

Dagegen ist ein gewisser Zusammenhang zwischen dem Dissoziations-Vermögen von HR und der Haftfestigkeit von R in den betreffenden Verbindungen nicht zu verkennen. Denn R wird am leichtesten abgespalten, wenn es entweder Chlor, Brom, Jod oder der Rest einer sekundären aliphatischen Base ist, während beispielsweise die entsprechenden Cyanide<sup>20)</sup> vollkommen beständige Substanzen sind, und auch die Oxybenzyl-Derivate der schwachen aromatischen Basen nur schwer zersetzt werden. Besonders charakteristisch ist, daß die Rhodanide<sup>20)</sup> sich nicht wie die Cyanide verhalten, sondern den Haloiden ähneln, entsprechend der Tatsache, daß Rhodanwasserstoff im Gegensatz zur Blausäure eine starke Säure ist. Auch die Nitroderivate<sup>20)</sup> nehmen hinsichtlich ihrer Zersetzlichkeit gemäß dem Charakter der salpetrigen Säure eine mittlere Stellung ein. Ein vollkommener Parallelismus zwischen Reaktionsfähigkeit der Pseudophenole und Dissoziations-Vermögen der betreffenden Säuren und Basen scheint allerdings nicht zu bestehen.

Aus dem hier kurz skizzierten Beobachtungsmaterial ergibt sich, daß man nicht unter allen Umständen in der relativen Haftfestigkeit von Radikalen einen sicheren Maßstab für deren Valenz-Beanspruchung besitzt. Daß die anderen Verfahren noch unsicherer sind, wurde bereits an anderer Stelle dargelegt<sup>21)</sup>. Es ist daher begreiflich, daß die bisherigen Ergebnisse dieser Forschungen nicht in allen Stücken übereinstimmen<sup>22)</sup>. Aufgabe weiterer Untersuchungen auf diesem Gebiet wird es daher sein, festzustellen, welche Faktoren neben der Valenz-Beanspruchung von Einfluß auf die Haftfestigkeit von Radikalen sein können, wobei in erster Linie an sterische Momente und Ionisationserscheinungen zu denken sein wird.

Marburg, Chemisches Institut.

## 207. W. König und H. Wagner<sup>1)</sup>: Über einige Derivate des 1.8-Naphthsultams.

(Eingegangen am 6. Mai 1924.)

[Aus d. Laborat. für Farbenchemie u. Färbereitechnik d. Techn. Hochschule Dresden.]

Besonders durch Arbeiten Zinckes<sup>2)</sup>, nächst dem durch Untersuchungen, die der eine von uns gemeinsam mit K. Köhler<sup>3)</sup> durchgeführt hat, ist die große Analogie des sogenannten 1.8-Naphthsultams (I) mit dem  $\alpha$ -Naphthol dargetan worden. Im folgenden soll kurz über einige Reaktionen berichtet werden, welche die weitgehende Ähnlichkeit im Verhalten der beiden Substanzen aufs neue hervortreten lassen.

Zunächst interessierte uns die Frage, ob das formale Analogon des Friedländerschen 2-Naphthalin-2'-indol-indigos, das innere Anhydrid der 8-Sulfonsäure des 1-Imino-2'-naphthalin-2'-indol-indigos (II, R=H) (welche Verbindung kurz »2-Naphthsultam-2'-indol-indigo« genannt sei) nach den Methoden des eben er-

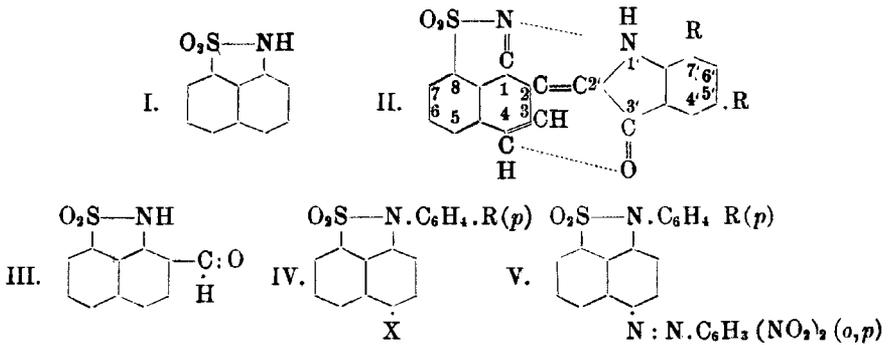
<sup>20)</sup> Auwers und Schumann, B. 34, 4267 [1901].

