

# Einige heterocyclische Azofarbstoffe als analytische Reagenzien. I.

## Herstellung von Azofarbstoffen und spektrophotometrisches Studium des 2-(7-Oxo-5,5-dimethyl-4,5,6,7-tetrahydrobenzothiazolylazo)-4-hydroxyphenyls und des 2-(7-Oxo-5,5-dimethyl-4,5,6,7-tetrahydrobenzothiazolylazo)-2,4-dihydroxyphenyls

E. KUCHAR

*Institut für analytische Chemie der Naturwissenschaftlichen Fakultät  
an der Komenskij-Universität, Bratislava 1*

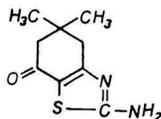
Eingegangen am 4. September 1969

Es wurden heterocyclische Azofarbstoffe mit einer charakteristischen Gruppe von Donoratomen durch Diazotierung des 2-Amino-7-oxo-5,5-dimethyl-4,5,6,7-tetrahydrobenzothiazols und Kupplung mit entsprechenden Phenolen hergestellt. Diese Verbindungen bilden im sauren bis schwach sauren Medium mit einigen Kationen ausdrucksvoll gefärbte Chelate. Die festgestellten Empfindlichkeiten der Reaktionen des 2-(7-Oxo-5,5-dimethyl-4,5,6,7-tetrahydrobenzothiazolylazo)-2,4-dihydroxyphenyls und des 2-(7-Oxo-5,5-dimethyl-4,5,6,7-tetrahydrobenzothiazolylazo)-6-methyl-2,4-dihydroxyphenyls mit Metallionen erreichen hohe  $pD$ -Werte. 2-(7-Oxo-5,5-dimethyl-4,5,6,7-tetrahydrobenzothiazolylazo)-4-hydroxyphenyl bietet in 20%igen wäßrigen Äthylalkohollösungen drei verschieden gefärbte acidobasische Formen  $RH_2^+$ ,  $RH$ ,  $R^-$  mit den Maxima der Absorbanz bei  $\lambda$  500, 430 und 580 nm. 2-(7-Oxo-5,5-dimethyl-4,5,6,7-tetrahydrobenzothiazolylazo)-2,4-dihydroxyphenyl bildet im Bereich der pH 0—12,5 in 20%igen wäßrigen Äthylalkohollösungen die Formen  $RH_3^+$ ,  $RH_2$ ,  $RH^-$ ,  $R^{2-}$  mit den Maxima der Absorbanz bei  $\lambda$  525, 480, 530 und 545 nm. Die Molabsorptivitäten und die Ionisationskonstanten der einzelnen acidobasischen Formen wurden durch die graphische und logarithmische Analyse der pH-Kurven ermittelt.

Heterocyclic azo dyes with a characteristic group of donor atoms were prepared by diazotization of 2-amino-7-keto-5,5-dimethyl-4,5,6,7-tetrahydrobenzothiazole followed by coupling with the proper phenols. These substances form with some cations chelates characteristic in colour. The estimated sensitivity of reactions of 2-(7-keto-5,5-dimethyl-4,5,6,7-tetrahydrobenzothiazolylazo)-2,4-dihydroxyphenyl and 2-(7-keto-5,5-dimethyl-4,5,6,7-tetrahydrobenzothiazolylazo)-6-methyl-2,4-dihydroxyphenyl with metal ions attain high  $pD$  values. 2-(7-Keto-5,5-dimethyl-4,5,6,7-tetrahydrobenzothiazolylazo)-4-hydroxyphenyl exhibits in 20% aqueous ethanol solutions distinctly coloured acidobasic forms  $RH_2^+$ ,  $RH$ ,  $R^-$  with absorption maxima at  $\lambda$  500, 430 and 580 nm. 2-(7-Keto-5,5-dimethyl-4,5,6,7-tetrahydrobenzothiazolylazo)-2,4-dihydroxyphenyl exists in 20% aqueous ethanol solutions at pH 0—12.5 as  $RH_3^+$ ,  $RH_2$ ,  $RH^-$ ,  $R^{2-}$  with absorption maxima at  $\lambda$  525, 480, 530 and 545 nm. Molar absorptivities and ionization constants of the particular acidobasic forms were determined by graphic and logarithmic analysis of the pH curves.

