

148° schmelzenden ersten Ligroinfraktion haben wir nur das gleiche Pikrat erhalten können, wodurch der Beweis erbracht ist, daß es sich um verunreinigtes Benzphenanthren handelt, wie ja auch die Analyse zeigt.

Naphthanthroxansäure (VIII).

12 g nitronaphthyl-essigsäures Kalium ($\frac{1}{20}$ Mol.) wurden mit 5 g Benzaldehyd ($\frac{2}{20}$ Mol.) und 20 ccm Essigsäureanhydrid unter Zugabe von 0.5 g Chlorzink 7 Stunden bei einer Badtemperatur von 120—130° erhitzt. Das Reaktionsprodukt wurde in der üblichen Weise aufgearbeitet. Kondensierte man bei 100° im zugeschmolzenen Rohr oder ließ den Benzaldehyd fort, so wurde das gleiche Reaktionsprodukt erhalten. Es ist ein gelblich-weißer Körper, der sich aus Eisessig oder Methylalkohol umkrystallisieren läßt und den Schmp. 218° hat. Wie die Analyse ergab, ist ein Molekül Wasser aus der Nitronaphthyl-essigsäure abgespalten.

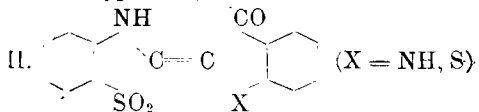
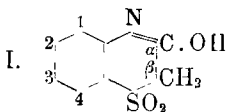
0.1338 g Sbst.: 0.3295 g CO₂, 0.0404 g H₂O. — 4.390 mg Sbst.: 10.935 mg CO₂, 1.35 mg H₂O. — 0.1751 g Sbst.: 9.6 ccm N (21°, 762 mm). — 0.1474 g Sbst.: 8.8 ccm N (22°, 748 mm). — 0.1476 g Sbst.: 8.8 ccm N (24°, 742 mm).
C₁₂H₇O₃N (213.5). Ber. C 67.59. H 3.31, N 6.38.
Gef. » 67.17, 67.93, » 3.37, 3.44, » 6.38, 6.80, 6.74.

54. W. Herzog: Über Farbstoffderivate des Sulfazons. Ein Beitrag zur neuen Indigo-chromophor-Theorie von Claasz.

(Eingegangen am 22. Januar 1918.)

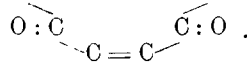
In den Arbeiten von M. Claasz¹⁾ ist das Sulfazon (α -Oxy-sulfazin) (I.), sowie eine Anzahl seiner Derivate eingehend beschrieben worden.

Mehrere Patente schützen auch die Verwendung der Sulfazon-Abkömmlinge als Azofarbstoff-Komponenten. Hingegen hat Claasz die besondere Reaktivität der in β -Stellung befindlichen Methylenwasserstoffe zur Darstellung von Küpenfarbstoffen nicht herangezogen, sondern daraus das Sulfuryl-indoxyl dargestellt und erst diese Verbindung unter Ausnutzung der reaktiven Methylengruppe zur Synthese von Farbstoffen vom Typus (II.) deshalb verwendet, um

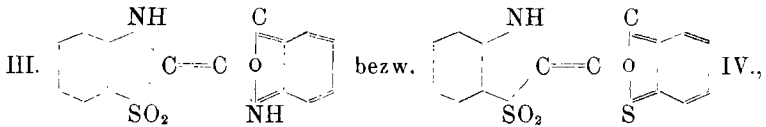


¹⁾ A. 380, 304; B. 45, 747 [1912]; 49, 350, 614, 1408, 1880, 2079 [1916].

die bisher geltende Ansicht von der allein Farbstoffcharakter verleihenden chromophoren Gruppe:



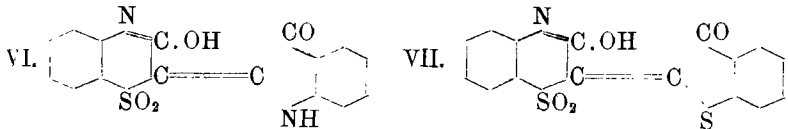
in den sogenannten »indigoiden Farbstoffen« als nicht zutreffend zu erweisen. Gestützt auf die Tatsache, daß die meisten Farbstoffe ihren Charakter dem Besitz von chinoiden Bindungen verdanken, konstruierte Claasz in Anlehnung an auf organischem Gebiete vielfach beobachtete innere Ammoniumsals- bzw. Sulfoniumsals-Bindungen die Formelbilder III und IV:



wodurch die fast auf dem ganzen Farbstoffgebiet geltende Anschauung über die chinoide Natur der Farbstoffe auch auf die Körperklasse der »indigoiden Farbstoffe« ausgedehnt wird.