<sup>21)</sup> J. pr. [2] 106, 231 [1923].

<sup>22)</sup> vergl. die Übersicht bei v. Braun, B. 56, 2166 [1923], und v. Braun und Engel a. a. O., S. 301 f.

<sup>1)</sup> vergl. die Dr.-Ing.-Dissertation, Teil I, von E. Wagner, Dresden 1921.

<sup>2)</sup> A. 411, 195 [1916], 412, 79 [1917], 416, 55 [1918]. <sup>3)</sup> B. 55, 2139 [1922].



wähnten Forschers gewonnen werden könnte, und ob die erwartete Ähnlichkeit der beiden Farbstoffe tatsächlich in die Erscheinung träte. Beide Annahmen haben sich als zutreffend erwiesen. Auf die eingehendere Schilderung dieser Dinge kann indessen hier verzichtet werden, weil sich in einer im letzten »Berichte«-Heft enthaltenen Arbeit von Friedländer † und Sander<sup>4)</sup>: »Über indigoide Farbstoffe« u. a. auch eine Beschreibung der Darstellung und Eigenschaften jenes »Naphthsultam-indol-indigos« findet, die im allgemeinen mit unseren Beobachtungen übereinstimmt. Nur auf die große, eine normale Verküpfung und Ausfärbung verhindernde Alkali Empfindlichkeit dieses Farbstoffs sei nochmals hingewiesen. Zu erwähnen wäre ferner, daß die spektroskopische Prüfung unseres Produkts Werte ergeben hat, die, wie die nachstehende Tabelle lehrt, nicht unbeträchtlich von den Friedländer-Sanderschen abweichen. Der Unterschied dürfte auf die Verwendung verschiedener Lösungsmittel zurückzuführen sein, da die beiden Autoren das von ihnen benutzte Solvens nicht nennen.

Farbstoff	Beobachter	Lösungsmittel	starkes Band	schwaches Band
2-Naphthsultam-2'-indol-indigo . . . . .	Friedländer u. Sander	?	655	605
2-Naphthsultam-2'-indol-indigo . . . . .	König u. Wagner	Benzol	664	608
2-Naphthsultam-2'-indol-indigo . . . . .	» » »	Chloroform	665	609
2-Naphthsultam-2'-indol-indigo . . . . .	» » »	Nitrobenzol	670	614
2-Naphthalin-2'-indol-indigo . . . . .	Eder <sup>5)</sup>	Chloroform	644	591
2-Naphthsultam-2'-[5', 7'-dibrom-indol]-indigo .	König u. Wagner	Benzol	674	614

Die Differenz zwischen der 1. und 2. Bande ist also beim 2-Naphthsultam-2'-indol-indigo fast dieselbe (56  $\mu\mu$ ), wie beim 2-Naphthalin-2'-indol-indigo (53  $\mu\mu$ ). Der erstgenannte Farbstoff ist aber wesentlich grünstichiger (positiver Farbeffekt von 21  $\mu\mu$ !).

<sup>4)</sup> B. 57, 637 [1924].

<sup>5)</sup> B. 41, 777 [1908].

Die Darstellung des 2-Naphthsultam-2'-indol-indigos ließ sich nur mit relativ schlechter Ausbeute durchführen 10% berechnet auf Isatin anilid bei Verwendung von überschüssigem Naphthsultam, das durch das Acetanhydrid größtenteils acetyliert wird. Deshalb wurden Kondensationsversuche mit Isatinchlorid unternommen, die aber ein noch ungünstigeres Ergebnis hatten. Dagegen gelang es, mit etwa 30% Ausbeute aus dem 5,7-Dibrom-isatinchlorid und Naphthsultam den bisher noch nicht beschriebenen 2-Naphthsultam-2'-[5,7'-dibrom-indol] indigo (II, R = Br) zu synthetisieren. Hierbei bildeten sich als Nebenprodukt allem Anschein nach geringe Mengen des isomeren Indolignons. Im Gegensatz zu dem unsubstituierten Naphthsultam-indol-indigo läßt sich dessen Dibromderivat leicht verküpen und liefert dann auf Baumwolle ein indigoartiges, jedoch viel stumpferes Blau.