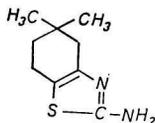
Heterocyclische Azoverbindungen mit einer Hydroxylgruppe in *o*-Stellung zur Azogruppe und deren Chelate mit Metallkationen wurden von mehreren Autoren einem Studium unterworfen [1]. Die breiteste Anwendung als analytische Reagenzien und metallochrome Indikatoren fanden 4-(2-Thiazolylazo)resorcin und 4-(2-Pyridylazo)resorcin [2–6].

2-Halogen-5,5-dimethylcyclohexan-1,3-dion bildet mit Thioharnstoff das 2-Amino-7-oxo-5,5-dimethyl-4,5,6,7-tetrahydrobenzothiazol (ADT) [7]:



I

Durch Reduktion des ADT mit Phosphor(III)-jodid in einer 98%igen Essigsäurelösung verläuft gleichzeitig die Acetylierung der Aminogruppe. Durch Hydrolyse des 2-*N*-Acetylamino-5,5-dimethyl-4,5,6,7-tetrahydrobenzothiazols mittels verdünnter Chlorwasserstoffsäure entsteht das 2-Amino-5,5-dimethyl-4,5,6,7-tetrahydrobenzothiazol (ABT) [8]:



II

Die Diazotierung des ADT verläuft am besten im Milieu einer 85%igen Orthophosphorsäure, die Diazotierung des ABT in konzentrierter Chlorwasserstoffsäure. Die Diazoniumsalze des ADT und des ABT bilden mit aromatischen Aminen und mit Phenolen orangefarbige bis rotgefärbte Verbindungen [7, 8].

## Experimenteller Teil

### Herstellung

#### 2-(7-Oxo-5,5-dimethyl-4,5,6,7-tetrahydrobenzothiazolylazo)-2,4-dihydroxyphenyl (DTAR)

15 g ADT, hergestellt gemäß [7], in 150 ml 85%iger Orthophosphorsäure, werden mit 3,5 g Natriumnitrit, die in einer kleinen Menge Wasser gelöst werden, diazotiert. In diese Lösung werden hierauf 16 g Resorcin, gelöst in 50 ml Methylalkohol, zugegeben.

Verwendete Abkürzungen:

ADT 2-Amino-7-oxo-5,5-dimethyl-4,5,6,7-tetrahydrobenzothiazol.

ABT 2-Amino-5,5-dimethyl-4,5,6,7-tetrahydrobenzothiazol.

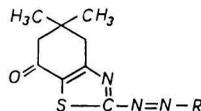
DTAR 2-(7-Oxo-5,5-dimethyl-4,5,6,7-tetrahydrobenzothiazolylazo)-2,4-dihydroxyphenyl.

DTAF 2-(7-Oxo-5,5-dimethyl-4,5,6,7-tetrahydrobenzothiazolylazo)-4-hydroxyphenyl.

DTAO 2-(7-Oxo-5,5-dimethyl-4,5,6,7-tetrahydrobenzothiazolylazo)-6-methyl-2,4-dihydroxyphenyl.

