mit CH_3OH , die γ -Form bei Hydrolyse von Ca-Pc mit HCl. Durch Erhitzen oder Kristallisation wird die α - in die β -Form umgelagert. Wie beim Cu-Pc wird die β -Form durch Umlösen oder Quellen in H_2SO_4 bzw. trockenes Vermahlen mit NaCl oder Na_2SO_4 in die α -Form umgewandelt.

Untersuchungen an kernchlorierten Cu-Pc-Derivaten ergaben ebenfalls die Existenz von α - und β -Formen (511). Die Umwandlungsmöglichkeit der α -Form in die stabile β -Form ist hier je nach den zur Synthese verwendeten Phthalsäuren und der Stellung der Chloratome verschieden. (Bei Cl in 3-Stellung tritt Umwandlung ein, 4-Cl, 4,5-Dichlor-, 3,6-Dichlor-, 3,4,5,6-Tetrachlor-Derivate werden dagegen nicht umgewandelt.) Auch bei anderen Metallkomplexen wie Ni-, Co-, Zn-Pc kennt man ebenfalls α - und β -Formen (165).

Die Absorptionsspektren der Phthalocyanine weisen mehrere Banden auf (229). Die Hauptmaxima liegen bei folgenden Wellenlängen (in Å):

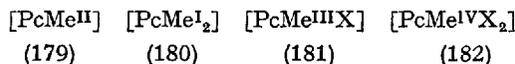
H_2 -PC: 3500, 6020, 6380, 6650, 6980
Cu-Pc: 3500, 6110, 6480, 6780

Hiermit überein stimmen die Berechnungen von H. Kuhn (392) unter Annahme eines freien Elektronengases im 16-gliedrigen Ringsystem. Die Spektren der übrigen Metallphthalocyanine sind entsprechend aufgebaut. Je nach der Art des Metallatoms sind die Maxima mehr oder weniger nach höheren Frequenzen verschoben¹³.

¹³ Eine tabellarische Zusammenstellung von Whalley (558) findet man in der Monographie von Moser und Thomas (430), S. 33.

Struktur der Komplexe

Da bei der Komplexbildung zwei Wasserstoffatome ersetzt werden, bilden die zweiwertigen Metalle Neutralkomplexe vom 1:1-Typ (179) und einwertige Metalle solche vom 1:2-Typ.

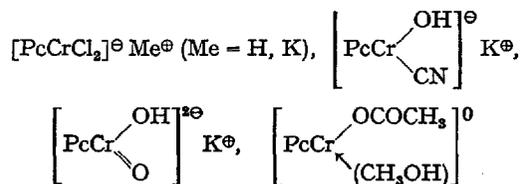


Mit drei und vierwertigen Metallen entstehen meist 1:1-Komplexe (181, 182), in denen die anionischen Liganden austauschbar sind (X = Halogen, OH, 1/2 O, Acetat). Im einzelnen sind folgende Metalle in das Pc-Gerüst eingebaut worden¹⁴:

Me ^I	H, Na, K, Li, Ag
Me ^{II}	Be, Ca, Mg, Zn, Cd, Hg, Sn ^{II} , Cu ^{II} , Pb, Cr ^{II} , Mn ^{II} , Fe ^{II} , Co ^{II} , Ni ^{II}
Me ^{III}	Al, Ga, In, seltene Erden, Sb, Cr ^{III} , Fe ^{III}
Me ^{IV}	Sn ^{IV} , Ti

Einige Metalle mit KZ = 6 vermögen noch weitere Liganden zu addieren: So bildet Mg–Pc ein Dihydrat, in dem 1 H₂O durch Chinolin oder Pyridin ersetzbar ist. Ebenso vermag Fe^{II}–Pc 2 Mol Chinolin oder Pyridin zu addieren. Mit primären aromatischen Aminen (Anilin, p-Toluidin) bildet Fe^{II}–Pc lockere Addukte, die 6 Mol Amin enthalten. Sn^{IV} und Sb^{III} weichen von der Norm ab; sie können neben den normalen Komplextypen auch neutrale 1:2-Komplexe (MePc₂) ausbilden. Im Sn^{IV}Pc₂ sind die Pc-Moleküle parallel angeordnet (558).

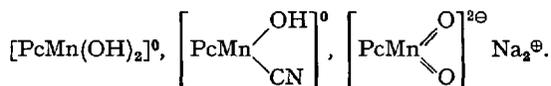
Das Chrom, das sich in der Komplexchemie ganz allgemein durch eine große Variationsbreite auszeichnet, ist in einer Reihe von Komplextypen vertreten (170). Entweder sind – entsprechend der Formel [PcCrX₂][⊖]OH[⊖] (X = H₂O, CH₃OH) – die Koordinationsstellen durch Neutralliganden aufgefüllt oder es entstehen durch Einbau anionischer Liganden neutrale bzw. anionische Komplexe:



Bemerkenswert ist, daß in Verbindungen der Zusammensetzung [PcCr]⁰ oder [PcCr(Py)₂]⁰ das Chrom im zweiwertigen Zustand stabilisiert ist.

¹⁴ loc. cit. (430), Kap. 3, S. 104.

Vierwertiges Mangan vermag, ebenso wie Chrom, weitere Liganden anzulagern:



Allgemein besteht heute die Auffassung, daß die Bindungen zwischen dem zentralen Metallatom und den vier N-Atomen der Isoindolringe – entsprechend der Resonanzstruktur des 16-Ringes – untereinander gleichwertig sind.

Wie aus Messungen der magnetischen Suszeptibilität hervorgeht (502), bilden die Übergangsmetalle Durchdringungskomplexe mit weitgehend kovalenten Bindungen. Dafür spricht auch ihre außerordentliche Stabilität gegen chemische Agentien. Im allgemeinen läßt sich das Metallatom nicht ohne Zerstörung des Moleküls aus dem Komplex entfernen. Auch bei hohen Temperaturen sind die Komplexe beständig. Manche lassen sich bei 500 °C im Vakuum sublimieren. Dies gilt vor allem für die Komplexe des Cu, Ni, Co, Pt.

Anders verhalten sich die ionischen Komplexe der Alkali- und Erdalkalimetalle, die leicht spaltbar sind. So läßt sich Na-Phthalocyanin bereits mit Alkoholen, Ca–Pc mit Säuren in das metallfreie Phthalocyanin überführen.

Bei einigen Übergangsmetallen (Mn–Pc und Pb–Pc) scheint die relativ geringe Komplexstabilität auf dem ungünstigsten räumlichen Verhältnis zwischen dem Volumen des Metallions und dem der Liganden zu beruhen (64) (optimale Größe: 1,35 Å).

Die hohe Stabilität der Phthalocyanin-Metallkomplexe gestattet verschiedene Substitutionsreaktionen in den Benzringen. Man hat sie vor allem am Cu–Pc ausgeführt und erhielt auf diese Weise eine Reihe von Derivaten.

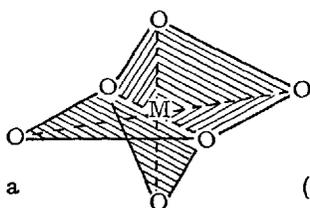
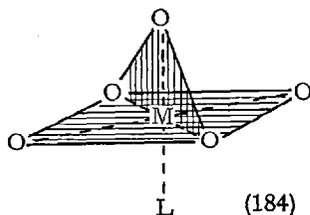
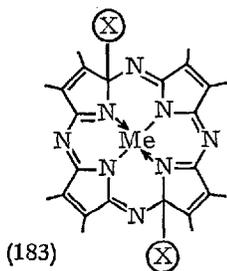
Die Halogenierung mit Chlor oder Brom führt, je nach dem Grad der Substitution, zu grünblauen bis grünen Farbstoffen. Die Halogenatome treten zuerst in 4-Stellung, dann in 4,5-Stellung der Benzringe ein. Insgesamt lassen sich 15–16 Chloratome einführen; für das vierte Chloratom je Benzring sind besonders energische Reaktionsbedingungen erforderlich.

In Schwefelsäure wird das Kupferphthalocyanin protoniert; es entstehen die gelbgrünen „Sulfate“. In organischen Lösungsmitteln konnten verschiedene Protonierungsstufen nachgewiesen werden (235). Mit Oleum werden die Benzringe sulfiert, mit Chlorsulfonsäure sulfochloriert; die Sulfonsäure- bzw. Sulfonsäurechloridgruppen sollen jeweils in 3-Stellung stehen.

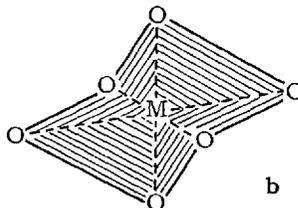
Auch Chlormethylgruppen lassen sich in Phthalocyanine einführen. Die sulfochlorierten und chlormethylierten Produkte sind wichtige Zwischenstufen für lösliche Phthalocyanine.

Gegenüber Oxydationsmitteln wie HNO_3 , KMnO_4 oder CrO_3 sind die Phthalocyanine nur wenig stabil. Meist werden sie bis zum Phthalimid abgebaut. Mit Ce(IV) -sulfat verläuft die Oxydation unter Aufnahme von zwei Oxydationsäquivalenten quantitativ; es ist die Grundlage für eine analytische Bestimmungsmethode. Durch oxydative Hydrolyse mit $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ kann auch der Ladungszustand des Metallatoms bestimmt werden (169).

Bei der wäßrigen Oxydation werden violette Zwischenstufen mit einem Oxydationsäquivalent durchlaufen, die aber instabil sind (407). Oxydiert man dagegen mit Salpetersäure oder Brom in wasserfreien Medien, z. B. in Nitrobenzol, so lassen sich die Oxydationsprodukte isolieren (68). Es treten jeweils zwei Substituenten ($\text{X} = \text{OH}$, Br bzw. $-\text{OCH}_3$, $-\text{NH}_2$, $-\text{NR}_2$ durch Austauschreaktionen) in α -Stellung der Isoindoleninreste ein (183). Diese Untersuchungen wurden an Cu-Pc und Co-Pc durchgeführt; im Kobaltkomplex wird gleichzeitig das Metallatom in den dreiwertigen Zustand überführt. In gleicher Weise sind auch Diacylperoxyde ($\text{X} = \text{O}-\text{COR}$) und Hypochlorite ($1 \text{ X} = \text{OR}$, $1 \text{ X} = \text{Cl}$) angelagert worden (93, 443).



(185)

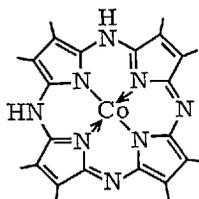


——— Bindung zwischen den Isoindol(en)resten über Stickstoff
 - - - - Bindung der N-Atome der Isonidol(en)reste zum Metallatom
 O = Isoindol(en)-Rest; L = NH_3 oder Äthylendiamin

Die Anlagerungsprodukte der Formel (183) lassen sich durch Reduktionsmittel wieder in die Metallphthalocyanine zurückverwandeln.

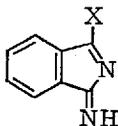
Die Substituenten X in Formel (183) können auch untereinander verbunden sein. Metallisiert man die Amino-imino-polyisoindolenine in Gegenwart von Oxydationsmitteln (NH_4NO_3), so entstehen Komplexe, die je Metallatom (Cu, Co) 5 oder 6 Isoindol(enin)-Reste enthalten (68, 93, 148, 176, 443, 527). Wahrscheinlich gehören sie den oktaedrischen Systemen (184) bzw. (185) an. Da sich diese dreidimensionalen Komplexe leicht in die Metallphthalocyanine umwandeln lassen, haben sie eine große technologische Bedeutung.

Bei der Reduktion der Phthalocyaninkomplexe kann sowohl das Metallatom wie auch der Makrocyclus betroffen sein. Mit Kalium in flüssigem Ammoniak wurde aus Cu-Pc ein anionischer Komplex mit Cu^0 erhalten (553). Die Reduktion des Ringsystems wurde vor allem am Co-Pc untersucht. Mit $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ entsteht eine Leukoverbindung (186), die sich zum Farbstoff reoxydieren läßt (293). Die Co-Komplexe sind daher als Küpenfarbstoffe für Textilien verwendbar.



(186)

Die wichtigsten Ausgangsprodukte für die Synthese der Metallphthalocyanine, insbesondere der technisch bedeutenden Cu-, Co- und Ni-Komplexe, aber auch des metallfreien Phthalocyanins (über Na-Pc), sind Phthalodinitril oder Phthalsäureanhydrid. Man nimmt an, daß sich primär Iminoisoindolenine (187) bilden (68, 87).



(187)

X = —OR (aus Phthalodinitril + Alkoholat)

X = —SR (aus Phthalodinitril + Na_2S)

X = — NH_2 (aus Phthalimid + Harnstoff)

Die Alkoxy-, Amino- und Iminogruppen sind sehr reaktionsfähig und lassen sich gegen nucleophile Agentien wie z.B. Amine austauschen. Unter Selbstkondensation entstehen dimolekulare und höherkondensierte offenkettige Polyisoindolenine.

In Gegenwart von komplexbildenden Metallen und Reduktionsmitteln führt die Reaktion zum Metallphthalocyanin. Unter Ausschluß von Reduktionsmitteln bzw. bei Zugabe von Oxydationsmitteln wurden die genannten Zwischenstufen als solche oder als Derivate (z.B. als Metallkomplexe) isoliert.

Technologie

Die technisch wichtigsten Farbstoffe sind das metallfreie Phthalocyanin, das Kupferphthalocyanin und die halogenierten Kupferphthalocyanine. Kupferphthalocyanin gewinnt man aus Phthalsäureanhydrid und Harnstoff oder aus Phthalodinitril. Beide Verfahren werden im organischen Lösungsmittel oder im sogenannten Backverfahren (mit anorganischen Salzen als Verdünnungsmittel) ausgeführt. Zur Einführung des Metallatoms bevorzugt man Cu(I)-chlorid. Mit Cu(II)-chlorid kann gleichzeitig ein Chloratom in einen Benzkerneintreten. Beim Phthalsäureanhydrid-Verfahren werden Katalysatoren benötigt [Mo(VI)-Verbindungen, z. B. Ammonium-molybdat].

Metallfreies Phthalocyanin wird meist über Natriumphthalocyanin aus Phthalodinitril und Na-Alkoholaten hergestellt. Die zum Ringschluß benötigten zwei Reduktionsäquivalente gewinnt man bei der Bildung des Alkalialkoholats in Gegenwart des Dinitrils. Bisweilen wird zur Reduktion auch Schwefel oder Na₂S zugesetzt.

Halogenierte Phthalocyanine sind aus Halogenphthalsäuren zugänglich. Der technisch übliche Weg für die hochhalogenierten Kupferphthalocyanine ist jedoch die Halogenierung des Kupferphthalocyanins. Man arbeitet in hochsiedenden organischen Lösungsmitteln oder in Schwefelsäure, Chlorsulfonsäure bzw. in der AlCl₃-Schmelze. Schließlich läßt sich die Halogenierung auch in der Wirbelschicht ausführen.