Während Friedländer und Sander die leichte Spaltbarkeit des Naphthsultam-indol-indigos durch Alkalien lediglich erwähnen, haben wir diese Reaktion weiter verfolgt und dabei neben Anthranilsäure den Aldehyd der 1,8-Naphthsultam-2-carbonsäure (III) isoliert, der ein charakteristisches gelbes Natriumsalz bildet. Versuche, diesen Aldehyd auch nach der Tiemann-Reimerschen Synthese darzustellen, führten bisher ebensowenig zum Ziel wie die beabsichtigte Darstellung der 1,8-Naphthsultam-2-carbonsäure nach der Kolbe-Schmittschen Synthese.

Ein zweites Paar von Naphthsultam-Derivaten, bei dem wiederum die Analogie mit den entsprechenden  $\alpha$ -Naphthol-Abkömmlingen hervortrat, fanden wir im *N*-Phenyl- und *N-p*-Tolyl-1,8-naphthsultam (IV, R H bzw. CH<sub>3</sub>, X = H). Diese Substanzen konnten leicht aus den Alkalisalzen der *N*-Phenyl- bzw. *N*-Tolyl-1-naphthylamin-8-sulfonsäure durch Einwirkung von Phosphoroxchlorid gewonnen werden. Sie mußten dem  $\alpha$ -Naphthyl-phenyl äther vergleichbar sein und z. B. wie dieser mit gewissen Diazoverbindungen zu kuppeln vermögen, um so mehr als bereits früher von König und Köhler gezeigt worden war, daß sich das *N*-Methyl-naphthsultam im Gegensatz zu dem ganz kupplungsunfähigen *N*-Methyl-*p*-toluolsulfonyl- $\alpha$ -naphthylamin mit besonders reaktionsfähigen Diazosalzen noch ziemlich glatt umsetzt<sup>7</sup>. Tatsächlich gelang es denn auch, aus den *N*-arylierten Naphthsultamen mit diazotiertem 2,4-Dinitranilin in rasch verlaufender Reaktion die normalen Azofarbstoffe (V, R H bzw. CH<sub>3</sub>) zu erzeugen. Eine — wenn auch nur teilweise — Abspaltung des Arylrestes während der Kupplung, wie sie K. H. Meyer beim  $\alpha$ -Naphthyl-phenyl-äther beobachtet hat<sup>8</sup>), konnten wir nicht feststellen. Der Phenyl- und der *p*-Tolylfarbstoff zeigten nahezu übereinstimmende Absorptionskurven in Alkohol, woraus zu schließen ist, daß die Diazoverbindung in beiden Fällen in die *p*-Stellung des Naphthalinkerns eingegriffen hat.

<sup>6</sup>) loc. cit., S. 642.

<sup>7</sup>) Nach Versuchen von R. Eccardt kuppelt das *N*-Methyl-*p*-toluolsulfonyl- $\alpha$ -naphthylamin nicht einmal mit diazotiertem 2,4,6-Trinitranilin, während diese Substanz in Eisessig-Lösung das *N*-Methyl-1,8-naphthsultam fast momentan in das, rote Nadeln vom Schmp. 293° bildende, 4-[2',4',6'-Trinitrobenzolazo]-*N*-methyl-naphthsultam verwandelt.

0,1031 g Subst.: 16,5 ccm N (22°, 758 mm).

C<sub>17</sub>H<sub>16</sub>O<sub>8</sub>N<sub>6</sub>S. Ber. N 18,34. Gef. N 18,47.

<sup>8</sup>) B. 47, 1750 [1914].

Anhangsweise sei bemerkt, daß sich das *N*-Phenyl-naphthsultam in Eisessig-Lösung mit  $\text{HNO}_3$  glatt in eine einheitliche Nitroverbindung (vermutlich (IV,  $\text{R} = \text{H}$ ,  $\text{X} = \text{NO}_2$ ))<sup>9)</sup> überführen ließ, die ihrerseits zu dem entsprechenden, gelben, leicht diazotierbaren und dann gut kuppelnden primären Amin (IV,  $\text{R} = \text{H}$ ,  $\text{X} = \text{NH}_2$ ) reduziert werden konnte.