Tabelle 1

Derivate des 2-(7-Oxo-5,5-dimethyl-4,5,6,7-tetrahydrobenzothiazolylazo)-R



Nr.	R	Summenformel	M	Berechnet/ /gefunden		Fp. °C (Kofler)	$\nu(\text{C}=\text{O})$ [cm <sup>-1</sup> ]	Rotations-schwingungen des Thiazolrings [cm <sup>-1</sup> ]			
				% N	% S						
I	4-Hydroxyphenyl	C <sub>16</sub> H <sub>13</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub> S	248,45	13,95	10,63	245—246	1675 st	1602 st	1524 m	1315 m	
II	4-Methyl-2-hydroxyphenyl	C <sub>16</sub> H <sub>17</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub> S	315,39	13,33	10,15	243—245	1673 st	1612 st	1526 m	1309 m	
III	2,4-Dihydroxyphenyl	C <sub>15</sub> H <sub>15</sub> N <sub>3</sub> O <sub>3</sub> S	317,36	13,25	10,09	227—228	1676 st	1622 st	1529 m	1311 st	
IV	2,4,6-Trihydroxyphenyl	C <sub>15</sub> H <sub>15</sub> N <sub>3</sub> O <sub>4</sub> S	333,36	12,61	9,60	232—234	1669 st	1616 st	1524 m	1316 st	
V	6-Methyl-2,4-dihydroxyphenyl	C <sub>16</sub> H <sub>17</sub> N <sub>3</sub> O <sub>3</sub> S	331,39	12,69	9,96	238—240	1670 st	1625 st	1521 m	1309 s	
VI	5-Hexyl-2,4-dihydroxyphenyl	C <sub>21</sub> H <sub>27</sub> N <sub>3</sub> O <sub>3</sub> S	401,53	10,46	7,98	201—203	1676 st	1632 st	1529 m	1305 m	
VII	2-Hydroxy-1-naphthyl	C <sub>10</sub> H <sub>19</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub> S	353,44	11,89	9,06	220—222	1653 st	1624 m	1518 st	1313 st	
VIII	2,4-Dihydroxy-1-naphthyl	C <sub>19</sub> H <sub>19</sub> N <sub>3</sub> O <sub>3</sub> S	369,44	11,57	8,93						
IX	1-Amino-8-naphthyl- -3,6-disulfonsäure	C <sub>19</sub> H <sub>18</sub> N <sub>4</sub> O <sub>8</sub> S <sub>3</sub>	526,56	11,38	8,66	231—233	1674 m	1626 st	1523 m	1311 st	
X	1,8-Dihydroxynaphthalin- -3,6-disulfonsäure	C <sub>19</sub> H <sub>16</sub> N <sub>3</sub> O <sub>9</sub> S <sub>3</sub> N <sub>a</sub> <sub>2</sub>	572,52	11,21	8,50						
XI	8-Hydroxychinolin-7-yl	C <sub>18</sub> H <sub>18</sub> N <sub>4</sub> O <sub>2</sub> S	354,85	10,77	18,14	258—260	1660 st	1628 m	1518 st	1313 st	
XII	2-Hydroxybenzaldoxim	C <sub>16</sub> H <sub>16</sub> N <sub>4</sub> O <sub>3</sub> S	344,39	10,89	18,01	228—230	1672 st	1623 m	1521 m	1309 m	
				15,49	9,09						
				16,27	8,13						
				16,09	8,22						

st — stark, m — mittel, s — schwach.

Der pH-Wert wird mit einer Natriumhydroxidlösung auf pH 7–8 eingestellt. Unter ständiger Kühlung wird das Gemisch noch 2 Stdn. gerührt. Der ausgeschiedene Niederschlag wird mit Wasser verdünnt und abfiltriert. Nach einer Kristallisation aus Methylalkohol erhält man einen dunkelroten kristallinen Stoff, der in Methylalkohol, Äthylalkohol, Essigsäure und Dioxan löslich ist. In Benzol, Toluol und Kohlenstofftetrachlorid ist er unlöslich.

Gemäß dieser, in einzelnen Fällen entsprechend eingestellten Methode, wurden auch weitere Derivate mit einer Ausbeute von 60–80% hergestellt (Tabelle 1). 2-(7-Oxo-5,5-dimethyl-4,5,6,7-tetrahydrobenzothiazolylazo)-4-hydroxyphenyl (DTAF) wurde gemäß [7] hergestellt.

Die Reinheit der Stoffe wurde durch die Stickstoffbestimmung nach Dumas und durch die Schwefelbestimmung nach *Schöniger* [9], sowie auch durch die Bestimmung von Verunreinigungen anorganischen Charakters durch Abrauchen mit Schwefelsäure erwiesen. Die Einheitlichkeit der hergestellten Farbstoffe wurde durch die Papierchromatographie nachgewiesen, u. zw. auf dem Papier Whatman 1 und 4 mit aufsteigender Technik in den Systemen Isobutylalkohol (7,5)–Ammoniak (2)–Wasser (0,5) (Verbindungen I–V), Butylacetat (1)–Pyridin (5)–Wasser (10) (Verbindungen I–VI), Amylacetat (1)–Chlorwasserstoffsäure (1)–Wasser (10) (Verbindungen VII, VIII, XI), *n*-Butylalkohol (1,3)–Amylalkohol (1)–Ammoniak (1) (Verbindung X), Pyridin (1,3)–Amylalkohol (1)–Ammoniak (1) (Verbindung IX).