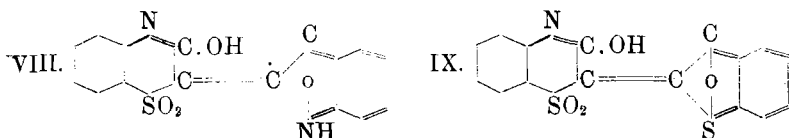
Ähnlich mußten nun auch die Verhältnisse bei den Küpenfarbstoffen aus Sulfazon liegen, dem nach Claasz die Enolformel (I.) zukommt. Um ganz sicher zu gehen, wurden vorerst eigene Versuche angestellt, die darauf hinzielten, durch Darstellung des Hydrazons bzw. des Oxims den Nachweis der Existenz der tautomeren Ketoform (V., S. 518) zu erbringen. Das Ergebnis war aber negativ.

Wenn es nunmehr gelang, durch Kupplung des Sulfazons mit α -Isatin-anilid bzw. Thionaphthenchinon-anilid unter geeigneten Bedingungen die Körper (VI.) bzw. (VII.) zu synthetisieren,



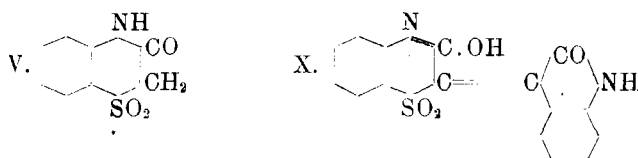
und wenn dieselben Farbstoffcharakter aufweisen sollten, so konnte auch in diesem Falle, wenn man von den Auxochromen OH, NH und S und dem bloß Eigenfarbe verleihenden Chromogen $>\text{C}=\text{C}<$ absieht, in Ermangelung der chromophoren Gruppe $\text{C}(\text{:O})\text{:C}:\text{C}:\text{C}(\text{:O})$., der Farbstoffcharakter nur auf der chinoiden Konstitution des rechtsseitigen Molekularkomplexes beruhen, wollte man nicht etwa der Sulfonylgruppe besondere tinktorielle Funktionen zuschreiben, was mit den bisherigen Anschauungen nicht in Einklang zu bringen war.

Man gelangt so zu den chinoiden Formelbildern (VIII.) und (IX.):



Die Synthese der Körper VI und VII und ihre Charakterisierung als Farbstoffe ist nun gelungen. Sie stellen tief gefärbte Verbindungen von hohem Schmelzpunkt und sehr geringer Löslichkeit dar, sind sublimierbar und lassen sich (was besonders von VIII. gilt) leicht verküpen. Ihre Alkalibeständigkeit ist gering, desgleichen wegen der Hydroxylgruppe die Beziehung zur animalischen und vegetabilischen Faser.

Schließlich konnte auch die isomere Verbindung (X.) aus β -Isatin-anilid und Sulfazon — der Weg über das Isatin war nicht gangbar — dargestellt werden.



Da in dieser Verbindung Carbonyl und Imidgruppe benachbart sind, die Möglichkeit innerer Ammoniumsalsbindung bezw. einer chinoiden Formulierung dahin nicht gegeben ist, mußte, wenn die neue Theorie sich als richtig erwies, der Körper in färberischer Hinsicht wertlos sein, stehen doch die beiden isomeren Verbindungen VIII und X im selben Verhältnis, wie das Indigotin zum Indirubin¹⁾, das als Farbstoff ohne jede Bedeutung ist. Die Eigenschaften der Verbindung X. ergaben sich nun durchaus in Übereinstimmung mit der Claaszschen Anschauung, was im Nachfolgenden gleichfalls beschrieben werden soll.

Experimenteller Teil.

Der Farbstoff VIII wurde erhalten durch ca. halbstündiges Erhitzen äquimolekularer Mengen von Sulfazon (1.97 g) und α -Isatin-anilid (2.22 g) in 10—15 g Acetanhydrid am Rückflußkühler. Schon nach kurzer Zeit beginnt Stoßen infolge Krystallausscheidung. Nach dem Erkalten wird abgenutscht, mit heißem Alkohol und hierauf mit

¹⁾ Lehrbuch der Farbenchemie von Georgievics-Grandmougin, 1913 (4. Auflage), S. 430.

Äther gewaschen und bei 130° getrocknet. Ausbeute 2.7 g (ca. 83 % der Theorie). Die Verbindung ist analysenrein.

0.4185 g Sbst.: 0.8961 g CO₂, 0.1127 g H₂O. — 0.5016 g Sbst.: 0.3691 g BaSO₄.