### Beschreibung der Versuche.

#### 2-Naphthsultam-2'-indol-indigo (II, $\text{R} = \text{H}$ ).

9 g  $\alpha$ -Isatinanilid (1 Mol.) und 16 g Naphthsultam (2 Mol.) wurden mit 50 ccm Essigsäure-anhydrid etwa 1 Stde. zum Sieden erhitzt. Beim Erkalten fiel der Farbstoff in kupferglänzenden, mit viel farblosem Acetyl-naphthsultam vermischten Nadelchen aus, die zur Entfernung der Verunreinigungen mit warmem Alkohol und heißem Wasser behandelt und dann aus Nitrobenzol umkristallisiert wurden. Zers.-Pkt. oberhalb  $360^\circ$ . Ausbeute 1.3 g = 10%; (bei Friedländer und Sander dagegen nur ca. 2%). Die sonstigen Eigenschaften des Farbstoffs sind bereits geschildert.

0.1557 g Sbst.: 0.1041 g  $\text{BaSO}_4$ . — 0.1275 g Sbst.: 9.1 ccm N ( $15.5^\circ$  756 mm).

$\text{C}_{18}\text{H}_{10}\text{O}_3\text{N}_2\text{S}$ . Ber. S 9.6, N 8.38. Gef. S 9.4, N 8.2.

#### 2-Naphthsultam-2'-[5'.7'-dibrom-indol]-indigo (II, $\text{R} = \text{Br}$ ).

3 g 5.7-Dibrom-isatin wurden in benzolischer Lösung mit 2.5 g Phosphorpentachlorid in das Chlorid übergeführt und dann mit 2 g Naphthsultam mehrere Stunden unter Rühren auf dem Wasserbade erwärmt. Der abgeschiedene, mit Alkohol und Wasser behandelte, dann mit Sodalösung zur Entfernung des stärker sauren *p*-Isomeren behandelte Farbstoff ließ sich ebenfalls aus Nitrobenzol umkristallisieren. Ausbeute 30%. Er bildet dunkelblaue Nadelchen, die bei ca.  $200^\circ$  zu sublimieren beginnen, und ähnelt dem dibromierten 2-Naphthalin-2'-naphthol-indigo<sup>10)</sup> in der gegenüber der Muttersubstanz wesentlich größeren Beständigkeit in seiner alkalischen Kuppe.

0.1171 g Sbst.: 0.0901 g Ag Br.

$\text{C}_{18}\text{H}_8\text{O}_3\text{N}_2\text{Br}_2\text{S}$ . Ber. Br 32.5. Gef. Br 32.7.

#### Aldehyd der 1.8-Naphthsultam-2-carbonsäure (III).

2 g 2-Naphthsultam-2'-indol-indigo wurden mit 25 ccm 10-proz. Natronlauge solange gekocht, bis aus einer Probe der bräunlichgelben Lösung beim Ansäuern kein Farbstoff mehr ausfiel. Dann wurde die heiße Lösung mit Kochsalz gesättigt, wodurch das braungelbe Natriumsalz des Aldehyds ausfiel. Im Filtrat davon konnte Anthranilsäure nachgewiesen werden. Der freie Aldehyd wurde durch Ansäuern der Lösung des Natriumsalzes in kleinen, farblosen, gut ausgebildeten, dicken Kryställchen gewonnen. Sie zeigten keinen bestimmten Schmp., sondern zersetzten sich von  $200^\circ$  ab allmählich unter Braunfärbung. In den meisten organischen Solvenzien sind sie leicht löslich. Die Alkalisalze des Aldehyds besitzen in Lösung gelbe Farbe und schwach magrüne Fluoreszenz. Der Aldehyd reduziert Fehlingsche Lösung stark und gibt mit ammoniakalischem Silbernitrat einen schönen Silberspiegel.

0.0880 g Sbst.: 0.0888 g  $\text{BaSO}_4$ . —  $\text{C}_{11}\text{H}_7\text{O}_8\text{NS}$ . Ber. S 13.73. Gef. S 13.9.

#### *N*-Phenyl-naphthsultam (IV, $\text{R} = \text{H}$ , $\text{X} = \text{H}$ ).

30 g sorgsam getrocknetes Kaliumsalz der *N*-Phenyl-1-naphthylamin-8-sulfonsäure wurden mit 90 g Phosphoroxychlorid 5 Stdn. am Rückflußkühler auf  $130^\circ$  erhitzt. Das erkalte, mit Eisstückchen versetzte Reaktionsprodukt wurde nach dem Abfiltrieren

<sup>9)</sup> Die *ortho*-Stellung der  $\text{NO}_2$ -Gruppe ist nicht ganz ausgeschlossen, indessen sehr unwahrscheinlich.

<sup>10)</sup> D. R. P., 237 199 (Friedländer X, 524).

und Auswaschen mit viel Wasser aus Alkohol unter Zusatz von Tierkohle umkrystallisiert. Ausbeute ca. 35 %.