Die Ultrarotspektren wurden auf dem Doppelstrahl-Prismenspektrophotometer UR-20 (Zeiss, Jena) im Bereich 700–2000  $\text{cm}^{-1}$  und im Bereich 3100–3600  $\text{cm}^{-1}$  gemessen (Tabelle 1). Die Proben wurden in Form von Suspensionen in Paraffinöl in Gewichtsverhältnissen 4 mg Stoff auf 15 mg Paraffinöl zubereitet. Die Wellenzahlskala des Photometers wurde gemäß dem Standardspektrum des Polystyrols geeicht.

### Geräte und Lösungen

Es wurden benutzt: das pH-Meter Radelkis-Precision Typ OP-205 mit einer Glaselektrode OP-711-2/A und einer Kalomelbezugselektrode OP-810, ferner das pH-Meter Radiometer PHM-4 mit einer Glaselektrode G 302 und einer Kalomelbezugselektrode K 100, weiter das Universalspektrophotometer VSU-1 (Zeiss, Jena) und das Spektrophotometer Perkin–Elmer 450 mit einem Thermostaten.

Die Ionenstärke wurde mit einer Natriumperchloratlösung auf  $\mu = 0,1$  eingestellt.

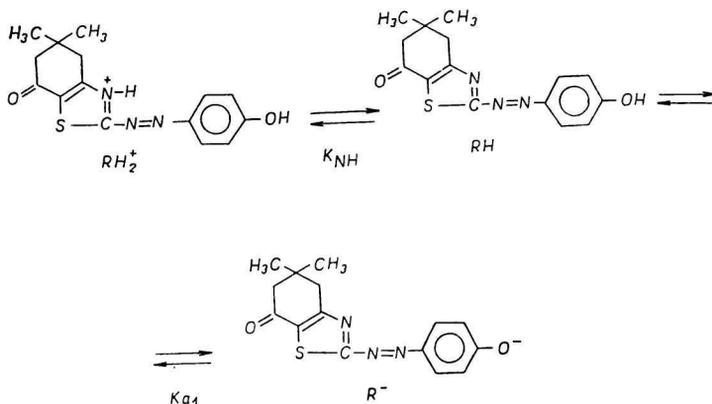
### Ergebnisse und Diskussion

In 20%igen wäßrigen Äthylalkohollösungen bildet DTAF im pH-Bereich 0–11,5 drei verschieden gefärbte acidobasische Formen. Bei pH < 1 besteht das orangefarbige Kation  $\text{RH}_2^+$ , bei pH 1,3–4,8 ist in der Lösung nur die gelb gefärbte nichtdissoziierte Form RH vorhanden, bei pH > 5 beginnt das Proton der phenolischen Gruppe zu dissoziieren. Bei pH > 7,5 befindet sich in der Lösung die dissoziierte Form  $\text{R}^-$  (s. erstes Schema auf der Seite 32).

Der Verlauf der einzelnen acidobasischen Formen wird in Abb. 1 veranschaulicht.

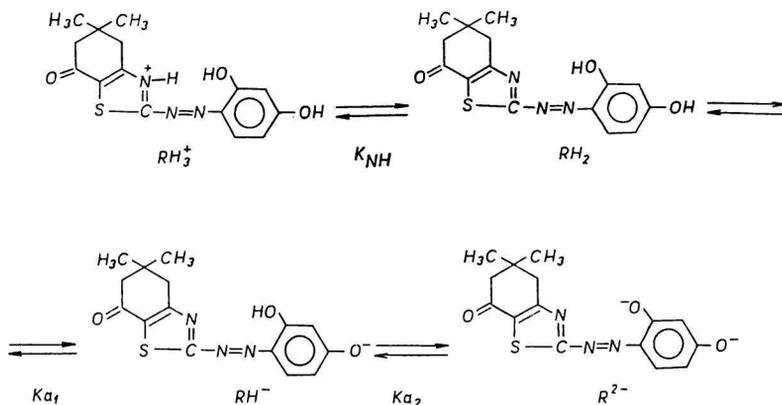
DTAF bietet im pH-Bereich 0–11,5 drei Maxima der Absorbanz, entsprechend den einzelnen acidobasischen Formen (Abb. 2):

Form	$\text{RH}_2^+$	RH	$\text{R}^-$
$\lambda_{\text{max}}$ [nm]	500	430	580



Das Spektrum der Absorbanz der DTAF-Lösungen in Abhängigkeit vom pH weist zwei isosbestische Punkte auf, u. zw bei  $\lambda$  495 nm und  $\lambda$  450 nm (Abb. 2).