Für reine Grüntöne sind 15–16 Chloratome je Molekül erforderlich. Noch gelbstichigere Nuancen erreicht man durch Einführung von Brom- anstelle von Chloratomen.

Metallfreies Phthalocyanin, der Kupferkomplex und die halogenierten Derivate werden in großem Maßstab als Lack- und Druckfarbstoffe, für Anstrichstoffe sowie zur Massefärbung von Kunststoffen verwendet (399). Entscheidend für die Eignung der Pigmente auf den verschiedenen Verwendungsgebieten ist ihre physikalische Beschaffenheit. Insbesondere Farbton und Farbstärke werden davon beeinflusst.

Man unterwirft daher die zunächst anfallenden Rohpigmente geeigneten Finishverfahren, um eine optimale Teilchengröße und die gewünschte

Kristallmodifikation zu erzielen. Die gängigen Finishmethoden sind: Umlösen aus konz. H_2SO_4 oder Quellen in 68 %iger H_2SO_4 ; Vermahlen mit Mahlhilfsstoffen; Einwirkung organischer Solventien.

Beim Behandeln mit Schwefelsäure entstehen die rotstichig blauen Pigmente der α -Form des Kupferphthalocyanins. Durch Einwirkung von Lösungsmitteln, eventuell kombiniert mit Mahlprozessen, werden die grünstichigeren Pigmente der β -Form erhalten. Grünstichig blau ist auch schon das metallfreie Phthalocyanin der α -Form.

Eine Stabilisierung der α -Form des Kupferphthalocyanins gegen Lösungsmittel erreicht man durch Zusätze von substituierten, insbesondere halogenierten Cu-Phthalocyaninen oder Phthalocyaninkomplexen anderer Metalle.

Über Herstellung und Finish der Phthalocyanine liegt eine umfangreiche Patentliteratur vor. Hierzu sei auf die Monographie von *Moser* und *Thomas* (430) (Kap. 4, S. 142–191) verwiesen. Auf Seite 346–349 des gleichen Buches findet man auch eine Zusammenstellung der zahlreichen Handelsnamen der verschiedenen Firmen (vgl. Col.-Index Nr. 74100 bis 74380).

Durch Sulfurierung, Sulfochlorierung und Chlormethylierung der Metallphthalocyanine sind lösliche Farbstoffe zugänglich, die man zum Färben von Textilien, Leder und Papier sowie zum Transparentfärben von Lacken und organischen Massen einsetzt.

Die Mono- und Disulfosäuren des Cu-Pc, die bei der Einwirkung von Oleum entstehen, eignen sich als direktziehende Baumwollfarbstoffe. Bei höherem Sulfierungsgrad sinkt indessen die Substantivität zur Baumwolle. Derartige Farbstoffe kann man zur Papier- oder Lederfärbung heranziehen.

Eine größere Variationsbreite bietet die Sulfochlorierung. Auch hier können (statistisch) 1 bis 4 SO_2Cl -Gruppen eintreten. Man kann sie mit aliphatischen oder aromatischen Aminen umsetzen. Läßt man zugleich einen Teil der Sulfochloridgruppen zu Sulfogruppen hydrolysieren, so erhält man teils wasserlösliche, teils organisch lösliche Farbstoffe. Die Umsetzungsprodukte der sulfochlorierten Phthalocyanine mit langkettigen aliphatischen Aminen eignen sich zum Transparentfärben von Lacken. Durch halbseitige Umsetzung mit aliphatischen Diaminen gelangt man zu basischen Farbstoffen, die mit Säuren Farbsalze bilden. Je nach Wahl der Amine und Säuren lassen sich auf diesem Wege wasserlösliche Papierfarbstoffe oder organisch lösliche Farbstoffe für Kugelschreiberpasten herstellen.

Über die Sulfonamidgruppe lassen sich auch Reaktivfarbstoffe der Phthalocyaninreihe aufbauen: Man setzt die Pc-sulfochloride mit Aminen um, die eine reaktive Gruppe enthalten (86) (vgl. Abschn. 4d).

Durch Reduktion der Sulfochloride erhält man Mercaptophthalocyanine, die als Schwefelfarbstoffe verwendet werden können.

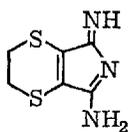
Neben den blaugrünen Farbstoffen, die durch Sulfierung oder Sulfochlorierung halogenierter Phthalocyanine erhalten werden, sind grüne Farbstoffe auf der Basis von Tetraphenyl-Kupferphthalocyanin zugänglich. Man gewinnt es auf dem üblichen Syntheseweg aus Diphenyl-3,4-dicarbonsäure über das Anhydrid. Ein weiterer Weg zu Grünfarbstoffen beruht auf der Kombination von blauen Pc-Sulfochloriden mit aminogruppenhaltigen gelben Azofarbstoffen.

Auch die Chlormethylgruppe, die man durch Umsetzung von Cu-Pc mit Dichlordimethyläther/ AlCl_3 oder mit Paraformaldehyd/ NaCl /Chlorsulfonsäure einführt, bietet zahlreiche Abwandlungsmöglichkeiten: Durch weitere Umsetzung mit Aminen gelangt man zu basischen Farbstoffen für die verschiedensten Einsatzgebiete. (Derartige Aminomethylen-Pc sind auch aus Pc und Methylolamiden zugänglich.)

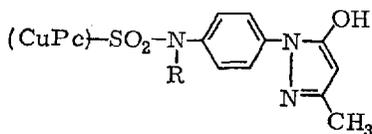
Besonderes Interesse fanden die Umsetzungsprodukte von chlormethyliertem Cu-Pc mit Thioharnstoffen. Man erhält wasserlösliche Farbstoffe mit Isothiuroniumgruppen, die auf der Baumwolle mit Alkalien wieder gespalten werden können. Auf diese Weise entstehen echte Pigmentfärbungen auf der Faser¹⁵.

Zur Erzeugung von Pigmenten auf der Faser eignen sich auch die hochreaktiven Zwischenstufen der Pc-Synthese: Mit Cu-, Ni- oder Co-Salzen auf die Faser gebracht, lassen sie sich durch Hitzeeinwirkung zu den Farbstoffen entwickeln. Auch die oben erwähnten Oktaederkomplexe der Polyisoindolene gehen auf der Faser bei der Einwirkung von Reduktionsmitteln in Pigmente über (68, 293, 166).

Mit einer speziell für diese Zwecke entwickelten Komponente (188) gelangt man – durch Mischkondensation mit Aminoiminoisindolenin – auch zu violetten und marineblauen Nuancen (562).



(188)



(189)

Mit Phthalocyaninsulfonamid-Derivaten der Formel (189) besitzt man schließlich Komponenten, die sich – nach dem Prinzip der Naphthol-Färberei – mit geeigneten Diazoniumverbindungen auf der Faser zu Grünpigmenten anknüpfen lassen (293).

¹⁵ Zur Patentliteratur vgl. Moser-Thomas (430), Kap. 5, S. 192–291 sowie (55a).

12. Literatur

1. Agfa (*O. N. Witt*): DRP 49979 (30. 5. 1889); Friedländer 2, 333.
2. *Allan, Z. J.*, u. *J. Podstata*: Aromatische Diazo- und Azoverbindungen. XLVI. Coll. Czech. Comm. 26, 3123 (1961).
3. Allied Chemical and Dye Corp. (*N. L. Anderson*): A.P. 2400092 (7. 11. 1942); C.A. 40, 4528* (1946).
- 3a. American Cyanamid Comp. (*H. A. Bergstrom*): F.P. 1390836 (29. 4. 1963).
4. — (*R. R. Dawson* u. *P. L. Stright*): F.P. 1371814 (21. 5. 1963, US Prior. 23. 5. 1962); C.A. 60, 14669b (1964).
5. — (*J. W. Eastes*): A.P. 2770629 (8. 1. 1952); C.A. 51, 4022g (1957).
6. — (*D. W. Hein, R. J. Alheim* u. *N. K. Barabutes*): A.P. 2877252 (8. 6. 1956); C.A. 53, 14531g (1959).
7. — (*P. L. Stright*): F.P. 1373026 (21. 5. 1963, US Prior. 23. 5. 1962); C.A. 60, 16045h (1964).
8. — (*P. L. Stright*): F.P. 1385064 (26. 2. 1964, US Prior. 28. 2. 1963); C.A. 63, 10098c (1965).
9. — (*R. H. Wiswall jr.*): A.P. 2486351 (13. 1. 1948); C.A. 44, 2769e (1950).
10. *Anderegg, G.*, *H. Flaschka*, *R. Sallmann* u. *G. Schwarzenbach*: Metallindikatoren. VII. Ein auf Erdalkaliumionen ansprechendes Phthalein und seine analytische Verwendung. Helv. chim. Acta 37, 113 (1954).
11. *Andreeva, M. A.*, and *B. J. Stepanov*: Halogen Displacement in Azo Compounds. V. Reaction of the Copper Complex of 2-Chlorobenzene-azo-2'-naphthol with Alkoxides. J. Gen. Chem. Soc. (USSR) 28, 2995 (1958).
12. *Babko, A. K.*, and *T. N. Nazarchuk*: Study of the Coloured Metal-Hydroxy-Antraquinone Compounds. Raboty Khim. Rastvorov i Kompleks Soedinenii. Akad. Nauk. Ukr. SSR (2), 199 (1959); C.A. 54, 16249 (1960).
13. *Bach, H.*, *E. Pfeil, W. Philipp* u. *M. Reich*: Molekülbau und Haftung substantiver Farbstoffe auf Cellulose. Angew. Chem. 75, 407 (1963).
14. *Bach, G.*, u. *H. Zollinger*: Über den Färbemechanismus von neutralziehenden Metallkomplexfarbstoffen auf Polyamidfasern. Melliand Textilber. 37, 1316 (1956); vgl. Chimia 11, 103 (1957); Helv. chim. Acta 41, 2242 (1958); 42, 1539 (1959).
15. Badische Anilin- & Soda-Fabrik AG: Organische Pigmente. Deutsche Farben-Zeitschrift 19, 501 (1965).
16. — (*W. Ball* u. *E. Hahn*): F.P. 1428673 (5. 3. 1965, Dtsch. Prior. 6. 3. 1964).
17. — (*H. Baumann*): DBP 1060520 (28. 5. 1955); C.A. 55, 10904b (1961).
18. — (*H. Baumann* u. *H. R. Hensel*): DBP 1060524 (11. 7. 1957); C. 1963, 12982.
19. — (*H. Baumann* u. *H. R. Hensel*): DBP 1061459 (5. 9. 1957); C. 1962, 1805.
20. — (*H. Baumann* u. *H. R. Hensel*): DBP 1106013 (10. 12. 1958); C. 1962, 15776.
21. — (*H. Baumann* u. *H. R. Hensel*): DBP 1110348 (12. 12. 1958); C. 1962, 15776.
22. — (*H. Baumann* u. *H. R. Hensel*): DBP 1126051 (25. 7. 1958); C. 1963, 12607.

23. — (*H. Baumann* u. *D. Leuchs*): DBP 1098646 (22. 12. 1956); C.A. 55, 27903h (1961).
24. — (*J. Dehnert*): DBP 1186572 (17. 8. 1960).
25. — (*J. Dehnert*): F.P. 1380632 (17. 10. 1963, Dtsch. Prior. 17. 10. 1962).
26. — (*J. Dehnert* u. *R. Gehm*): DBP 1128064 (9. 1. 1959).
27. — (*J. Dehnert* u. *O. Kaufmann*): DBP 1099105 (18. 4. 1957); C.A. 55, 15941f (1961).
28. — (*J. Dehnert*, *A. Kirsch* u. *G. Leibner*): DBP 1115384 (31. 5. 1957); C.A. 60, 1868f (1964).
29. — (*J. Dehnert* u. *R.-H. Rotzoll*): DBP 1106895 (31. 12. 1958); C.A. 56, 13058e (1962).
30. — (*W. Federkiel*, *H. Pfitzner* u. *H. Baumann*): DBP 895438 (6. 12. 1951); C. 1954, 3805.
31. — (*O. Kaufmann*): DBP. 889196 (26. 7. 1951); C.A. 48, 13231e (1954).
32. — (*O. Kaufmann*): DBP 893699 (27. 7. 1951); C.A. 52, 12410c (1958).
33. — (*O. Kaufmann*): DBP 954188 (25. 8. 1955); C.A. 53, 3711b (1959).
34. — (*O. Kaufmann*): DBP 965345 (21. 7. 1955).
35. — (*O. Kaufmann*): DBP 1085277 (19. 11. 1957).
36. — (*H. R. Hensel*, *H. Baumann*, *K. Dury* u. *W. Federkiel*): DBP 1135115 (25. 6. 1959); C. 1964, 7/8—2700.
37. — (*H. R. Hensel* u. *H. Baumann*): F.P. 1406186 (6. 8. 1964, Dtsch. Prior. 7. 8. 1963).
38. — (*H. R. Hensel*, *B. Eistert*, *H. Baumann* u. *J. Dehnert*): DBP 1047964 (30. 4. 1957); C. 1960, 16944.
39. — (*F. Lange*): DBP 921222 (21. 6. 1952); C.A. 50, 13459a (1956).
40. — (*H. Pfitzner* u. *H. Baumann*): DBP 900600 (31. 8. 1951); C.A. 50, 12488g (1956).
41. — (*H. Pfitzner* u. *H. Baumann*): DBP 930770 (13. 2. 1953); C.A. 51, 2296e (1957).
42. — (*H. Pfitzner* u. *J. Dehnert*): DBP 1040720 (30. 7. 1955); C.A. 54, 20224i (1960).
43. — *H. Pfitzner* u. *J. Dehnert*): DBP 1120040 (19. 3. 1958); C.A. 56, 15637d (1962).
44. — (*H. Pfitzner* u. *O. Kaufmann*): DBP 846142 (30. 6. 1950); C. 1954, 10593.
45. — (*H. Pfitzner* u. *O. Kaufmann*): DBP 870149 (14. 3. 1951); C. 1954, 7988.
46. — (*H. Pfitzner* u. *O. Kaufmann*): DBP 925725 (14. 1. 1953); C.A. 51, 10075b (1957).
47. — (*H. Pfitzner* u. *O. Kaufmann*): DBP 931061 (10. 10. 1952); C.A. 51, 2282b (1957).
48. — (*H. Pfitzner* u. *O. Kaufmann*): DBP 932445 (14. 8. 1953); C.A. 53, 10778a (1959).
49. — (*H. Pfitzner*, *O. Kaufmann*, *J. Eisele* u. *W. Federkiel*): DBP 933622 (10. 7. 1953); C.A. 50, 2983h (1956).
50. — *Pfitzner* u. *O. Kaufmann*): DBP 1007901 (24. 12. 1953); C.A. 53, 14531a (1959).
51. — (*H. Pfitzner*, *O. Kaufmann* u. *D. von Pigenot*): DBP 1016866 (1. 4. 1955); C.A. 53, 18497b (1959).
52. — (*H. Pfitzner* u. *O. Kaufmann*): DBP 1154211 (7. 12. 1955).
53. — (*H. Pfitzner* u. *H. Merkel*): DBP 807289 (2. 10. 1948); C. 1951 II, 2806.