Die Substanz bildet farblose, in Wasser gar nicht, in heißem Alkohol leicht, in Eisessig sehr leicht lösliche Nadelchen vom Schmp. 158°.

0,1013 g Sbst.: 0,0829 g BaSO<sub>4</sub>. — C<sub>16</sub>H<sub>11</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>S. Ber. S 11,24. Gef. S 11,4.

*N-p*-Tolyl-naphthsultam (IV, R = CH<sub>3</sub>, X = H).

Diese gleich der vorigen gewonnene Substanz stellt farblose, in Alkohol schwerer als das unmethylierte Produkt lösliche Nadelchen vom Schmp. 152° dar.

0,0981 g Sbst. 0,0754 g BaSO<sub>4</sub>. — C<sub>17</sub>H<sub>13</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>S. Ber. S 10,85. Gef. S 10,56.

4-[2',4'-Dinitro-benzolazo]-*N*-phenyl-1,8-naphthsultam  
(V, R = H).

2 g Phenyl-naphthsultam wurden, in 50 g Eisessig gelöst, mit einem geringen Überschuß von 2,4-Dinitro-benzoldiazoniumsulfat<sup>11)</sup> gekuppelt. Die allmählich dunkelrot gewordene Flüssigkeit schied nach mehreren Stunden den Azofarbstoff krystallin aus.

Aus Eisessig umkrystallisiert stellt er rotbraune Nadelchen mit grünem Oberflächenlanz dar. Schmp. 240°. In Alkohol ist er sehr schwer mit gelbroter Farbe löslich, die auf Zusatz von Alkali nach einander in Rot, Violett und Blau, bei längerem Kochen sogar in Grün umschlägt. Der Farbenwechsel hängt offenbar mit der allmählichen Aufspaltung des Naphthsultam-Ringes zusammen.

0,0809 g Sbst.: 10,2 ccm N (21°, 756 mm).

C<sub>22</sub>H<sub>13</sub>O<sub>6</sub>N<sub>5</sub>S. Ber. N 14,9. Gef. N 14,6.

4-[2',4'-Dinitro-benzolazo]-*N-p*-tolyl-1,8-naphthsultam  
(V, R = CH<sub>3</sub>).

Dieser dem vorigen im äußeren Habitus und in der Alkali-Empfindlichkeit ähnliche, bei 195° schmelzende Farbstoff schied sich wesentlich langsamer aus.

0,0962 g Sbst.: 12 ccm N (18°, 756 mm).

C<sub>23</sub>H<sub>15</sub>O<sub>6</sub>N<sub>5</sub>S. Ber. N 14,3. Gef. N 14,2.

4-Nitro-*N*-phenyl-1,8 naphthsultam (IV, R = H, X = NO<sub>2</sub>).

Der Versuch, in das Phenyl-naphthsultam in der üblichen Weise mit Nitriersäure eine NO<sub>2</sub>-Gruppe einzuführen, führte zu einer vermutlich mit 4-Nitro-1-phenyl-amino-naphthalin-8-sulfonsäure identischen Verbindung, weil dieselbe Substanz, die charakteristische gelbrote Farbsalze liefert, auch direkt aus *N*-Phenyl-1-naphthylamin-8-sulfonsäure erhalten werden konnte. Der Sultam-Ring wird demnach bei dieser Nitrierungsart aufgespalten.

In Eisessig-Lösung entstand dagegen das 4-Nitro-*N*-phenyl-1,8-naphthsultam glatt, als 2 g Phenyl-naphthsultam in 10 ccm dieses Solvens gelöst und mit der äquivalenten Menge hochkonzentrierter reiner Salpetersäure versetzt wurden. Aus der gelben Lösung schieden sich, als sie nach mehreren Stunden mit wenig Wasser versetzt wurde, lange, gelbe Nadeln vom Schmp. 200° aus. Sie sind gut löslich in warmem Alkohol und werden auch von wäßrigen Alkalien — wohl infolge Verseifung der Sulfamidgruppen mit rotgelber Farbe aufgenommen.

0,1980 g Sbst.: 16,1 ccm N (30°, 745 mm).

C<sub>16</sub>H<sub>10</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>S. Ber. N 8,6. Gef. N 8,6.

<sup>11)</sup> Darstellung nach K. H. Meyer, B. 47, 1747 [1914].