Analog wie 4-(2-Thiazolylazo)resorcin [10] bildet DTAR in 20%igen wäßrigen Äthylalkohollösungen im pH-Bereich 0–12,5 das orangefarbige Kation  $RH_2^+$ , bei pH 1,5–4 besteht in den Lösungen die nichtdissoziierte Form  $RH_2$ , die gelb gefärbt ist, bei pH 4,5 beginnt der Wasserstoff der OH-Gruppe in *p*-Stellung zur Azogruppe zu dissoziieren, so daß im pH-Bereich 6–8 die dissoziierte Form  $RH^-$  existiert. Bei einem höher als 8 liegenden pH beginnt auch der Wasserstoff der OH-Gruppe in *o*-Stellung zu dissoziieren, und bei pH 10,5–12,5 besteht nur die dissoziierte Form  $R^{2-}$ :



Der Übergang der einzelnen Formen des DTAR in Abhängigkeit vom pH wird in Abb. 3 veranschaulicht. Die entsprechenden acidobasischen Formen weisen das Maximum der Absorbanz (Abb. 4) wie folgt auf:

Form	$RH_3^+$	$RH_2$	$RH^-$	$R^{2-}$
$\lambda_{max}$ [nm]	525	480	530	545

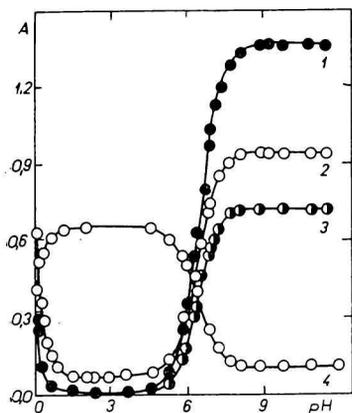


Abb. 1. pH-Kurven der DTAF-Lösungen.  
1. 560 nm; 2. 525 nm; 3. 600 nm; 4. 430 nm.

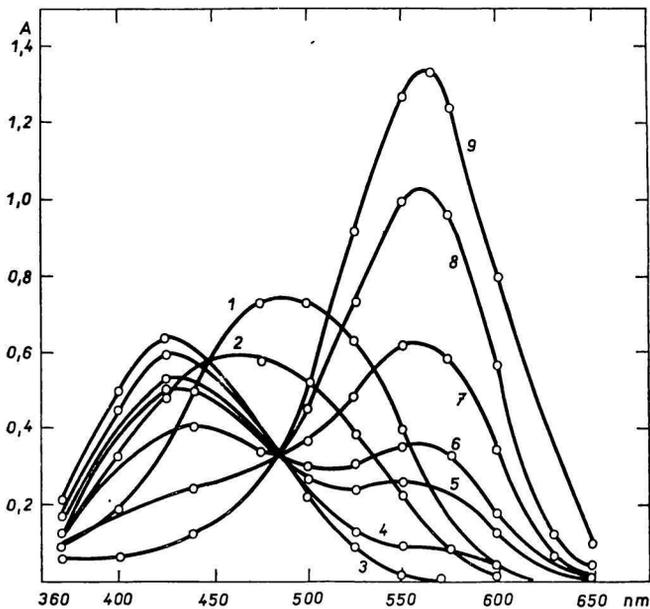


Abb. 2. Kurven der Absorbanz der DTAF-Lösungen in Abhängigkeit vom pH-Wert.  
 $c_R = 2,4 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ ,  $l = 1,000 \text{ cm}$ .  
pH: 1. 0,3; 2. 0,80; 3. 2,24; 4. 3,64; 5. 4,80; 6. 5,25; 7. 5,80; 8. 7,20; 9. 9,72.