54. — (*H. Pfitzner* u. *H. Merkel*): DBP 843275 (30. 6. 1949); C. 1954, 4953.
55. — (*H. Pfitzner* u. *A. Simon*): DBP 869103 (25. 6. 1943); C. 1953, 5936.
- 55a. — (*A. Tartter* u. *A. Blum*): DBP 1154789 (22. 12. 1960); C.A. 58, 1584d (1963).
56. — (*T. Toepel* u. *H. Krzikalla*): DBP 892809 (14. 7. 1951); C. 1954, 11058.
57. — DRP 51559 (30. 4. 1889); Friedländer 2, 335.
58. — DRP 61053 (12. 10. 1890); Friedländer 3, 725.
59. — DRP. 258293 (26. 4. 1912), 280505 und 281859 (10. 1. 1912), 282987 (20. 10. 1912), 283717 (12. 1. 1912), 284855 (25. 9. 1912), 284856 (20. 10. 1912); Friedländer 11, 723, 1199, 1201; 12, 509–513.
60. *Bailar, J. C.*, and *C. F. Callis*: The Structures and Properties of Some Metal Derivatives of Azo and Azomethine Dyes. J. Amer. chem. Soc. 74, 6018 (1952).
61. *Baldwin, R. R.*, *R. S. Bear*, and *R. E. Rundle*: The Relation of Starch-Iodine Absorption Spectra to the Structure of Starch and Starch Compounds. J. Amer. chem. Soc. 66, 111 (1944).
62. *Bamberger, R.*, u. *R. Gross*: Neue, auf der Faser erzeugte, metallhaltige, wasserunlösliche Azofarbstoffe. Textilpraxis 16, 931 (1961); 17, 485 (1962).
63. *Barbieri, G. A.*: Reale Accad. naz. Lincei, Rend. 24, 605 (1915).
64. *Barrett, P. A.*, *C. E. Dent*, and *R. P. Linstead*: Phthalocyanine as a Coordinating Group. J. chem. Soc. [London] 1936, 1719.
65. *Barth, H.*: Über den Chemismus des Chrombeizendrucks. Melliand Textilber. 31, 120 (1950).
66. *Basu, S.*: Molecular Orbital Calculation of the Absorption Spectra of Tetraphenylporphine. Proc. Nat. Inst. Sci. India A 21, 259 (1955); C.A. 50, 8316f.
67. *Baudisch, O.*: Zur Theorie der Farblacke. Z. angew. Chem. 30, 133 (1917).
68. *Baumann, F.*, *B. Bienert*, *G. Roesch*, *H. Vollmann* u. *W. Wolf*: Isoindolenine als Zwischenprodukte der Phthalocyaninsynthese. Angew. Chem. 68, 133 (1956).
69. *Bayer, E.*: Metallkomplexe Schiffischer Basen aus o-Aminophenol und Dicarbonylverbindungen. Chem. Ber. 90, 2325 (1957).
70. — Synthese makromolekularer Komplexbildner aus Aminophenolen und Glyoxal. Chem. Ber. 90, 2785 (1957).
71. —, u. *H. Möllinger*: Mikrobestimmung, selektive Abtrennung und Anreicherung von Uran mittels Schiffischer Basen. Angew. Chem. 71, 426 (1959).
72. — DBP 1102397 (15. 12. 1955).
73. —, u. *G. Schenk*: Umlagerung organischer Komplexbildner und Spezifität der Komplexbildung. Chem. Ber. 93, 1184 (1960).
74. *Bedujagina, N. P.*, u. *J. A. Rybakova*: J. allgem. Chemie (UdSSR) 43, 1288 (1964).
75. — — Über Komplexverbindungen von Formazanen der Benzimidazolreihe mit Nickel und Kupfer. Chim. geterocikl. soed. 1965, 425.
76. *Beech, W. F.*, and *H. D. K. Drew*: Copper Lakes of Azo Dyes. J. chem. Soc. [London] 1940, 608.
77. *Beffa, F.*, *P. Lienhard*, *E. Steiner* u. *G. Schetty*: Über isomere 1:2-Kobaltkomplexe der Formazan-Reihe. Helv. chim. Acta 46, 1369 (1963).
78. *Bentley, R. B.*, and *J. P. Elder*: Spectrophotometric Studies on Metal-Dye-Complexes. J. Soc. Dyers Col. 72, 332 (1956).

79. *Bevillard, P.*: Sur quelques réactions de caractérisation des métaux en liaison avec des structures organiques typiques. C. r. 236, 711 (1953).
80. *Bichsel, H. F.*: Beitrag zur Kenntnis der chromierten Wolle. Textilrundschaue 10, 471, 541, 603 (1955).
81. *Bielig, H.-J.*, u. *E. Bayer*: Anionische, neutrale und kationische Großringkomplexe des 3-, 4- und 5-wertigen Vanadiums. Liebigs Ann. Chem. 580, 135 (1953).
82. *Biro, V.*: Komplexe der Formazylreihe. Dissertation Univ. Zürich, 1945
83. *Biswas, S. D.*, *Roshan Lal Seth*, and *Aryn K. Dey*: Chromogenic reactions of titanium, zirconium and hafnium with Chrome Azurol S. Talanta [London] 12, 119 (1965); C.A. 62, 3399h (1965).
84. *Bjerrum, J.*: On the Tendency of the Metal Ions toward Complex Formation. Chem. Reviews 46, 381 (1950).
85. *Black, D. St. C.*, and *E. Markham*: Effect of Chelation on the Synthesis of Organic Macrocycles. Reviews of Pure and Appl. Chem. 15, 109 (1965).
86. *Booth, G.*: The History and Development of Phthalocyanine Chemistry Chimia 19, 201 (1965).
87. *Borodkin, V. F.*: Synthesis of Phthalocyanine from Phthalonitrile. J. appl. Chem. (USSR) 31, 803 (1958).
88. *Bottei, R. S.*, and *P. L. Gerace*: Preparation and Thermal Stabilities of some Metal Chelate Polymers of Naphthazarin. J. inorg. nuclear Chem. 23, 245 (1961).
89. —, and *D. Quane*: A Spectrophotometric Study of the Naphthazarin and β -Hydronaphthazarin Chelates of Titanium, Zirconium, Hafnium, Thorium and Neodymium. J. inorg. nuclear Chem. 26, 537 (1964).
90. — — Preparation and Thermal Stability of some Divalent Metal Chelate Polymers of β -Hydronaphthazarin. J. inorg. nuclear Chem. 26, 1919 (1964).
91. *Brass, K.*, u. *F. Wirnitzer*: Zusammensetzung und Aufbau der Chromverbindungen von Salicylsäureazofarbstoffen. Atti X. Congr. int. Chim. Roma 3, 46 (1938); C. 1940 II, 201.
92. *Braun, A.*, u. *J. Tscherniak*: Über die Produkte der Einwirkung von Acetanhydrid auf Phthalamid. Ber. dtsh. chem. Ges. 40, 2709 (1907).
93. *Brooks, R. A.*, *J. G. Burt*, *B. F. Skiles*, and *M. S. Whelen*: Chemistry of Copper Phthalocyanine Precursor. J. org. Chemistry 24, 383 (1959).
94. *Buděšinsky, B.*, u. *K. Haas*: Darstellung und metallochrome Eigenschaften einiger neuer Azoderivate der Chromotropsäure. Collect. czechoslov. chem. Commun. 29, 2758 (1964).
95. *Bychowzewa, T. T.*, u. *I. A. Jerkownitzkaja*: Photometrische Bestimmung von Antimon mit Brenzcatechinviolett. Betriebs-Lab. (UdSSR) 30, 943 (1964); C. 1965, 11—2009.
96. *Callis, C. F.*, *N. C. Nielsen*, and *J. C. Bailar*: Some Metal Derivatives of Azo and Azomethine Dyes. J. Amer. chem. Soc. 74, 3461 (1952).
97. *Calvin, M.*, *R. H. Bailes*, and *W. K. Wilmarth*: The Oxygen-carrying Synthetic Chelate Compounds. J. Amer. chem. Soc. 68, 2254 (1946).
98. *Casty, R.*: Von der Theorie zur Praxis des Färbens der Wolle mit sauren Chromkomplexfarbstoffen. Melliand Textilber. 33, 950 (1952).
99. *Chatterjee, K. K.*: Ultraviolet Absorption Spectra of α -Nitroso- β -naphthol and its copper chelate. Analytica chim. Acta 20, 423 (1959); C.A. 54, 5589h (1960).

Neue Metallkomplexfarbstoffe, Struktur und färberische Eigenschaften

- 99a. *Cherkesov, A. J.*: The Mechanism of Complex Formation between Ions of Certain Divalent Metals and Azo Derivatives of 8-Hydroxyquinoline. Proc. Acad. Science (USSR) 142–144, 126 (1962); C.A. 57, 780h (1962).
100. CIBA (*W. Anderau*): DBP 870147 (23. 6. 1951, Schweiz. Prior. 28. 6. 1950, 11. 5. 1951); C.A. 49, 3544 b (1955).
101. — (*J. Brassel u. A. Bühler*): DBP 1008254 (4. 6. 1954, Schweiz. Prior. 10. 6. 1953); C.A. 53, 14533h (1959).
102. — (*A. Bühler u. Ch. Zickendraht*): DBP 922727 (3. 12. 1952, Schweiz. Prior. 7. 12. 1951); C.A. 51, 10073e (1957).
103. — (*A. Bühler u. Ch. Zickendraht*): DBP 936106 (2. 8. 1952, Schweiz. Prior. 7. 8. 1951); C.A. 50, 12488f (1956).
104. — (*F. Felix, A. Heckendorn, E. Reich u. F. Oesterlein*): DBP 848790 (28. 12. 1948, Schweiz. Prior. 6. 10. 1944, 14. 8. 1945); C. 1954, 6595.
105. — (*H. W. Liechti u. R. Rüegg*): DBP 1104090 (3. 7. 1959, Schweiz. Prior. 4. 7. 1958); C.A. 57, 992f (1962).
106. — (*K. Menzi, H. Riat u. J. Wegmann*): A.P. 2662806 (20. 7. 1950, Schweiz. Prior. 29. 7. 1949); C.A. 48, 13233e (1954).
107. — (*H. Riat u. H. Mayer*): DBP 844771 (30. 12. 1948, Schweiz. Prior. 17. 10. 1946, 4. 8. 1947); C. 1954, 1830.
108. — (*R. Rüegg u. H. W. Liechti*): DBP 1076078 (5. 2. 1959, Schweiz. Prior. 6. 2. 1958); C.A. 55, 17029i (1961).
109. — (*R. Rüegg u. H. W. Liechti*): DBP 1091257 (5. 2. 1959, Schweiz. Prior. 6. 2. 1958).
110. — (*W. Widmer u. A. Bühler*): DBP 850038 (11. 11. 1950, Schweiz. Prior. 18. 11. 1949); C.A. 48, 6705h (1954).
111. — (*W. Widmer u. Ch. Zickendraht*): DBP 842981 (22. 2. 1949, Schweiz. Prior. 30. 9. 1946); C.A. 50, 1325 (1956).
112. — (*W. Widmer, Ch. Zickendraht u. A. Bühler*): DBP 923736 (17. 4. 1951, Schweiz. Prior. 21. 4. 1950); C.A. 50, 1325h (1956).
113. — (*Ch. Zickendraht*): A.P. 2814614 (29. 3. 1954, Schweiz. Prior. 2. 4. 1953); C.A. 52, 3350h (1958).
114. — (*Ch. Zickendraht u. A. Bühler*): DBP 921767 (29. 10. 1952, Schweiz. Prior. 30. 10. 1951).
115. — (*Ch. Zickendraht u. A. Bühler*): DBP 959041 (18. 10. 1953, Schweiz. Prior. 24. 10. 1952); C.A. 53, 16547e (1959).
116. — (*Ch. Zickendraht u. A. Bühler*): DBP 1043548 (17. 4. 1956, Schweiz. Prior. 21. 4. 1955); C.A. 54, 21133i (1960).
117. — DRP 335809 (18. 7. 1915); Friedländer 13, 531.
118. — DRP 416379 (15. 12. 1920); Friedländer 14, 1500.
119. — DRP 600545 (13. 11. 1932); Friedländer 21, 923.
120. — DRP 620257 (28. 12. 1933, Schweiz. Prior. 25. 1. 1933); Friedländer 22, 897.
121. — DRP 621598 (28. 7. 1932, Schweiz. Prior. 21. 7. 1932); Friedländer 21, 919.
122. — DRP 693431 (17. 8. 1935); C. 1940 II, 3742.
123. — F.P. 809893 (6. 4. 1936, Schweiz. Prior. 6. 4. 1935); C. 1937 I, 5127.
124. — Schweiz.P. 246475 (16. 7. 1945); C.A. 43, 5198h (1949).
125. — F.P. 997010 (Schweiz. Prior. 18. 10. 1948).
126. — F.P. 1410567 (30. 9. 1964, Schweiz. Prior. 23. 10. 1963).
127. — Belg.P. 649868 (Schweiz. Prior. 6. 9. 1963).
128. — Belg.P. 660588 (Schweiz. Prior. 5. 3. 1964).