C₁₆H₁₀N₂O₄S. Ber. C 58.87, H 3.10, S 9.83.
Gef. » 58.40, » 3.02, » 10.11.

Tief blaurote, metallisch glänzende Krystalle, die bei 300° noch nicht schmelzen und beim trocknen Erhitzen unter geringgradiger Zersetzung und Bildung violetter Dämpfe sublimieren. Die Farbe des Pulvers ist blautichig rot. In verdünnten Alkalien schon in der Kälte mit gelblich-grüner Farbe löslich; aus dieser Lösung wird auf sofortigen Zusatz von Mineralsäuren der ursprüngliche Farbstoff in fraisefarbigen Flocken gefällt. Bei längerem Stehenlassen der alkalischen Lösung jedoch, namentlich bei höheren Konzentrationen an Alkali und in der Wärme tritt Zersetzung ein, so daß beim Ansäuern die Regenerierung des Farbstoffs nicht mehr erfolgt. Die frisch bereitete alkalische Lösung geht auf Zusatz von Hydrosulfit über Rot in eine gelbliche Küpe über, aus welcher der Farbstoff auf Filtrierpapier über fraisefarbig nach blaurot und schließlich tiefgrün vergrünt. Möglicherweise hängt diese graduelle Farbenänderung doch mit der Existenz verschiedener Reduktionsstufen der eventuell in Mitleidenschaft gezogenen Sulfonylgruppe zusammen. Die Beziehung zur Faser ist recht gering. Verdünnte Sodalösung ist in der Kälte ohne Einwirkung. Beim Erwärmen tritt, wie bei den Ätzalkalien, Zersetzung ein. In saurer Lösung konnte der Farbstoff nicht reduziert werden. Aus der tief violetten Lösung in konzentrierter Schwefelsäure wird der Farbstoff auf Zusatz von Wasser in blauroten Flocken wieder gefällt. Beim Erwärmen der schwefelsauren Lösung erfolgt Farbumschlag nach rötlichbraun. In 20-proz. Oleum tritt Lösung mit carminroter Farbe ein, offenbar unter Sulfurierung, da beim Verdünnen Ausfällung nicht mehr erfolgt. Die anhydridhaltige Lösung verändert ihre Farbe beim Erwärmen nicht.

Sehr wenig löslich in den niedriger siedenden organischen Lösungsmitteln, leicht in heißem Nitrobenzol und Anilin. Aus jenem kann die Verbindung auch umkrystallisiert werden.

In analoger Weise vollzog sich die Bildung der isomeren Verbindung X. beim Erwärmen äquivalenter Mengen von Sulfazon (1.97 g) und β -Isatin-anilid (3-Phenylamino-2-keto-*ps*-indol)¹⁾ (2.22 g) in Essigsäureanhydrid (12 g) am Rückflußkühler. Schon nach wenigen Minuten erstarrt die Flüssigkeit zu einem Krystallbrei. Die

¹⁾ Engelhardt, Jahresberichte über die Fortschritte der Chemie, 1855, 541; B. 43, 1376—1386 [1910].

Reinigung erfolgt ganz wie beim vorhin beschriebenen Farbstoff. Ausbeute 2.75 g (ca. 84 % der Theorie). Die Verbindung ist analysenrein.

0.3745 g Sbst.: 0.3034 g CO₂, 0.1143 g H₂O. — 0.3996 g Sbst.: 0.2950 g BaSO₄.

C₁₆H₁₀N₂O₄S. Ber. C 58.87, H 3.10, S 9.83.

Gef. » 58.50, » 3.42, » 10.14.

Blaustichig rote Krystalle, rötlich-braunes Pulver. Schwer löslich in den meisten niedriger siedenden organischen Lösungsmitteln, leicht in heißem Anilin und Nitrobenzol; aus diesen ist die Verbindung auch umzukrystallisieren. Schmelzpunkt gegen 300° unter Zersetzung. Beim trocknen Erhitzen tritt lebhaftere Zersetzung unter Bildung bräunlich-gelber Dämpfe ein. In verdünntem Alkali erfolgt Lösung mit blau-roter Farbe. Aus der frisch bereiteten alkalischen Lösung fällt beim Verdünnen die ursprüngliche Verbindung in braunroten Flocken wieder aus. Beim längeren Stehen der alkalischen Lösung und besonders in der Wärme tritt auch hier vollständige Zersetzung ein. Die eben bereitete alkalische Lösung schlägt auf Zusatz von Hydrosulfit nach rötlich-gelb um; doch besitzt diese Lösung, deren Farbe auf Filterpapier rasch verblaßt, nicht die Eigenschaft einer Küpe. Kalte Soda-lösung ist ohne Einwirkung, heiße Soda löst allmählich unter Zersetzung. Aus der blaß-gelbbraun gefärbten Lösung in konzentrierter Schwefelsäure fällt beim Versetzen mit Wasser die Verbindung in rötlich-braunen Flocken wieder aus. Beim Erwärmen der schwefelsauren Lösung vertieft sich die Nuance ein wenig nach rötlichbraun. Die Farbe der Lösung in 20 % Oleum ist rötlich-braungelb. Beim Versetzen derselben mit Wasser erfolgt keine Ausfällung (Sulfurierung). Auch tritt beim Erwärmen der anhydridhaltigen Lösung Farbenänderung nicht mehr ein.