Die Molabsorptivitäten und die Ionisationskonstanten der einzelnen acidobasischen Formen des DTAF und des DTAR wurden aus den eingehend genau abgemessenen aufsteigenden Abschnitten der pH-Kurven durch die graphische Methode [11] so ermittelt, daß die Gleichung für die Ionisationskonstante auf die Geradengleichung

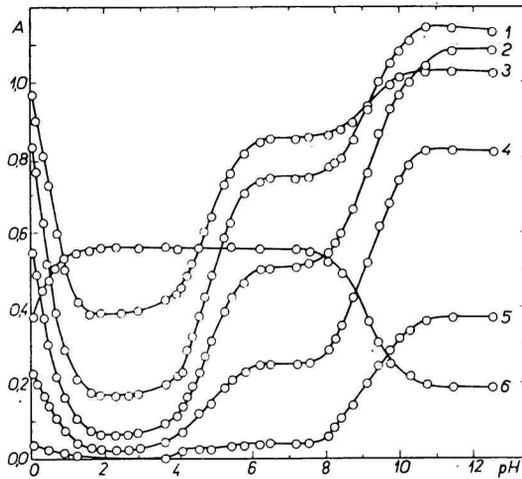


Abb. 3. pH-Kurven der DTAR-Lösungen.

1. 545 nm; 2. 560 nm; 3. 525 nm; 4. 575 nm; 5. 600 nm; 6. 435 nm.

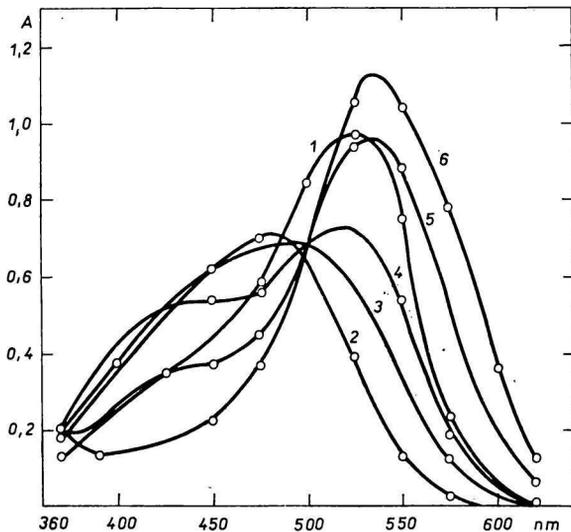


Abb. 4. Kurven der Absorbanz der DTAR-Lösungen in Abhängigkeit vom pH-Wert.

$c_R = 2,4 \cdot 10^{-5}$  M,  $l = 1,000$  cm.

pH: 1. 0,40; 2. 1,88; 3. 4,56; 4. 5,24; 5. 9,17; 6. 10,72.

angeordnet wird, mittels welcher es ermöglicht wird, die Molabsorptivität und die Ionisationskonstante aus dem Abschnitt auf der Achse und aus der Richtung zu bestimmen. Die Molabsorptivitäten jener Formen, welche auf den pH-Kurven waagrechte Teile aufweisen, werden nach der folgenden Beziehung berechnet

$$\varepsilon_R = \frac{A}{c_R} \cdot \quad (I)$$

Die Ionisationskonstanten des DTAF und des DTAR

$$K_{NH} = \frac{[RH_2][H]}{[RH_3^+]}, \quad K_{a1} = \frac{[RH^-][H]}{[RH_2]}, \quad K_{a2} = \frac{[R^{2-}][H]}{[RH^-]}$$

und die Molabsorptivitäten  $\epsilon_{R1}$ ,  $\epsilon_{R2}$ ,  $\epsilon_{R3}$ ,  $\epsilon_{R4}$  deren einzelnen Formen  $RH_2^+$ ,  $RH$ ,  $R^-$ , resp.  $RH_3^+$ ,  $RH_2$ ,  $RH^-$ ,  $R^{2-}$  vermag man dann gemäß folgender Gleichung zu berechnen

$$\frac{c_R}{A} = \frac{1}{\epsilon_{R1}} + \frac{A - \epsilon_{R2} c_R K_{NH}}{[H] A \epsilon_{R1}}, \tag{2}$$

$$\frac{c_R}{A} = \frac{1}{\epsilon_{R1}} - \frac{\epsilon_{R1} c_R - A [H]}{A \epsilon_{R2} K_{NH}}, \tag{3}$$