129. *Cifka, J., O. Rybka, V. Suk u. M. Malat*: Chemische Indikatoren. III. Komplexe des Brenzcatechinvioletts mit zweiwertigen Metallen. Coll. czechoslov. chem. Commun. *27*, 1418 (1956).
130. *Coates, E., J. R. Evans, and B. Rigg*: Complex Formation Data for Solochrome Violet R. Trans. Faraday Soc. *59*, 2369 (1963).
131. —, u. *B. Rigg*: Komplexbildungsdaten für Solochromviolett R. Trans. Faraday Soc. *58*, 88 (1962).
132. Compagnie Française des Matières Colorantes (*G. Kopp u. R. Villecoq*): Belg. P. 634 591 (Franz. Prior. 11. 6. 1962); C.A. *61*, 7172a (1964).
133. — (*R. F. M. Sureau u. J. N. Blum*): DBP 1067950 (29. 4. 1955, Franz. Prior. 30. 4. 1954); C.A. *51*, 17178a (1957).
134. — (*R. F. M. Sureau u. G. R. H. Mingasson*): DBP. 1098654 (16. 9. 1955, Franz. Prior. 17. 9. 1954); C.A. *51*, 14279b (1957).
135. — (*R. F. M. Sureau u. J. L. A. Rollet*): DBP 1023161 (25. 3. 1955, Franz. Prior. 26. 3. 1954); C.A. *54*, 5102b (1960).
136. — (*H. Wahl u. M.-Th. Le Bris*): F.P. 1115086 (25. 11. 1954); C.A. *54*, 2759f (1960).
137. — F.P. 981432 (8. 4. 1943); C.A. *48*, 6134h (1954).
138. *Cronheim, G.*: New substituted o-Nitrosophenols and characteristic Properties of their inner Complex Metal Salts. J. org. Chemistry *12*, 1 (1947).
139. *Curtis, N. F.*: Transition-metal Complexes with Aliphatic Schiff-Bases. J. chem. Soc. [London] *1960*, 4409.
140. *Dent, C. E.*: Preparation of phthalocyanine-like Pigments related to the Porphyrins. J. chem. Soc. [London] *1938*, 1.
141. *de Diesbach, H., et E. von der Weid*: Quelques sels complexes des o-dinitriles avec le cuivre et la pyridine. Helv. chim. Acta *10*, 886 (1927).
142. *Dimroth, O., u. Th. Faust*: Über die Borsäureester der Oxyanthrachinone. Ber. dtsh. chem. Ges. *54*, 3020 (1921).
143. *Diserens, P.*: Les colorants substantifs cuivrables et leurs applications. Teintex *11*, 683 (1953).
144. *Dorset, B. C. M.*: Increasing Importance of Pre-metallised Dyes in Modern Techniques. Textile Manufacturer *91*, 67 (1965).
145. *Dorta-Schaepfi, J., H. Hürzeler u. W. D. Treadwell*: Über die Stöchiometrie und Extinktion gelöster Alizarinlacke von Kationen der Titanreihe. Helv. chim. Acta *34*, 797 (1951).
146. *Drew, H. D. K., and R. E. Fairbairn*: Structure of the Chromium Lakes of Dyes. J. chem. Soc. [London] *1939*, 823.
147. —, and *J. K. Landquist*: Structure of the Copper Lakes of Azo Dyes. J. chem. Soc. [London] *1938*, 292.
148. Du Pont de Nemours & Co. (*G. Banhart u. B. F. Skiles*): A.P. 2772284 (20. 10. 1951); C.A. *51*, 3154f (1957).
149. — (*R. A. Brooks*): A.P. 2662074 (5. 6. 1952); C.A. *48*, 7312i (1954).
150. — (*R. A. Brooks*): A.P. 2662075 (5. 6. 1952); C.A. *48*, 7313b (1954).
151. — (*E. E. Jaffe*): A.P. 3132140 (10. 5. 1961).
152. — (*D. E. Kvalnes, P. Grove u. B. G. Carson*): A.P. 2374106 (8. 2. 1941); C.A. *40*, 218* (1946).
153. — (*D. E. Kvalnes u. C. Walling*): A.P. 2517890 (23. 3. 1948); C.A. *45*, 2680f (1951).
154. — (*A. Siegel u. G. Grimm*): A.P. 2801996 (13. 8. 1953); C.A. *52*, 5839e (1958).
155. — (*H. E. Woodward*): A.P. 2416248 (13. 7. 1943); C.A. *41*, 2906c (1947).

Neue Metallkomplexfarbstoffe, Struktur und färberische Eigenschaften

156. Durand & Huguenin AG (*H. Grossmann* u. *H. Keller*): Schweiz.P. 396256 (16. 8. 1961).
157. *Dziomko, V. M.*, u. *V. M. Ostrovskaja*: Mehrzählige Formazane. J. allg. Chem. (UdSSR) 35, 502 (1965).
158. Eastman Kodak Comp. (*J. M. Straley* u. *J. G. Fisher*): A.P. 2835661 (19. 4. 1956); C.A. 52, 17729a (1958).
159. — (*J. M. Straley* u. *J. G. Fisher*): A.P. 2916482 (15. 4. 1957); C.A. 54, 7160g (1960).
160. — (*J. M. Straley, J. G. Fisher* u. *R. C. Harris*): A.P. 3096318 (18. 1. 1960).
161. — (*J. M. Straley* u. *R. C. Harris*): A.P. 3079375 (29. 9. 1960).
162. — (*J. M. Straley* u. *R. C. Harris*): A.P. 3096322 (14. 3. 1960).
163. — (*J. M. Straley* u. *J. Sagal*): A.P. 2822359 (1. 10. 1954); C.A. 52, 8569g (1958).
164. — (*J. M. Straley, D. C. Wallace* u. *J. G. Fisher*): A.P. 2871231 (29. 12. 1955); C.A. 53, 11852f (1959).
165. *Ebert, A. A.*, and *H. B. Gottlieb*: Infrared Spectra of Organic Compounds Exhibiting Polymorphism. J. Amer. chem. Soc. 74, 2806 (1952).
166. *Eibl, J.*: Phtalogene im Rahmen der Phthalocyanine. Melliand Textilber. 39, 522 (1958).
167. *Eisert, B.*, *F. Arnemann* u. *F. Haupter*: Versuche mit Triose-Redukton. Chem. Ber. 88, 939 (1955).
168. *Elkins, M.*, and *L. Hunter*: The Azo Group as a Chelating Group. J. chem. Soc. [London] 1935, 1598.
169. *Elvidge, J. A.*: Metal Chelates. I. A Micromethod for the Determination of the Valency of a Metal in a Phthalocyanine Complex. J. chem. Soc. [London] 1961, 869.
170. —, and *A. B. P. Lever*: Perpendicular Conjugation in Some Octahedral Metallophthalocyanine Derivatives. Proc. chem. Soc. [London] 1959, 123; J. chem. Soc. [London] 1961, 1257.
171. *Ender, W.*, u. *A. Müller*: Über die Vorgänge beim Färben der Wolle mit Palatinechtfarbstoffen. Melliand Textilber. 19, 65, 188, 272 (1938).
172. —, u. *F. Wenger*: Über das Färben von Textilien aus Perlon und Nylon. Textil-Praxis 7, 633 (1952).
173. *Endermann, F.*, u. *H. Fischer*: Eine neue Synthese für Monoimidoporphyrine und weitere Bildungsweisen für Di- und Tetraimidoporphyrine. Liebigs Ann. Chem. 538, 172 (1939).
174. *Erdmann, E.*, u. *O. Borgmann*: DRP 78409 (21. 10. 1893); Friedländer 4, 785.
175. *Fallab, B.*, u. *H. Erlenmeyer*: Reaktivität von Koordinationsverbindungen. II. Über das Verhalten eines Zn^{2+} -Komplexes gegenüber Sauerstoff. Helv. chim. Acta 42, 1152 (1959).
176. Farbenfabriken Bayer AG (*F. Baumann* u. *B. Bienert*): DBP 839939 (24. 12. 1948); C. 1952, 7258.
177. — (*W. Benade, G. Dittmar* u. *R. Pütter*): DBP 1070761 (9. 4. 1955); C.A. 54, 11493d (1960).
178. — (*G. Dittmar, E. Enders* u. *R. Püttner*): DBP 951749 (12. 10. 1952); C.A. 51, 10068c (1957).
179. — (*G. Dittmar* u. *R. Püttner*): DBP 929567 (8. 11. 1952); C.A. 50, 13459e (1956).
180. — (*G. Dittmar, R. Pütter, W. Scholl* u. *F. Suckfüll*): DBP 1011100 (25. 2. 1956); C.A. 54, 1871c (1960).

181. — (*G. Dittmar* u. *W. Scholl*): DBP 1087303 (16. 5. 1958); C.A. 55, 19257e (1961).
182. — (*A. Dorlars*): DBP 1003375 (25. 3. 1954); C.A. 53, 18497a (1959).
183. — (*E. Enders*): DBP 1101659 (7. 8. 1958); C.A. 55, 24027i (1961).
184. — (*E. Enders*): DBP 1151331 (15. 11. 1957).
185. — (*E. Enders*): DBP 1209678 (1.4. 1961).
186. — (*E. Enders*): Belg.P. 581379 (5. 8. 1959).
187. — (*E. Enders*): Belg.P. 620318 (17. 7. 1962).
188. — (*K.-H. Gehringer* u. *K.-G. Kleb*): DBP 1076855 (6. 9. 1956); C.A. 54, 7162b (1960).
189. — (*H. Kleiner* u. *O. Bayer*): DBP 1089102 (3. 5. 1957); C.A. 55, 27904b (1961).
190. — (*K. Leverenz* u. *A. Gottschlich*): Belg.P. 661679 (Dtsch. Prior. 26. 3. 1964).
191. — (*H. Nickel* u. *F. Suckfüll*): DBP 1046222 (21. 12. 1956); C.A. 54, 20219i (1960).
192. — (*M. Niese*, *K.-G. Kleb*, *K. Wedemeyer* u. *D. Delfs*): DBP 1072339 (14. 8. 1956); C.A. 54, 7162b (1960).
193. — (*H. F. Piepenbrink* u. *O. Bayer*): DBP 870303 (1. 4. 1951); C. 1954, 890.
194. — (*R. Pütter*): DBP 1006098 (29. 9. 1954); C.A. 53, 16547f (1959).
195. — (*R. Pütter*): DBP 1083958 (2. 8. 1954); C.A. 56, 7471i (1962).
196. — (*R. Pütter*, *F. Suckfüll* u. *H. Nickel*): DBP 1017717 (19. 8. 1955); C.A. 54, 2754e (1960).
197. — (*W. Schäfer*, *R. Wegler* u. *G. Domagk*): DBP 1007769 (21. 10. 1955); C.A. 53, 21812b (1959).
198. — (*K. Schmidt*, *W. Müller*, *R. Pütter*, *F. Suckfüll* u. *G. Dittmar*): DBP 943307 (5. 4. 1953); C.A. 52, 19152c (1958).
199. — (*K.-H. Schündehütte*, *F. Suckfüll* u. *H. Nickel*): F.P. 1342510 (14. 12. 1962, Dtsch. Prior. 14. 12. 1961, 21. 4. 1962).
200. — (*R. Stüsser*): DRP 380058 (1. 3. 1921); Friedländer 14, 993.
201. — (*R. Stüsser*): DRP 409202 (8. 5. 1923); Friedländer 14, 994.
202. — (*R. Stüsser*): DRP 410758 (12. 2. 1921); Friedländer 14, 1502.
203. — (*H. Wunderlich* u. *M. Schwarz*): F.P. 1379382 (9. 1. 1964, Dtsch. Prior. 11. 1. 1963).
204. — DRP 50463 (17. 2. 1889); Friedländer 2, 402.
205. — DRP 54116 (25. 10. 1889); Friedländer 2, 315.
206. — B.P. 796759 (2. 12. 1955); C.A. 53, 2634e (1959).
207. — B.P. 847434 (20. 4. 1957).
208. — Belg.P. 646669 (Dtsch. Prior. 20. 4. 1963).
209. Farbwerke Hoechst AG (*K. Burgdorf*, *R. Gross* u. *H. Hertel*): DBP 1151623 (16. 1. 1960).
210. — (*U. Dreyer* u. *R. Gross*): DBP 1198000 (3. 9. 1960); C.A. 61, 10809b (1964).
211. — (*U. Dreyer* u. *W. Kirst*): DBP 1086832 (18. 7. 1958); C.A. 55, 22841h (1961).
212. — (*U. Dreyer* u. *W. Kirst*): DBP 1149839 (14. 1. 1960); C.A. 60, 1867h (1964).
213. — (*U. Dreyer* u. *W. Kirst*): DBP 1150768 (15. 1. 1960).
214. — (*R. Gross*, *H. Hertel*, *W. Kirst*, *R. Mohr* u. *W. Staab*): DBP 1151621 (15. 1. 1960).

Neue Metallkomplexfarbstoffe, Struktur und färberische Eigenschaften

215. — (R. Gross, H. Hertel u. R. Mohr): DBP 1135590 (9. 9. 1959); C.A. 58, 9260b (1963).
216. — (R. Gross, H. Hertel, R. Mohr u. K. Schilling): DBP 1136034 (17. 10. 1959); C.A. 57, 16795d (1962).
217. — (R. Gross, H. Hertel u. W. Staab): DBP 1151620 (14. 1. 1960).
218. — (R. Gross, H. Hertel u. W. Staab): DBP 1151622 (15. 1. 1960).
219. — (R. Gross, H. Hertel u. W. Staab): DBP 1154584 (7. 1. 1960); C.A. 1960, 6958h (1964).
220. — (H. Hertel, R. Löwenfeld u. R. Mohr): Schweiz.P. 404032 (2. 12. 1963, Dtsch. Prior. 5. 12. 1962).
221. — (H. Hertel, R. Mohr u. W. Staab): DBP 1210962 (12. 1. 1961).
222. — (J. Heyna, E. Hoyer u. E. Baier): DBP 1153475 (21. 4. 1960); C.A. 61, 10807f (1964).
223. — (K. Schilling): DBP 1117234 (14. 6. 1958); C.A. 57, 992g (1962).
224. — DRP 69095 (14. 5. 1890); Friedländer 3, 588.
225. — F.P. 1332421 (27. 8. 1962, Dtsch. Prior. 26. 8. 1961).
226. — F.P. 1332422 (27. 8. 1962, Dtsch. Prior. 26. 8. 1961).
227. — F.P. 1424732 (Dtsch. Prior. 14. 2. 1964).
228. — Belg.P. 663908 (Dtsch. Prior. 13. 5. 1964).
229. Fichen, G. E., and R. P. Linstead: Conjugated Macrocycles. XXIII. Tetracyclohexeno-tetrazaporphin. J. chem. Soc. [London] 1952, 4846.
230. Fierz-David, H. E., u. E. Mannhart: Zur Kenntnis der 1-Amino-2-methyl-naphthalin-4-sulfonsäure. Helv. chim. Acta 20, 1024 (1937).
231. Fischer, H., H. Haberland u. A. Müller: Synthese von Diiminoporphyrinen. Liebigs Ann. Chem. 521, 122 (1936).
232. Flumiani, G., u. V. Bajić: Über die Einwirkung organischer Metallsalze auf Oxyanthrachinone. Mh. Chemie 74, 92 (1943).
233. — Über eine neue Synthese von α -Oxyanthrachinon-Metallsalzen. Mh. Chemie 77, 293 (1938).
234. — Beiträge zu Synthesen von Oxyanthrachinon-Metallsalzen. Mh. Chemie 72, 368 (1939).
235. Försterling, H. D., u. H. Kuhn: Berechnung der Absorptionsspektren eines Phthalocyanins in verschiedenen Protonierungsstufen und eines Tetrabenzporphins. Chimia 19, 322 (1965).
236. Frahm, E. D. G.: Benzoechockupferfarbstoffe und analoge Produkte. Chem. Weekbl. 48, 127 (1952).
237. Freeman, D. C., and C. E. White: Preparation of o,o'-Dihydroxyazo Compounds. J. org. Chemistry 21, 379 (1956).
238. Frieser, E. P.: Egalisiermittel in der Wollfärberei. SVF-Fachorgan für Textilveredlung 18, 104 (1963).
239. Fröhlich, H. G.: Die Aufnahme von sauren Chromkomplexfarbstoffen durch modifizierte Proteinfasern. Z. ges. Textilind. 55, 1267 (1953).
240. — Das Färben von Polyamidfasern und Proteinfasern mit neutralfärbenden 1:2-Metallkomplexfarbstoffen. SVF-Fachorgan für Textilveredlung 15, 126 (1960).
241. Gaunt, J. F.: Einige neuere Beobachtungen zur Theorie des Färbens von Wolle mit Chromfarbstoffen. J. Soc. Dyers Col. 65, 429 (1949).
242. Geary, W. J., G. Nicklees, and F. H. Pollard: The metal complexes of some azo and azomethine dyestuffs. Analytica chim. Acta 26, 575 (1962).