Die Nebeneinanderstellung der Eigenschaften der beiden isomeren Verbindungen VIII. und X. ergibt also:

Körper	Farbe	Farbe des Pulvers	Schmelzpunkt	Verhalten in der Hitze	färberische Qualitäten	Farbe der Lösung in Schwefelsäure	Farbe der Lösung in Oleum (20 %)
VIII.	tief blaurot	blau-stichig rot	über 300°	sublimiert	Küpenfarbstoff	tief violett	carminrot
X.	blau-stichig rot	rötlich-braun	gegen 300°	Zersetzung	kein Farbstoff	gelblich-braun	rötlich-braun

Unter ähnlichen Bedingungen wurde der Farbstoff IX. erhalten und zwar durch Erhitzen molekularer Mengen von Thionaphthenchinon-anilid¹⁾ (2.0 g) und Sulfazon (1.97 g) in ca. 15 g Acet-

¹⁾ P. Friedländer, B. 41, 233 [1908].

anhydrid unter Rückfluß. Nach Ablauf weniger Minuten ist die Reaktion beendet, was sich durch heftiges Stoßen infolge Abscheidung des sehr schwer löslichen Kondensationsproduktes kundgibt. Reinigung wie bei den bisher beschriebenen Verbindungen. Ausbeute 2.15 g (ca. 75 % der Theorie). Die Substanz ist analysenrein.

0.3852 g Sbst.: 0.7836 g CO₂, 0.0808 g H₂O. — 0.4811 g Sbst.: 0.6644 g BaSO₄.

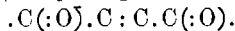
C₁₆H₉NO₄S₂. Ber. C 55.94, H 2.65, S 18.68.

Gef. » 55.48, » 2.36, » 18.97.

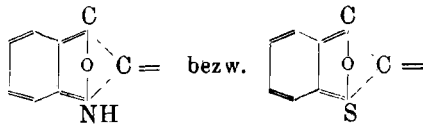
Gelbstichig-rote Nadeln, die erst über 300° schmelzen und beim trocknen Erhitzen unter geringfügiger Zersetzung und Bildung carminroter Dämpfe sublimieren. Schwer löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln, ausgenommen in heißem Anilin und Nitrobenzol, welch letzteres sich auch zum Umkrystallisieren der Substanz eignet.

In feinst pulverisiertem Zustande in verdünnten Alkalien in der Kälte mit gelblicher Farbe ziemlich löslich. Aus der frisch bereiteten Lösung kann durch Mineralsäuren der Farbstoff in gelbroten Flocken wieder gefällt werden. Längere Einwirkung von Alkalien, besonders in der Wärme, führt rasch vollständige Zersetzung herbei. Bei vorsichtiger und flinker Arbeitsweise kann mit Alkali und Hydrosulfit eben noch eine gelbe Küpe erhalten werden, aus welcher der Farbstoff mit schwach rötlichgelber Blume vergrünt. Die Farbe der konzentriert schwefelsauren Lösung ist tief blauviolett, die in 20-proz. Oleum carminrot. Aus der ersten Lösung erfolgt beim Verdünnen Ausfällung in gelbroten Flocken. Bei der Behandlung mit Oleum ist, jedenfalls infolge Sulfurierung, Wasserlöslichkeit eingetreten. Die schwefelsaure Lösung wird beim Erwärmen dunkelgrün, die anhydridhaltige violett.

Die Ergebnisse dieser Untersuchung scheinen also, bei dem Fehlen der bisher als Indigo-chromophor geltenden Gruppe:



in den dargestellten Farbstoffen, die Anschauung von Glaasz zu bestätigen, daß das chinoide Indogen:



als Chromophor der indigoiden Farbstoffe anzusehen ist.

Die Arbeiten in dieser Reihe sollen fortgesetzt werden.

Wien, Wissenschaftliches Laboratorium der »Vereinigten chemischen Fabriken«.