$$\frac{c_R}{A} = \frac{1}{\epsilon_{R2}} - \frac{(\epsilon_{R3} c_R - A) K_{a1}}{[H] K_{NH} \epsilon_{R2}}, \tag{4}$$

$$\frac{c_R}{A} = \frac{1}{\epsilon_{R3}} + \frac{A - \epsilon_{R2} c_R [H]}{A K_{a1} \epsilon_{R3}}, \tag{5}$$

$$\frac{c_R}{A} = \frac{1}{\epsilon_{R3}} - \frac{(\epsilon_{R4} c_R - A) K_{a2}}{[H] A \epsilon_{R3}}, \tag{6}$$

$$\frac{c_R}{A} = \frac{1}{\epsilon_{R4}} + \frac{A - \epsilon_{R3} c_R [H]}{A K_{a2} \epsilon_{R4}}. \tag{7}$$

Die Ionisationskonstanten des DTAF und des DTAR wurden auch durch die logarithmische Analyse der pH-Kurven [12] gemäß folgender Gleichung bestimmt

$$pK_a = \log \frac{A - \epsilon_{R(i+1)} c_R}{\epsilon_{Ri} c_R - A} + pH. \tag{8}$$

Tabelle 2

Molabsorptivitäten und Ionisationskonstanten der acidobasischen Formen des DTAF und des DTAR

Verbindung	$\lambda$ [nm]	$\epsilon_{R1} \cdot 10^{-4}$	$\epsilon_{R2} \cdot 10^{-4}$	$\epsilon_{R3} \cdot 10^{-4}$	$\epsilon_{R4} \cdot 10^{-4}$	$pK_{NH}$	$pK_{a1}$	$pK_{a2}$		
		Gemäß der Gleichung								
DTAF	525	2,62 (2)	0,29 (1)	5,70 (1)		1,17 (2)	6,19 (5)	6,28 (8)		
	560	1,33 (2)	0,04 (1)	3,91 (1)		1,27 (2)	6,33 (5)	6,30 (8)		
DTAR	545	4,43 (2)	0,70 (1)	3,10 (1)	4,77 (1)	0,90 (2)	6,91 (5)	6,90 (8)	9,19 (6)	9,20 (8)
	560	3,55 (2)	0,27 (1)	2,12 (1)	4,52 (1)	0,97 (2)	6,81 (5)	6,85 (8)	9,29 (6)	9,28 (8)

Die Ergebnisse werden in Tabelle 2 zusammengefaßt. Den höheren Wert  $pK_{a2}$  kann man der *o*-Hydroxylgruppe zuschreiben, deren Ionisation mit der Zerstörung der Wasserstoffbindung zum Stickstoff der Azogruppe verbunden ist. Der niedrigere Wert  $pK_{a1}$  gehört der *p*-Hydroxylgruppe an, weil deren Ionisation durch die Interaktion der Elektronenpaare des Sauerstoffs mit dem konjugierten System der Azogruppe erleichtert wird.

Tabelle 3

Empfindlichkeit der Reaktionen von Metallionen  
mit DTAR und mit DTAO

Metallion	pH					pD/pH	
	1	2	3	4	5	DTAR	DTAO
Fe (II)			.....			6,6	6,3
				-----		5	5
Fe (III)			.....			6,5	6,3
				-----		4	5
Co (II)			.....			6,1	6,3
				-----		5	5
Ni (II)			.....			6,9	6,4
				-----		5	5
Cu (II)		.....				6,4	6,5
		-----				3	4
Zn (II)				.....		6,9	6,3
				---		6	6
Cd (II)				.....		5,3	+
						6	
Hg (II)						6,0	+
						4	
Pd (II)		.....				5,3	5,7
				-----		4	5
Pb (II)			.....			5,9	5,3
				-----		5	5
UO <sub>2</sub> <sup>+</sup>			.....			5,5	4,1
				-----		6	6
Bi (III)		.....				5,8	+
						3	
Ga (III)						5,5	+
						5	
La (III)					...	+	+
Ce (III)					...	+	+
Pr (III)					...	+	+
Nd (III)					...	+	+
Ho (III)					...	+	+
Y (III)					...	+	+

+ Reaktionen sind wenig empfindlich.