243. — — The metal complexes of some azo and azomethine dyestuffs. II. Determination of Stability Constants and Preparation of Solid Complexes. *Analytica chim. Acta* 27, 71 (1962).
244. J. R. Geigy AG (*H. Achermann*): DBP 1006553 (4. 3. 1955, Schweiz. Prior. 5. 3. 1954); C.A. 53, 14528e (1959).
245. — (*H. Achermann*): DBP 1006988 (4. 3. 1955, Schweiz. Prior. 5. 3. 1954); C.A. 54, 12601i (1960).
246. — (*F. Beffa*): DBP 1006554 (13. 7. 1955, Schweiz. Prior. 14. 7. 1954); C.A. 53, 14528i (1959).
247. — (*F. Beffa* u. *G. Schetty*): DBP 1151889 (11. 10. 1960, Schweiz. Prior. 12. 10. 1959); C.A. 60, 3135c (1964).
248. — (*W. Biedermann, F. Beffa* u. *G. Schetty*): DBP 1111318 (25. 1. 1957); C.A. 54, 17895f (1960).
249. — (*A. Conzetti* u. *G. Schetty*): A.P. 2428866 (1. 5. 1944, Schweiz. Prior. 4. 6. 1943); C.A. 42, 379g (1948).
250. — (*A. Conzetti* u. *G. Schetty*): A.P. 2468172 (10. 9. 1945, Schweiz. Prior. 20. 9. 1944); C.A. 43, 8147c (1949).
251. — (*A. Conzetti* u. *G. Schetty*): A.P. 2544068 (19. 12. 1945, Schweiz. Prior. 21. 12. 1944); C.A. 45, 7358c (1951).
252. — (*A. Conzetti* u. *O. Schmid*): DBP 741462 (15. 10. 1941); C. 1944 I, 1331.
253. — (*P. Dussy*): Schweiz.P. 393590 (13. 11. 1959).
254. — (*W. Kuster*): DBP 1059592 (22. 6. 1956, Schweiz. Prior. 23. 6. 1955); C.A. 52, 11430g (1958).
255. — (*G. Schetty*): DBP 842089 (Schweiz. Prior. 19. 9. 1947); C. 1953, 5110.
256. — (*G. Schetty*): DBP 870305 (3. 7. 1951, Schweiz. Prior. 6. 7. 1950); C. 1954, 1123.
257. — (*G. Schetty*): DBP 909758 (30. 7. 1952, Schweiz. Prior. 8. 8. 1951); C.A. 50, 6804a (1956).
258. — (*G. Schetty*): DBP 950149 (8. 4. 1953, Schweiz. Prior. 7. 4. 1952); C.A. 51, 10073e (1957).
259. — (*G. Schetty*): DBP 951750 (30. 12. 1951, Schweiz. Prior. 11. 1. 1951); C.A. 51, 10075b (1957).
260. — (*G. Schetty*): DBP 954278 (25. 12. 1952, Schweiz. Prior. 5. 1. 1952); C.A. 51, 10075g (1957).
261. — (*G. Schetty*): DBP 1005664 (20. 4. 1955, Schweiz. Prior. 21. 4. 1954); C.A. 54, 12601i (1960).
262. — (*G. Schetty* u. *H. Achermann*): DBP 1061922 (7. 10. 1955, Schweiz. Prior. 8. 10. 1954); C.A. 52, 9609g (1958).
263. — (*G. Schetty* u. *F. Beffa*): A.P. 2623871 (16. 3. 1951, Schweiz. Prior. 27. 4. 1950); C.A. 47, 4620a (1953).
264. — (*G. Schetty* u. *F. Beffa*): DBP 955883 (10. 9. 1953, Schweiz. Prior. 10. 9. 1952); C.A. 53, 10778d (1959).
265. — (*G. Schetty* u. *W. Biedermann*): DBP 1000118 (25. 11. 1954, Schweiz. Prior. 26. 11. 1953).
266. — (*G. Schetty, W. Biedermann* u. *F. Beffa*): DBP 1079247 (13. 3. 1958, Schweiz. Prior. 14. 3. 1957); C.A. 55, 22847a (1961).
267. — (*G. Schetty* u. *W. Kuster*): DBP 951748 (15. 7. 1953, Schweiz. Prior. 16. 7. 1952); C.A. 51, 10074b (1957).
268. — F.P. 1273605 (12. 11. 1960, Schweiz. Prior. 13. 11. 1959, 26. 10. 1960).
269. — F.P. 1370438 (3. 10. 1963, Schweiz. Prior. 3. 10. 1962); C.A. 62, 9273c (1965).

270. — F.P. 1370439 (3. 10. 1963, Schweiz. Prior. 3. 10. 1962); C.A. 62, 9273f (1965).
271. — F.P. 1399575 (30. 10. 1963, Schweiz. Prior. 31. 10. 1962).
272. — Belg.P. 654208 (Schweiz. Prior. 11. 10. 1963).
273. — B.P. 944909 (11. 5. 1961, Schweiz. Prior. 12. 5. 1960); C.A. 60, 13363b (1964).
274. — B.P. 961843 (23. 12. 1960, Schweiz. Prior. 24. 12. 1959); C.A. 60, 6962f (1964).
275. General Aniline & Film Corp. (*H. Bestehorn* u. *H. W. Grimmel*): B.P. 624457 (20. 12. 1945).
276. — (*H. Bestehorn* u. *J. F. Morgan*): A.P. 2529444 (3. 12. 1947); C.A. 45, 2676b (1951).
277. — (*H. W. Grimmel* u. *H. B. Treyermuth*): B.P. 629473 (27. 12. 1945); C.A. 44, 6650d (1950).
278. — (*C. Streck*): A.P. 2515743 (7. 12. 1948); C.A. 45, 1776f (1951).
279. — (*C. Streck*): A.P. 2867494 (2. 8. 1956); C.A. 53, 15587d (1959).
280. — (*C. Streck*): A.P. 2893814 (28. 12. 1956); C.A. 54, 1875a (1960).
281. — (*A. F. Strobel* u. *W. W. Williams*): A.P. 2826573 (2. 10. 1953); C.A. 52, 9609c (1958).
282. — (*A. F. Strobel* u. *W. W. Williams*): DBP 1150166 (16. 2. 1957, Amer. Prior. 17. 2. 1956); C.A. 54, 3979f (1960).
283. *Gesmer, B. S.*: Study in Union Dying. Amer. Dyestuff Reporter 1961, 481.
284. *Geyer, B. P.*, and *G. McP. Smith*: Preparation and Properties of Some Peri-Hydroxyquinone Inner Complexes. J. Amer. chem. Soc. 64, 1649 (1942).
285. *Gleu, K.*: Komplexverbindungen. In: Ullmanns Encyklopädie der techn. Chemie, Bd. X, S. 616–634. Wien: Urban und Schwarzenberg 1958.
286. *Gould, R. K.*, and *W. C. Vosburgh*: A Study of Some Complex Ions in Solution by Means of the Spectrophotometer. J. Amer. chem. Soc. 64, 1630 (1942).
287. *Grauer, Th.*: Zur Kenntnis der Chromlacke der Monoazofarbstoffe. Dissertation ETH Zürich, 1945.
288. *Green, R. W.*, and *P. W. Alexander*: Beryllium Complexes of Schiff Bases. Austral. J. Chem. 18, 1297 (1965).
289. *Grieb, R.*, u. *A. Niggli*: Die Strukturen zweier 1:2-Chromkomplexe von o,o'-Dihydroxydiaryl-trans-azo-Farbstoffmolekeln. Helv. chim. Acta 48, 317 (1965).
290. *Grigat, E.*: Über komplexbildende heterocyclische Azofarbstoffe (Diazamerocyanine). Dissertation Univ. Marburg, 1959.
291. *Gross, R.*: Über die Metallkomplexe von Naphtol-AS-Kupplungen mit Variogenbasen. Textil-Praxis 15, 1046 (1960).
292. *Grün, F.*, u. *W. Freiesleben*: Nickelkomplexe von Formazylen mit drei Liganden. Helv. chim. Acta 41, 574 (1958); vgl. Chimia 11, 276 (1957).
293. *Gund, F.*: New Ideas in the Application of Phthalocyanine Derivatives to Textiles. J. Soc. Dyers Col. 76, 151 (1960).
294. *Haendler, H. M.*, and *G. McP. Smith*: Ortho-quinone Monoxime Inner Complexes. J. Amer. chem. Soc. 61, 2624 (1939).
295. *Harvey, A. E.*, and *D. L. Manning*: Spectrophotometric Methods of Establishing Empirical Formulas of Coloured Complexes in Solution. J. Amer. chem. Soc. 72, 4488 (1950).

296. *Helberger, J. H.*, u. *A. von Rebay*: Über die Einwirkung von Kupfer(I)-cyanid auf o-Halogen-acetophenone. *Liebigs Ann. Chem.* 531, 279 (1937).
297. — u. *D. B. Heuér*: Über die Einwirkung von Metallen auf o-Cyanacetophenon sowie auf 3-Methylphthalimidin. Synthese des Tetra-benzoporphins. *Liebigs Ann. Chem.* 533, 197 (1938).
298. *Hensel, H. R.*: Neue tricyclische Metallkomplexfarbstoffe. *Chem. Ber.* 97, 96 (1964).
299. *Hirsbrunner, H. R.*: Neue Arbeitsverfahren in der Wollechtfärberei. *Textil-Praxis* 1953, 501.
300. *Hirsch, B.*: Metallkomplexe von Formazylverbindungen. I. *Liebigs Ann. Chem.* 637, 167 (1960).
301. — Metallkomplexe von Formazylverbindungen. II. *Liebigs Ann. Chem.* 637, 173, 189 (1960); 682, 99 (1965).
302. — Anorganisch-organische Metallkomplexverbindungen, insbesondere aus Formazylverbindungen und Derivaten des Malondialdehyds. *Angew. Chem.* 67, 527 (1955).
303. —, u. *A. Basel*: Substituierte Glyoxal-anil-hydrazone. *Z. Chem.* 2, 276 (1962).
304. —, u. *E. Förster*: Darstellung von α -Arylazo- β -arylamino-zimtsäurenitrilen und deren Schwermetallkomplexverbindungen. *Z. Chem.* 3, 29 (1963).
305. *Hoffmann, E.*: Über die Konstitution des Türkischrotlacks. Dissertation Dresden, 1937.
306. *Honigmann, B., H.-U. Lenné* u. *R. Schrödel*: Beziehungen zwischen den Strukturen der Modifikationen des Platin- und Kupferphthalocyanins und einiger Chlororderivate. *Z. Kristallogr., Kristallgeometr., Kristallphysik, Kristallchem.* 122, 185 (1965).
307. *House, D. A.*, and *Curtis, N. F.*: Transition-metal Complexes with Aliphatic Schiff Bases. IV. *J. Amer. Chem. Soc.* 84, 3248 (1962).
308. *Hovey, R. J.*, *J. O'Connell*, and *A. E. Martell*: Inner Complex Chelates. II. *J. Amer. chem. Soc.* 81, 3189 (1959).
309. —, and *A. E. Martell*: Dipole Moments of Metal Chelate Compounds. *J. Amer. chem. Soc.* 82, 2697 (1960).
310. *Hoyer, E.*, u. *B. Lorenz*: Darstellung und Hydrolyse neuer Schwermetallchelate von Schiffschen Basen des Äthylendiamins. *Z. anorg. allg. Chem.* 336, 192 (1965).
311. *Hünig, S.*, u. *K. H. Fritsch*: Azofarbstoffe durch oxydative Kupplung. *Liebigs Ann. Chem.* 609, 143 (1957); vgl. *Angew. Chem.* 70, 215 (1958).
312. *Hungerbühler, M.*: Über die entmethylierende Kupferung von o-Methoxy-o'-oxyazofarbstoffen. Dissertation ETH Zürich, 1949.
313. *Hunter, L.*, and *C. B. Roberts*: Virtual Tautomerism of the Formazyl Compounds. *J. chem. Soc. [London]* 1941, 820.
314. — — Metallic Derivatives of Arylazooximes and of Formazyl Compounds. *J. chem. Soc. [London]* 1941, 823.
315. I.G. Farbenindustrie AG (*K. Anacker, H. Pfitzner* u. *J. Müller*): DRP 743155 (27. 8. 1941); *C. 1944 I*, 1039.
316. — (*M. Coenen, K. Schmidt* u. *O. Wahl*): DRP 745337 (1. 7. 1939); *C. 1944 II*, 1345.
317. — (*D. Delfs*): DRP 627138 (19. 8. 1933); *Friedländer* 22, 895.
318. — (*D. Delfs*): DRP 658841 (18. 3. 1934); *Friedländer* 24, 679.
319. — (*D. Delfs*): DRP 738900 (31. 10. 1936); *C. 1943 II*, 2333.