..... DTAR.

----- DTAO.

pH 3 (HClO<sub>4</sub>).

pH 4–5 (Acetatpufferlösung).

pH 6 (Hexamethylentetramin-Pufferlösung).

*Analytische Reaktionen des DTAR mit Metallkationen*

DTAR bildet mit einigen Metallkationen im sauren oder schwach sauren Milieu rote bis rotviolette, mit Pd(II) grüne Lösungen. Das Reagens ist unter diesen pH-Bedingungen gelb bis gelborangefarbig. Im alkalischen Milieu ist das Reagens an sich rotviolett gefärbt.

Die Reaktion des DTAR mit Metallkationen und deren Empfindlichkeiten wurden in folgender Weise untersucht: Zu 1 ml der Lösung des Kations in einer geeigneten Konzentration wurde 1 ml der Lösung des Reagens zugegeben und die erhaltene Lösung bis auf 5 ml mit einer Pufferlösung aufgefüllt. Die Färbung der Lösungen wurde mit der Färbung der Lösung des Reagens mit dem gleichen pH verglichen. Kationen, die mit DTAR in Reaktion treten, ebenso auch die pH-Bereiche der einzelnen Reaktionen und deren Empfindlichkeiten werden in Tabelle 3 angeführt. Zwecks Gegenüberstellung werden auch die Reaktionen des 2-(7-Oxo-5,5-dimethyl-4,5,6,7-tetrahydrobenzothiazolylazo)-6-methyl-2,4-dihydroxyphenyls (DTAO) angeführt, das bei gleichen oder nur wenig höheren pH-Werten mit Kationen zu reagieren beginnt. Die Empfindlichkeiten der Reaktionen liegen im Rahmen der analytisch brauchbaren *pD*-Werte, sie sind jedoch niedriger als die Empfindlichkeiten der Reaktionen des 4-(2-Thiazolylazo)resorcins und des 4-(2-Pyridylazo)resorcins mit diesen Kationen. DTAR reagiert indessen mit einer geringeren Anzahl von Kationen. Die Empfindlichkeit der auf Papier ausgeführten Reaktionen ist beträchtlich niedriger.

Die Verbindungen *IV* und *VI* bilden mit Kationen von Metallen, analog wie DTAR und DTAO, rote bis rotviolette, die Reagenzien *II*, *VII*—*XII* blaue bis grüne Lösungen. Die Reagenzien sind unter diesen Bedingungen gelb gefärbt.

*Mein Dank gebührt Frau A. Grňáková und Herrn RNDr. A. Perjéssy vom Chemischen Institut der Komenský-Universität in Bratislava für die Durchführung der Analysen und für die Messung der Ultrarotspektren.*

**Literatur**

1. Navrátil O., *Chem. Listy* **60**, 451 (1966).
2. Hniličková M., Sommer L., *Collect. Czech. Chem. Commun.* **26**, 2189 (1961).
3. Hniličková M., Sommer L., *Talanta* **13**, 667 (1966).
4. Chromý V., Sommer L., *Talanta* **14**, 329 (1967).
5. Busev A. I., Ivanov V. M., Nemceva Ž. I., *Ž. Anal. Chim.* **24**, 414 (1969).
6. Kasiura K., Olesiak K., *Chem. Anal.* (Warschau) **14**, 139 (1969).
7. Gajle I. K., Gudriniece E., Vanag G., *Izv. Akad. Nauk Latv. SSR* **4**, 523 (1962).
8. Gajle I. K., Linaberg J. J., Gudriniece E. J., *Izv. Akad. Nauk Latv. SSR* **2**, 204 (1967).
9. Večeřa M., *Organická elementární analýza. (Organische Elementaranalyse.)* S. 54, 109. Státní nakladatelství technické literatury. (Staatliche Verlagsanstalt für technische Literatur.) Prag 1967.
10. Chalmers R. A., *Talanta* **14**, 527 (1967).
11. Hniličková M., *Kandidatur-Dissertationsarbeit*. Naturw. Fakultät d. J. Ev. Purkině-*Univ.*, Brno 1966.
12. Hildebrand G. P., Reilley Ch. N., *Anal. Chem.* **29**, 258 (1957).

Übersetzt von K. Ullrich