Neue Metallkomplexfarbstoffe, Struktur und färberische Eigenschaften

320. — (*D. Delfs* u. *O. Bayer*): DRP 677663 (29. 10. 1936); *C. 1939 II*, 4646.
 321. — (*D. Delfs*, *H. Kleiner* u. *T. Kollmann*): DRP 704541 (27. 10. 1935); *C. 1941 I*, 3624.
 322. — (*D. Delfs* u. *R. Knoche*): DRP 571859 (29. 9. 1931); *Friedländer 19*, 1689.
 323. — (*D. Delfs* u. *R. Knoche*): DRP 636358 (12. 8. 1934); *Friedländer 23*, 869.
 324. — (*D. Delfs*, *R. Knoche*, *H. Clingestein* u. *E. Meßmer*): DRP 639728 (24. 9. 1932); *Friedländer 23*, 851.
 325. — (*D. Delfs* u. *R. Stüsser*): DRP 741467 (31. 3. 1938); *C. 1944 I*, 1457.
 326. — (*J. Hülger* u. *K. Wiedemann*): DRP 553045 (31. 3. 1929); *Friedländer 18*, 1030.
 327. — (*K. Holzach* u. *H. Pfitzner*): DRP 715082 (20. 8. 1938); *C. 1942 I*, 3282.
 328. — (*K. Holzach* u. *H. Pfitzner*): DRP 715948 (13. 12. 1938); *C. 1942 I*, 3282.
 329. — (*R. Knoche* u. *D. Delfs*): DRP 576546 (15. 11. 1931); *Friedländer 20*, 1172.
 330. — (*H. Krzikalla*): DRP 474997 (29. 8. 1926); *Friedländer 16*, 968.
 331. — (*H. Krzikalla* u. *W. Müller*): DRP 479373 (16. 6. 1926); *Friedländer 16*, 975.
 332. — (*H. Krzikalla*, *O. Dornheim* u. *H. Pfitzner*): DRP 740697 (11. 2. 1939); *C.A. 40*, 213⁷ (1946).
 333. — (*H. Krzikalla*, *O. Dornheim* u. *H. Pfitzner*): DRP 749422 (26. 5. 1939).
 334. — (*H. Krzikalla* u. *W. Müller*): DRP 479373 (16. 6. 1926); *Friedländer 16*, 975.
 335. — (*H. Krzikalla* u. *C. Thode*): DRP 654573 (1. 3. 1936); *Friedländer 24*, 562.
 336. — (*F. Lange* u. *H. Krzikalla*): DRP 584645 (11. 5. 1932); *Friedländer 20*, 1165.
 337. — (*K. Marx* u. *E. Lehmann*): DRP 549639 (1. 5. 1930); *Friedländer 19*, 2471.
 338. — (*J. Müller* u. *H. Pfitzner*): DRP 734990 (10. 5. 1940); *C. 1943 II*, 2331.
 339. — (*H. Pfitzner*): DRP 742939 (28. 12. 1938); *C. 1944 I*, 1331.
 340. — (*H. Pfitzner* u. *B. Eistert*): DRP 743848 (31. 8. 1939).
 341. — (*G. Rosenberg*, *K. Anacker* u. *H. Pfitzner*): DRP 748970 (3. 4. 1942).
 342. (*H. Schindhelm* u. *C. T. Schultis*): DRP 695404 (17. 4. 1937); *C. 1940 II*, 3743.
 343. — (*K. Schmidt*): DRP 703697 (7. 8. 1936); *C. 1941 I*, 3623.
 344. — (*A. Simon*): DRP 859344 (14. 5. 1943); *C. 1953*, 2361.
 345. — (*R. Stüsser*): DRP 623347 (20. 4. 1929); *Friedländer 21*, 917.
 346. — (*C. Taube* u. *O. Bayer*): DRP 684524 (22. 2. 1936); *C. 1940 I*, 4017.
 347. — (*C. Taube* u. *J. H. Nelberger*): DRP 651105 (18. 10. 1934); *Friedländer 24*, 993.
 348. — (*C. Taube*, *H. Rucke* u. *E. Fischer*): DRP 711384 (31. 5. 1938); *C. 1941 II*, 3280.
 349. — (*K. Wiedemann* u. *H. Clingestein*): DRP 577165 (10. 3. 1931); *Friedländer 20*, 1165.
 350. — (*K. Wiedemann* u. *H. Clingestein*): DRP 616676 (22. 9. 1931); *Friedländer 20*, 1172.

351. — DRP 748913 (25. 7. 1939).
352. — Final Fiat Report 1313 III, 343. Technical Industrial Intelligence Division. U.S. Dep. of Commerce, 1948.
353. Imperial Chemical Industries (*H. F. Andrew*): B.P. 864080 (28. 11. 1958); C.A. 55, 22844d (1961).
354. — (*J. R. Atkinson* u. *D. A. Plant*): DBP 836221 (2. 6. 1950, Engl. Prior. 1. 6. 1949); C. 1952, 5490.
355. — (*R. R. Davies*): DBP 1089900 (30. 10. 1954, Engl. Prior. 30. 10. 1953, 22. 10. 1954); C.A. 51, 9166g (1957).
356. — (*R. R. Davies*): B.P. 757727 (3. 9. 1954); C.A. 51, 7022i (1957).
357. — (*N. Legg*): B.P. 801900 (26. 10. 1955); C.A. 53, 7610d (1959).
358. — (*W. A. O'Neill*, *J. W. Stimpson* u. *J. Mather*): DBP 1201296 (28. 2. 1962, Engl. Prior. 2. 3. 1961); C.A. 58, 9278 d (1963).
359. — (*C. E. Vellins*): B.P. 947607 (3. 5. 1961).
360. Interchemical Corp. (*C. A. Kumins*, *P. A. Scardaville* u. *R. G. Friesser*): A.P. 2993065 (24. 10. 1956); C.A. 55, 25895d (1961).
361. *Irving*, *H.*, *J. B. Gill*, and *W. R. Cross*: The Structure of Some Di-(3-methyl-1.5-diarylformazyl)-nickel(II) Complexes. J. chem. Soc. [London] 1960, 2087.
362. —, and *H. S. Rossotti*: The Stability of Some Metal Complexes of 8-Hydroxyquinoline and Related Substances. J. chem. Soc. [London] 1954, 2910.
363. *Jäger*, *E. G.*: Ein neues Nickelchelat mit allseitig geschlossenem Ring-system. Z. Chem. 4, 437 (1964).
364. *Jarkovský*, *J.*, u. *Z. J. Allan*: Aromatische Diazo- und Azoverbindungen. LXI. Collect. czechoslov. chem. Commun. 30, 1178 (1965).
365. *Jida*, *H.*, and *A. Ikegami*: Copper Complexes of Azo Dyes prepared by Using 8-Aminoquinoline as a Diazo Component. Kogyo Kagaku Zasshi 67, 118 (1964); C.A. 61, 7141d (1964).
366. — — Metal Complexes of Azo Dyes prepared by Using o-Aminoacetophenone as a Diazo Component. Kogyo Kagaku Zasshi 67, 121 (1964); C.A. 61, 7141f (1964).
367. *Job*, *P.*: Recherches sur la formation de complexes minéraux en solution, et sur leur stabilité. Ann. Chimie 9, 113 (1928); vgl. loc. cit. 414, S. 26–30.
368. *Johnson*, *A.*, *M. S. Mort*, *R. H. Peters* et *M. J. Wada*: Effets des substituants sur la stabilité des chélates des composés orthohydroxy azoïques. Teintex 29, 691 (1964).
369. *Jonassen*, *H. B.*, and *E. J. Gonzales*: Studies of Metallated Dye Complexes. III. Copper(II)-o-Azophenol Complexes. J. Amer. chem. Soc. 79, 4282 (1957).
370. —, and *J. S. Wilson*: Studies of Metallated Dye Complexes. II. Copper(II)-Complex with 2-Carboxyphenylazo- β -naphthol and 2-carboxyphenyl-azo- β -naphthylamin. J. Amer. chem. Soc. 75, 4201 (1953).
371. Kanegafuchi Spinning Co. (*K. Hosokawa*, *M. Mori* u. *M. Susuki*): B.P. 1012822 (24. 1. 1963).
372. *Karandashewa*, *N. N.*, u. *O. I. Jeremina*: R.P. 122228 (5. 1. 1959); C. 1963, 1864.
373. *Kastning*, *E.-G.*, *H. Naarmann*, *H. Reis* u. *Ch. Berding*: Metallchelat als Polymerisationsinitiatoren. Angew. Chem. 77, 313 (1965).
374. *Kendall*, *D. N.*: Identification of Polymorphic Forms of Crystals by Infrared Spectroscopy. Analytic Chem. 25, 382 (1953).

375. *Kidani, Y.*: Metal Chelate Compounds of Phenazine Derivatives. Chem. Pharm. Bull. [Tokyo] 7, 68 (1959); C. A. 54, 22666 (1960).
376. *Kiel, E. G., and P. M. Heertjes*: Metal Complexes of Alizarin. I. The Structure of the Calcium-Aluminium-Lake of Alizarin. J. Soc. Dyers Col. 79, 21 (1963).
377. — — Metal Complexes of Alizarin. II. The Structure of some Metal Complexes of Alizarin other than Turkey Red. J. Soc. Dyers Col. 79, 61 (1963).
378. — — Metal Complexes of Alizarin. III. The Structure of Metal Complexes of some 3-Derivatives of Alizarin. J. Soc. Dyers Col. 79, 186 (1963).
379. — — Metal Complexes of Alizarin. IV. The Structure of the Potassium and Calcium Salts of Alizarin and of 3-Nitroalizarin. J. Soc. Dyers Col. 79, 363 (1963).
380. — — Metal Complexes of Alizarin. V. Investigations of Alizarin-dyed Cotton Fabrics. J. Soc. Dyers Col. 81, 98 (1965).
381. *Kirson, B., et Yarov, S.*: Les complexes du cobalt avec les coordinants polydentés. Bull. Soc. chim. France 1964, 2969; 1965, 149.
382. *Kirst, W.*: Neue Entwicklungen auf dem Gebiete der durch Kupplung auf der Faser hergestellten, wasserunlöslichen Azofarbstoffe. Melliand Textilber. 41, 851 (1960).
383. *Klausen, K. S., and F. J. Langmyhr*: The applicability of the straight-line method of Asmus in the determination of the composition of polynuclear complexes. Analytica chim. Acta 28, 501 (1963); C.A. 59, 5768h (1963).
384. *Klotz, J. M., and W. C. Loh Ming*: Stability Constants for Some Metal Chelates of Pyridine-2-azo-p-dimethylaniline. J. Amer. chem. Soc. 75, 4159 (1953).
385. *Knight, H. A.*: Recent trends in the search for new azo dyes. III. Direct dyes for cotton. J. Soc. Dyers Col. 66, 410 (1950).
386. *Körbl, J., and R. Přebil*: Metallochromic Indicators. Coll. czechoslov. chem. Commun. 22, 1122 (1957).
387. *Kolthoff, I. M., and E. Jacobsen*: The Composition and Formation of Cobalt Complexes with 1-Nitroso-2-naphthol. J. Amer. chem. Soc. 79, 3677 (1957).
388. *von Kostanecki, St.*: Zur Kenntnis der beizenfärbenden Farbstoffe. Ber. dtsh. chem. Ges. 20, 3146 (1887).
389. *Krähenbühl, E.*: Interessante Entwicklungen auf dem Gebiet der kupferhaltigen bzw. kupferbaren Farbstoffe und ihre Anwendung. Melliand Textilber. 35, 170 (1954).
390. — — Kupferhaltige Färbungen und Farbstoffe. Textil-Rdsch. 4, 157 (1949).
391. — — Einige interessante Neuerungen auf dem Gebiet der kupferhaltigen bzw. kupferbaren substantiven Farbstoffe. Textil-Rdsch. 9, 19 (1954).
392. *Kuhn, H.*: Theoretische Deutung der Lichtabsorption organischer Farbstoffe. Z. Elektrochem. 53, 165 (1949); vgl. J. chem. Physics 17, 1198 (1949).
393. *Kuhn, R., u. D. Jerchel*: Über Invertseifen. VII. Tetrazoliumsals. Ber. dtsh. chem. Ges. 74, 941 (1941).
394. —, u. *E. Ludolphy*: Über Naphtho-triazoliumsals als Reduktionsindikatoren und für ein Reagens auf Kobalt. Liebigs Ann. Chem. 564, 35 (1949).

395. *Kuznetsov, V. J.*: The Effect of pH upon the Color of Solutions of Inner Coordination and Cyclic Salts. *J. Gen. Chem. (USSR)* 20, 853 (1950).
396. —, and *A. A. Nemođruk*: Syntheses with Complex Compounds. *J. Gen. Chem. (USSR)* 26, 3657 (1956).
397. — — Synthesen mit Komplexverbindungen. *C. 1956*, 8606.
398. *Langmann, W.*: Die geschwindigkeitsbestimmenden Vorgänge bei der Fixierung von Chromfarbstoffen im Kontinueprozeß von Wolle. *Melliand Textilber.* 6, 147 (1965).
399. *Lenoir, J.*: Les pigments organiques (Phthalocyanines). *Peintures, Pigments, Vernis* 38, 5 (1962).
400. *Lever, A. B. P.*: The Phthalocyanines. In: *Advances in Inorg. Chem. and Radiochemistry* 7, 28—114. New York and London: Academic Press 1965.
401. *Liebermann, C.*, u. *St. v. Kostanecki*: Über einige von der Stellung bedingte Reaktionen. *Ber. dtsch. chem. Ges.* 18, 2142 (1885).
402. *Linstead, R. P.*: Phthalocyanine und verwandte Verbindungen. *J. chem. Soc. [London]* 1934, 1016.
403. — Porphyrins, Phthalocyanines and Allied Macrocyclic Pigments. *Annual Rep. Progr. Chem.* 34, 369 (1937).
404. — Phthalocyanine. *Ber. dtsch. chem. Ges. A* 72, 93 (1939).
405. —, and *G. A. Rowe*: Intermediates for the Preparation of Tetrabenzporphins: Acids derived from Phthalimidine. *J. chem. Soc. [London]* 1940, 1070.
406. —, and *F. T. Weiss*: Phthalocyanines and Related Compounds. XX. Further Investigations on Tetrabenzporphin and Allied Substances. *J. chem. Soc. [London]* 1950, 2975.
407. — — Phthalocyanines and Related Compounds. XXI. The Oxidation of Phthalocyanine, Tetrabenzporphin, and Allied Substances. *J. chem. Soc. [London]* 1950, 2981.
408. *Luck, W.*: Gekoppelte Vorgänge beim Färbepozeß. *Angew. Chem.* 72, 57 (1960).
409. *Lyons, L. E.*, *J. R. Walsh*, and *J. W. White*: Phthalocyanine Crystal Spectra. *J. chem. Soc. [London]* 1960, 167.
410. *Macarovici, M.*, and *C. G. Macarovici*: Studies on Sulfonamides. IX. Complex combinations of some Schiff bases of sulfanilamide. *C.A.* 52, 14561 b (1958).
411. *Machemer, H.*: Die Konstitution der Metallkomplexe indigoide Farbstoffe. *J. prakt. Chem.* 127, 109 (1930).
412. *Mackenzie, N. M.*, *H. E. Millson*, and *B. L. West*: Nickel Derivatives of Azo Dyes. *Ind. Engng. Chem.* 44, 1017 (1952).
413. *Maldt, M.*: Photometrische Titanbestimmung mit Brenzcatechinviolett in Anwesenheit von Gelatine. *Z. Analyt. Chem.* 201, 262 (1964).
414. *Martell, A. E.*, u. *M. Calvin*: Die Chemie der Metallchelateverbindungen. Weinheim/Bergstr.: Verlag Chemie 1958.
415. *Marvel, C. S.*, *S. A. Aspey*, and *E. A. Dudley*: Quadridentate and Sexadentate Chelates. *J. Amer. chem. Soc.* 78, 4905 (1956).
416. —, and *N. Tarköy*: Heat Stability Studies an Chelates from Schiff Bases of Salicylaldehyde Derivatives. *J. Amer. chem. Soc.* 79, 6000 (1957).
417. — — Heat Stability Studies on Chelates from Schiff Bases of Salicylaldehyde Derivatives. *J. Amer. chem. Soc.* 80, 832 (1938).
418. *May, Otto B., Inc. (E. M. May u. A. Fono)*: F.P. 1368786, 1370010, 1370111 (3. 5. 1963).

Neue Metallkomplexfarbstoffe, Struktur und färberische Eigenschaften

419. *McCarthy, P. J.*, and *A. E. Martell*: Dipole Moments of Metal Chelate Compounds. II. Metal Chelates of Analogs of Bisacetylaceton-ethylenediimine. *J. Amer. chem. Soc.* **78**, 2106 (1956).
420. —, *R. J. Hovey, K. Ueno*, and *A. E. Martell*: Inner Complex Chelates. I. Analogs of Bisacetylaceton ethylenediimine and its Metal Chelates. *J. Amer. chem. Soc.* **77**, 5820 (1955).
421. *Melson, G. A.*, and *D. H. Busch*: The Cyclic Tetramerisation of o-Aminobenzaldehyde in the Presence of Metal Ions. *Proc. chem. Soc. [London]* 1963, 223; *J. Amer. chem. Soc.* **86**, 4834 (1964); **87**, 1706 (1965).
422. *Menzel, K.-H.*: Über Pyrazolo-benzimidazole. *Angew. Chem.* **73**, 764 (1961).
423. —, *R. Pütter* u. *G. Wolfrum*: Synthesen und Reaktionen neuer orthokondensierter Pyrazoloverbindungen. *Angew. Chem.* **74**, 839 (1962).
424. *Meyer, K. H.*: Zur Physik und Chemie der Färbevorgänge. *Melliand Textilber.* **9**, 573 (1928).
425. *Mikhailenko, P. I.*: Dyeing of Protein Fibres with Nitroso Dyes formed on the fibre. *Textil prom.* **18**, 34 (1958); ref. in: *J. Soc. Dyers Col.* **74**, 718 (1958); **77**, 522 (1961).
426. *Möhlau, R.*: Zur Kenntnis der Farblacke. *Ber. dtsh. chem. Ges.* **46**, 443 (1913).
427. Monsanto Res. Corp. (*J. J. O'Connell*): A.P. 3192236 (15. 7. 1960).
428. *Morgan, G. T.*, and *J. D. Main Smith*: Researches on Residual Affinity and Coordination. *J. chem. Soc. [London]* **125**, 1731 (1924).
429. — — Researches on Residual Affinity and Coordination. XIII. Cobalt-ammine and Chromic Lakes of the Azo-salicylic Acids. *J. chem. Soc. [London]* 1922, 2866.
430. *Moser, F. H.*, and *A. L. Thomas*: Phthalocyanine Compounds. New York: Reinhold Publ. Corp. 1963.
431. *Mueller-Justin, E.*: Notiz über die Einwirkung von CuSO_4 auf die mit direkten Azofarbstoffen erzielten Färbungen. *Bull. Soc. ind. Rouen* **1904**, 100.
432. *Mur, V. I.*: Inner Complex salts of azo-compounds. *J. Gen. Chem. (USSR)* **26**, 405 (1956); **28**, 972 (1958).
433. — Inner Complexes of Azocompounds. IV. The reaction of copper salts with certain o-hydroxy- and o-amino-o'-methylthioazocompounds. *J. Gen. Chem. (USSR)* **26**, 3577 (1956).
434. *Murakami, Y.*, and *M. Takagi*: Stability Order in Metal Chelate Compounds. *Bull. chem. Soc. Japan* **37**, 268 (1964).
435. *Otto, G.*: Handbuch der Gerbereichemie und Lederfabrikation, Bd. III, S. 140. Wien: Springer.
436. Palestine Potash Ltd. (*R. Bloch* u. *I. Schmerb*): A.P. 2383762 (21. 1. 1943, Paläst. Prior. 10. 11. 1942).
437. *Paltzer, R.*: Metallkomplexverbindungen in der Baumwollfärberei. *Melliand Textilber.* **34**, 1151 (1953).
438. *Panchartek, J.*, *Z. J. Allan*, and *F. Mužik*: Aromatic diazo and azo compounds. *Coll. czechoslov. chem. Commun.* **25**, 2783 (1960); *C.A.* **55**, 5499i (1961).
439. *Parker, C. A.*, and *A. P. Goddard*: The Reaction of Aluminium Ions with Alizarin-3-sulfonate with particular reference to the effect of Addition of Calcium Ions. *Analyt. chim. Acta* **4**, 517 (1950).
440. *Paulais, R.*: Sur les 1-nitroso-2-naphtholates de cobalt. *Bull. Soc. chim. France* **18**, 206 (1951).

441. *Pease, F. B., and M. B. Williams*: Spectrophotometric Investigation of the Analytical Reagent 1-(2-Pyridyl-azo)-2-naphthol and its Copper Chelate. *Analytic. Chem.* **31**, 1044 (1959).
442. *Pechmann, H. v.*: Über das Verhalten aromatischer Diazoverbindungen gegen schweflige Säure Alkalien. *Ber. dtsh. chem. Ges.* **28**, 863, spez. 876 (1895).
443. *Pedersen, C. J.*: Reversible Oxidation of Phthalocyanines. *J. org. Chemistry* **22**, 127 (1957).
444. *Pentimalli, L.*: Monoazoici tiazolici acidi. Tintura e metallazione su lana, nailon e terilene. *Chim. et Ind.* **42**, 26 (1960).
445. *Pfeiffer, P.*: Zur Theorie der Farblacke. II. *Liebigs Ann. Chem.* **398**, 137 (1913).
446. — Zur Kenntnis des Naphthazarins. *Ber. dtsh. chem. Ges.* **60**, 111 (1927).
447. —, *E. Breith, E. Lübke u. T. Tsumaki*: Tricyclische orthokondensierte Nebenvalenzringe. *Liebigs Ann. Chem.* **503**, 84 (1933).
448. —, *W. Christleit, Th. Hesse, H. Pfitzner u. H. Thielert*: Zur Stereochemie spiranartiger Komplexsalze. *J. prakt. Chem.* **150**, 261 (1938).
449. —, *Th. Hesse, H. Pfitzner, W. Schöll u. H. Thielert*: Innere Komplexsalze der Aldimin- und Azoreihe. *J. prakt. Chem.* **149**, 217 (1937).
450. —, u. *S. Saure*: Optisch-aktive Chromlacke. *Ber. dtsh. chem. Ges.* **74**, 935 (1941).
451. —, *H. Thielert u. H. Glaser*: Gegenseitiger Austausch von Metallen in inneren Komplexsalzen. *J. prakt. Chem.* **152**, 145 (1939).
452. *Pfitzner, H.*: Zur Kenntnis der Metallkomplexsalze mit tricyclischen orthokondensierten Nebenvalenzringen. Dissertation Bonn, 1935.
453. — Innere Komplexverbindungen in der Farbenchemie. *Angew. Chem.* **62**, 242 (1950).
454. —, u. *H. Baumann*: Die oxydative Kupferung von o-Oxyazofarbstoffen. *Angew. Chem.* **70**, 232 (1958).
455. *Poskočil, J., u. Z. J. Allan*: Aromatische Diazo- und Azoverbindungen. *Coll. czechoslov. chem. Commun.* **24**, 3746 (1959).
456. *Přibil, R.*: Komplexometrie. Leipzig: VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie 1960.
- 456a. *Raab, H.*: Azofarbstoffe. In: *Ullmanns Encyklopädie der techn. Chemie*, Bd. IV, S. 76. Wien: Urban und Schwarzenberg 1953.
457. *Race, E.*: The Relation between the Rate of Formation of the Chromium Complexes of a Dye and its Value in the Metachrome-Process. *J. Soc. Dyers Col.* **66**, 141 (1950).
458. —, *F. M. Rowe, and J. B. Speakman*: The Nature of the Dye-Chromium-Fibre Complex in the Case of Wool Dyed with Certain Chrome Mordant Dyes. *J. Soc. Dyers Col.* **62**, 372 (1946).
459. *Robertson, J. M.*: An X-Ray Study of the Structure of the Phthalocyanines. *J. chem. Soc. [London]* **1935**, 615; **1936**, 1195.
460. —, and *I. Woodward*: An X-Ray Study of the Phthalocyanines. III. Quantitative Structure Determination of Nickel Phthalocyanine. *J. chem. Soc. [London]* **1937**, 219.
461. — — An X-Ray Study of the Phthalocyanines. *J. chem. Soc. [London]* **1940**, 36.
462. *Rosenhauer, E., W. Wirth u. R. Koeniger*: Über Chromierfarbstoffe: Chromotrop 2R. *Ber. dtsh. chem. Ges.* **62**, 2717 (1929).
463. *Rutishauser, M.*: Zur Kenntnis der Alizarinlacke. Dissertation Zürich, 1940.

464. Ryba, O., J. Cifka, D. Ježková, M. Malát u. V. Suk: Chemische Indikatoren. IV. Komplexe des Brenzcatechinvioletts mit drei- und vierwertigen Metallen. Coll. czechoslov. chem. Commun. 23, 71 (1958).
465. Sacconi, L., P. Paoletti, and G. Del Re: Studies in Coordination Chemistry. I. The Effect of Solvents on Some Bis-(N-alkylsilycalaldimine)-nickel(II) Complexes. J. Amer. chem. Soc. 79, 4062 (1957).
466. Sandoz AG (J. Benz u. K. Brenneisen): F.P. 1323566 (10. 2. 1962, Schweiz. Prior. 10. 2. 1961).
467. — (Ph. Grandjean, F. Kehrer, L. Schneider, W. Steinemann u. M. Kapfeler): DBP 943661 (15. 1. 1953, Schweiz. Prior. 17. 1., 30. 4., 29. 10. 1952); C.A. 51, 10069f (1957).
468. — (H. Ischer, E. Iselin, O. Senn u. W. Wehrli): DBP 954297 (1. 4. 1953, Schweiz. Prior. 27. 11. 1952); C.A. 53, 8641g (1959).
469. — (P. Maderni u. H. Ruckstuhl): DBP 1041186 (26. 1. 1954, Schweiz. Prior. 29. 1. 1953); C.A. 55, 3074d (1961).
470. — (R. Neier): DBP 1043546 (23. 8. 1955, Schweiz. Prior. 27. 8. 1954); C.A. 55, 2120c (1961).
471. — (H. Ruckstuhl u. W. Wehrli): DBP 1072338 (28. 1. 1958, Schweiz. Prior. 1. 2., 22. 2. 1957); C.A. 54, 6142d (1960).
472. — (W. Steinemann): DBP 1186963 (27. 5. 1961, Schweiz. Prior. 30. 5. 1960); C.A. 62, 16419h (1965).
473. — (W. Wehrli u. W. Steinemann): DBP 829644 (9. 4. 1950, Schweiz. Prior. 14. 4. 1949); C. 1952, 6442.
474. — B.P. 753141 (20. 1. 1954, Schweiz. Prior. 21. 1. 1953); C.A. 51, 3151d (1957).
475. — Belg. P. 612668 (Schweiz. Prior. 17. 1. 1961).
476. — F.P. 1211425 (10. 7. 1958, Schweiz. Prior. 12. 7. 1957).
477. Sangal, S. P., u. A. K. Dey: Spektrophotometrische Untersuchungen von Palladium(II)-sulfodichlorhydroxydimethyl-fuchsondicarbonsäure (Chromazurol S). J. Indian chem. Soc. 40, 464 (1963); C. 1964, 23—554.
478. Sangao, S. P.: The 1:2 Hafnium-Sodium-Alizarin-3-Sulfonate Chelate. J. prakt. Chem. 27, 113 (1965).
479. Schetty, G.: Über Beziehungen zwischen Konstitution von o,o'-Dioxyazofarbstoffen und Eignung für das Einbadchromierungsverfahren. Textil-Rdsch. 5, 399 (1950).
480. — Über die Zusammensetzung der beim Chromieren sulfonsäuregruppenhaltiger o,o'-Dioxy- und o-Oxy-o'-carboxyazofarbstoffe mit Ammoniumsalicylato-chromiaten entstehenden Chromkomplexfarbstoffe. Helv. chim. Acta 35, 716 (1952).
481. — The Irgalan Dyes. Neutral Dyeing Metallkomplex Dyes. J. Soc. Dyers Col. 71, 705 (1955); vgl. Textil-Rdsch. 1956, 216, 263.
482. — Über isomere 1:2-Chromkomplexe aus der o-Carboxy-o'-hydroxyazomethinreihe. Helv. chim. Acta 45, 809 (1962).
483. — Zur Frage isomerer 1:2-Chromkomplexe der o,o'-Dihydroxyazo-Reihe. Helv. chim. Acta 45, 1026 (1962).
484. — Über die räumliche Anordnung von 1:2-Metallkomplexfarbstoffen der Azo- und Azomethin-Reihe. Helv. chim. Acta 45, 1095 (1962).
485. — Über Isomeriefälle bei 1:2-Kobaltkomplexen der o-Carboxy-o'-amino-Azoreihe. Helv. chim. Acta 45, 1473 (1962).
486. — Die sterische Anordnung der 1:2-Metallkomplexfarbstoffe im Lichte der geometrischen Gegebenheiten. Helv. chim. Acta 46, 1132 (1963).
487. — Über die 1:2-Chrom(III)-Komplexe vom Sandwich-Typus aus der Anthranilsäure → Pyrazolon-Reihe. Helv. chim. Acta 47, 921 (1964).

488. — Über den sterischen Bau der 1:2-Metallkomplexfarbstoffe. *Chimia* 18, 244 (1964).
489. — Über den sterischen Bau der pentacyclischen Chromkomplexe aus 1.2-Di-(2-amino-benzolsulfonamido)-äthan bzw. 1.3-Di-(2-amino-benzolsulfonamido)-propan \rightarrow β -Naphthol. *Helv. chim. Acta* 48, 1042 (1965).
490. — Coloristic Behavior in Relation to the Stereochemistry of 1:2 Metal Complex Dyestuffs. *Amer. Dyestuff Reporter* 2, 589 (1965).
491. —, u. *H. Ackermann*: Über neutralisierende tricyclische und pentacyclische Metallkomplexazofarbstoffe. *Angew. Chem.* 70, 222 (1958).
492. —, u. *W. Kuster*: Über isomere 1:2-Chrom- und Kobaltkomplexe der o-Hydroxy-o'-carboxyazoreihe. *Helv. chim. Acta* 44, 2193 (1961).
493. *Schiele, C.*: IR- und UV-VIS-spektroskopische Untersuchungen am System Tetrazoliumsalz/Formazan. *Ber. Bunsenges. physikal. Chem.* 69, 308 (1965).
494. *Schirm, E.*: Über das Wesen der Substantivität. *J. prakt. Chem.* 144, 69 (1935).
495. *Schönpflug, E.*: Das Färben von Wolle, Haar und Polyamidfasern mit Metallkomplexfarbstoffen. *Amer. Dyestuff Reporter* 46, 851 (1957).
496. *Schrauzer, G. N.*: Reaktion von Bis-dimethylglyoxim-nickel mit Borverbindungen. *Chem. Ber.* 95, 1438 (1962).
497. *Schündehtte, K. H.*: Metallkomplexe von Diarylazoverbindungen, in *Houben-Weyl: Methoden der org. Chemie*, X/3, S. 443—462. Stuttgart: Thieme 1965.
498. *Schwarzenbach, G.*, u. *W. Biedermann*: Komplexone. X. Erdalkalikomplexe von o,o'-Dioxyazofarbstoffen. *Helv. chim. Acta* 31, 678 (1948).
499. —, u. *H. Flaschka*: Die komplexometrische Titration, 5. Aufl. Stuttgart: F. Enke 1965.
500. Scottish Dyes Ltd. (*A. G. Dandridge, H. A. E. Drescher u. J. Thomas*): B.P. 322169 (18. 11. 1929).
501. *Ségal, J.*: L'absorption anormale de certains colorants dans le rouge extrême du spectre visible. *C. R. hebd. Séances Acad. Sci.* 227, 1266 (1948).
502. *Senff, H.*, u. *W. Klemm*: Magnetochemische Untersuchungen. XXXV. Schwermetallkomplexe des Phthalocyanins. *J. prakt. Chem.* 154, 73 (1939).
503. *Seyhan, M.*: Über einige Urankomplexe der Azomethin- und der Formazyl-Reihe. *Chem. Ber.* 87, 396 (1954).
504. — Formazylkomplexe der Pyridinreihe. *Chem. Ber.* 87, 1124 (1954).
505. — Konstitution der heterocyclischen Azomethin- und Formazylkomplexe. *Chem. Ber.* 88, 212 (1955).
506. — Ein koordinativ ungesättigter Formazylkomplex der Chinoxalinreihe. *Chem. Ber.* 88, 1454 (1955).
507. — Über koordinativ ungesättigte Nickelkomplexe der Formazylreihe. *Mh. Chem.* 86, 545 (1955).
508. — Über einen koordinativ ungesättigten Formazylkomplex der Acridinreihe. *Mh. Chem.* 87, 234 (1956).
509. —, u. *W. C. Fernelius*: Über einige Urankomplexe der Formazyl- und der Azomethinreihe. *Chem. Ber.* 90, 218 (1957).
510. — — Formazyl complexes of the quinoline Series. *J. org. Chemistry* 22, 217 (1957).

511. *Shigemitsu, M.*: Action of reducing agents on copper phthalocyanine and its chlorinated derivatives. *Bull. Soc. chim. Japan* **32**, 502 (1959); *C.A.* **54**, 6151h (1957).
512. *Shima, M., H. Sano, and F. Jimura*: Komplexe aus den Elementen der 4. Gruppe und Derivaten zweiwertiger o-Phenole. *Nippon Kagaku Zasshi* **79**, 1032 (1958); *C.* **130**, 11168 (1959).
513. Siegwerk, Chem. Labor.: DRP 287149 (9. 12. 1912).
514. *Sinha, S. N., and A. K. Dey*: Chrome Azurol S as a colorimetric Reagent for the microdetermination of beryllium. *J. Indian chem. Soc.* **39**, 469 (1962); *C.A.* **58**, 11d (1963).
515. — — *J. Indian chem. Soc.* **39**, 773 (1962).
516. *Skopenko, V. W., u. E. Hoyer*: N.N'-Bis-(benzal)äthylendiimin und N.N'-Bis-(thiopen-2-al)äthylendiimin. *Z. anorg. allg. Chem.* **339**, 214 (1965).
517. *Snavely, F. A., u. W. C. Fernelius*: Die Stabilität von Metallderivaten o-substituierter Azofarbstoffe. *Science* **117**, 15 (1953).
518. — —, and *B. P. Bloch*: Molarity Quotients of Some Metal Complexes of Pyrazolone Dyes. *J. Amer. chem. Soc.* **79**, 1028 (1957); vgl. *F. A. Snavely*: Dissertation Penn. State College Ann Arbor, 1952.
519. — —, and *B. E. Douglas*: Relative Stabilities of Metal Derivatives of o,o'-Dihydroxyazo-Dyes. *J. Soc. Dyers Col.* **73**, 491 (1957).
520. Société Carbochimique (*H. Ziegler*): DBP 1062851 (9. 9. 1953, Belg. Prior. 20. 9. 1952, 4. 4. 1953).
521. *Specklin, R., et J. Meybeck*: Contribution à l'étude des colorants azoïques dérivés des o-aminothiophénols, et de leur complexes métallifères. *Bull. Soc. Chim. France* **1951**, 621.
522. *Srivastava, S. C., S. N. Sinha, and A. K. Dey*: Composition and Stability of the Chelate between Aluminium(III) and Sulpho Dichloro Hydroxy DimethylFuchsonDicarboxylic Acid. *J. prakt. Chem.* [4] **20**, 70 (1963).
523. — — — *Mikrochim. Acta* **1964**, 605.
524. *Sverdžuk, L. S., u. U. F. Ssilitsch*: Untersuchung der Bildung des Bor-Brenzcatechinviolett-Komplexes. *J. analyt. Chem. (UdSSR)* **17**, 802 (1962); *C.* **1963**, 17062.
525. *Stackelberg, M. v.*: Röntgenographische Untersuchungen an inneren Kupferkomplexsalzen. *Z. anorg. Chem.* **253**, 136 (1945/47).
526. *Stahel, P.*: Über den indirekten Einfluß von Substituenten auf die Stabilität von Formazyllkomplexen. Dissertation Basel, 1957.
527. *Stallmann, O.*: Use of Metal Complexes in Organic Dyes and Pigments. *J. chem. Educat.* **37**, 220 (1960).
528. *Stepanov, B. J.*: On the Abnormal Mobility of Halogen in Complex Compounds of Certain Azo Dyes with Metals. In: *Chemistry of Natural and Synthetic Colouring Matters*, p. 451. New York and London: Academic Press 1962.
529. —, and *M. A. Andreeva*: The Replacement of Halogens in Azo-Compounds. XI. The significance of some spatial factors. *J. Gen. Chem. (USSR)* **30**, 2730 (1960).
530. —, and *V. A. Savelev*: Halogen displacement in azo compounds. VI. Substitution of chlorine by a methoxy group in 2-hydroxy-8'-chloro-(1.1')-azonaphthalene and in its copper complex. *J. Gen. Chem. (USSR)* **28**, 2997 (1958).
531. *Sureau, R.*: Sur la constitution des complexes de fer de dérivés o-hydroxy-nitrosés appartenant aux séries naphthalénique et indazolique. *Chimia* **5**, 254 (1965).

532. *Susich, G.*: Identification of Organic Dyestuffs by X-Ray Powder Diffraction. *Analytic Chem.* **22**, 425 (1950).
533. *Takahashi, I. T.*, and *Robinson, R. J.*: Spectrophotometric Titration of Divalent Metals with 1-Nitroso-2-naphthol in N.N-Dimethylformamide. *Analytic Chem.* **32**, 1350 (1960).
534. *Tanaka, M.*: The Metal Chelates of p-(3-Formyl-4-hydroxy-phenylazo)-benzene Sulfonic Acid and its Derivatives. *Bull. chem. Soc. Japan* **37**, 1210 (1964).
535. *Tanaka, K.*, u. *K. Yamayosi*: Brenzcatechinviolett als Reagens zur photometrischen Bestimmung von Zinn(IV) und Aluminium. *Japan Analyst* **13**, 540 (1964); *C. 1966*, 6–1903.
536. *Terenin, A. N.*, and *A. N. Sidorov*: Infrared Spectra of Phthalocyanines with different central metal atoms. *Spectrochim. Acta Suppl.* **1957**, 573; *C.A. 54*, 6755 e (1957).
537. *Thielert, H.*, u. *P. Pfeiffer*: Zur Kenntnis der Lumineszenzerscheinungen bei der Oxydation des Luminols. *Ber. dtsch. chem. Ges.* **71**, 1399 (1938).
538. *Thompson, M. C.*, u. *D. H. Busch*: Reactions of Coordinated Ligands. *J. Amer. chem. Soc.* **86**, 3651 (1965).
539. *Tikhonov, V. N.*: Differential spectrophotometric determination of aluminium with Chrome Azurol S. *J. analytic Chem. (USSR)* **19**, 1204 (1964); *C.A. 62*, 1067 a (1965).
540. *Tolmatschew, W. N.*, and *A. J. Tultschinskaja*: Spektrophotometrische Untersuchungen von Reaktionen, die eine Bedeutung in der analytischen Chemie haben. *J. analyt. Chem. (UdSSR)* **14**, 272 (1959); *C. 1963*, 12927.
541. *Treibs, A.*: Chlorophyll- und Hämin-Derivate in bituminösen Gesteinen, Erdölen, Kohlen, Phosphoriten. *Liebigs Ann. Chem.* **517**, 172 (1935).
542. *Tsumaki, T.*: Nebenvalenzringverbindungen. IV. Über einige innerkomplexe Kobaltsalze der Oxyaldimine. *Bull. chem. Soc. Japan* **13**, 252 (1938); *C. 1939 I*, 4022.
543. *Turner, S. E.*, and *R. C. Anderson*: Spectrophotometric Studies on Complex Formation with Sulfosalicylic Acid. *J. Amer. chem. Soc.* **71**, 912 (1949).
544. *Uémura, T.*, u. *A. Mochiyuki*: Spektrochemische Untersuchungen über komplexe Farbstoffe. *Bull. Tokyo Univ. Engng.* **8** (1939); *C. 1940 II*, 746.
545. *Ueno, K.*: Infrared Absorption Spectra of o-Hydroxyazobenzene and its Metal Chelate Compounds. *J. Amer. chem. Soc.* **79**, 3066 (1957).
546. *Umland, F.*, u. *D. Thierig*: Bor-haltige, Kohlenstoff-freie Metallchelate. *Angew. Chem.* **74**, 388 (1962).
547. *Underwood, A. L.*, *T. Y. Toribara* u. *W. F. Neuman*: Beryllium Complexes with Naphthazarin and Alkannin. *J. Amer. chem. Soc.* **72**, 5597 (1950).
548. *Venkataraman, K.*: Chemistry of Synthetic Dyes. New York: Academic Press 1952.
549. *Veselý, M.*, *F. Mužík* u. *J. Poskočil*: Aromatische Diazo- und Azoverbindungen. Aus Acetessigsäureäthylester dargestellte metallisierte Formazanfarbstoffe und Bildung von Azofarbstoffen mit einem Triazolring. *Coll. czechoslov. chem. Commun.* **26**, 2530 (1961).
550. *Vollmann, H.*: Phthalocyanine. In: *Ullmanns Encyclopädie der techn. Chemie*, XIII, 696–716. Wien: Urban und Schwarzenberg 1962.
551. *Vosburgh, W. C.*, and *G. R. Cooper*: The Identification of Complex Ions in Solution by Spectrophotometric Measurements. *J. Amer. chem. Soc.* **63**, 437 (1941).

552. *Wahl, H., M.-Th. Le Bris, F. Gault et F. Pierrot*: Colorants azoiques formés par copulation sur des groupes méthyles réactifs. *Teintex* 21, 697, 786 (1956).
553. *Watt, G. W., and J. W. Dawes*: Copper(0)phthalocyanine. *J. Inorg. Nucl. Chem.* 14, 32 (1960).
554. *Wegmann, J.*: A New Approach to the Continuous Dyeing of Cellulose Fabrics with Direct Cotton Dyes. *J. Soc. Dyers Col.* 71, 777 (1955).
555. *Weidmann, C.*: Neutral premetalized Dyestuffs. *Amer. Dyestuff Reporter* 1954, 167.
556. *Weimann, Ch.*: Dyeing of wool and other animal fibres by direct formation of nitrosated dyes on the fibres. *Teintex* 23, 773 (1958); *C. A.* 53, 5683d (1956).
557. *Werner, A.*: Zur Theorie der Beizenfarbstoffe. *Ber. dtsh. chem. Ges.* 41, 1062 (1908).
558. *Whally, M.*: Conjugated Macrocycles. XXXII. Absorption Spectra of Tetrazaporphins and Phthalocyanines. *J. chem. Soc. [London]* 1967, 866.
- 558a. *Wilson, J. S.*: Studies of Metallated Dye Complexes. Dissertation Tulane Univ. New Orleans, 1952.
559. *Wizinger, R.*: Über Metallkomplexe der Formazyle. *Z. Naturforsch.* 9b, 729 (1954); *Angew. Chem.* 66, 80 (1954).
560. —, u. *V. Biro*: Über Formazykkomplexe. I. *Helv. chim. Acta* 32, 901 (1949).
561. —, u. *H. Herzog*: Über Formazykkomplexe. II. Über die Kupplungsprodukte von diazotierten o-Aminophenolen und Benzoylessig-carbonsäure. *Helv. chim. Acta* 36, 531 (1953).
562. *Wolf, W., E. Degener u. S. Petersen*: Dicyano-dithia-cyclohexen, ein neues heterocyclisches Dinitril zur Herstellung von Phthalocyaninen. *Angew. Chem.* 72, 963 (1960).
563. *Würz, A.*: 1:1-Chromkomplexfarbstoffe in der Färberei. *Z. ges. Textind.* 11, 625 (1955).
564. — Veränderung und eventuelle Schädigung der Wolle bei verschiedenen Färbeverfahren. *Melliand Textilber.* 36, 589, 810, 931 (1955).
565. *Yagi, Y.*: Studies of the Absorption Spectra of Azo Dyes and their Metal Complexes. *Bull. chem. Soc. Japan* 36, 487–517 (1963).
566. — Studies of the Absorption Spectra of Azo Dyes and their Metal Complexes. *Bull. chem. Soc. Japan* 37, 1875–1883 (1964).
567. *Yoshida, Z., S. Sagawa, and R. Oda*: o-Hydroxylation of o-Hydroxylazo-Dyes by using Sulfanilic Acid as the Diazo-component. *Kogyo Kagaku Zasshi* 62, 1399 (1959).
568. *Ziegler, H.*: Nouvelle synthèse de colorants formazanes. Extrait du compte rendue du XXVII^e Congrès International de Chimie Industrielle. Brüssel 1954.
569. — Constitution et couleur des composés formazanes. *Industrie chimique belge* 22, 533 (1956).
570. *Zöllinger, H.*: Chemie der Azofarbstoffe. Basel: Birkhäuser 1958.
571. — Komplexbildungsvermögen der Azoderivate von Dioxynaphthalin-sulfonsäuren. *Helv. chim. Acta* 34, 600 (1951).
572. — Der Färbemechanismus neutralziehender Metallkomplexe. *Textil-Rdsch.* 13, 217 (1958).
573. —, u. *C. Wittwer*: Grundlagen der Wirkung von Sulfonamid- und Methylsulfongruppen in Farbstoffen: Hammett- σ -Werte und Solvatationseffekte. *Helv. chim. Acta* 39, 347 (1956).