

Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft.

1934, Nr. 8.

— Abteilung B (Abhandlungen) —

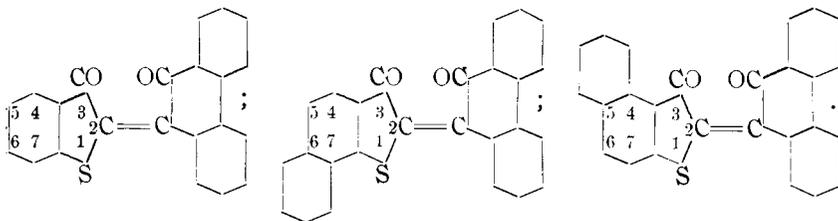
8. August.

255. Paresh Chandra Dutta: Untersuchungen über indigoide Farbstoffe, VI. Teil: 2.3-Naphthathiophen-phenanthren-indigos.

[Aus d. Laborat. d. G. B. B. College, Muzaffarpur, Bihar u. Orissa, Indien.]

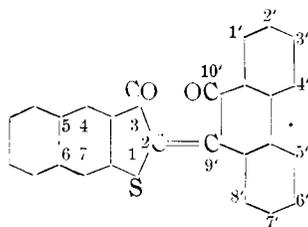
(Eingegangen am 9. April 1934.)

Diese Reihe von Arbeiten handelt von der Beziehung zwischen Farbe und chemischer Konstitution der thioindigoïden Farbstoffe. In der Phenanthren-Reihe sind folgende Typen von Verbindungen dargestellt und ihre färberischen Wirkungen auf Baumwolle untersucht worden¹⁾:



Die vorliegende Mitteilung behandelt den nebenstehenden Typus von Naphthathiophen-phenanthren-indigos, die durch Kondensation von 2.3-Naphthoxythiophen mit Phenanthrenchinon und seinen verschiedenen Derivaten erhalten wurden.

Bei einem Vergleich der auf Baumwolle durch diese Farbstoffe hervorgebrachten Färbungen hat sich gezeigt, daß ein in 6.7-Stellung des Thionaphthen-Ringes addierter Benzol-Ring die Farbe des Stammfarbstoffes nicht vertieft, sondern sie sogar bis zu einem gewissen Grade aufhellt (s. II. Teil, 1. c.); der in 4.5-Stellung addierte Benzol-Ring hat dagegen eine leicht farbvertiefende Wirkung (s. IV. Teil, 1. c.). Die in der vorliegenden Untersuchung beschriebenen Verbindungen zeigen aber, daß der „bathochrome“ Effekt am größten ist, wenn der addierte Benzol-Ring in 5.6-Stellung eingreift.



¹⁾ I. Teil: Journ. Indian chem. Soc. **9**, 99 [1932]; II. Teil: B. **66**, 1226 [1933]; IV. Teil: B. **67**, 5 [1934].

Der bequemeren Übersicht halber folgt hier eine Tabelle, die die färberische Wirkung dieser Farbstoffe auf Baumwolle angibt:

Name der Verbindung	Nuance der Färbg. auf Baumwolle
1.2-Naphthathiophen-9'-phenanthren-indigo	Braun
2.1-Naphthathiophen-9'-phenanthren-indigo	Hellviolett
2.3-Naphthathiophen-9'-phenanthren-indigo	Hell blauviolett
1.2-Naphthathiophen-9'-[2'-nitro-phenanthren]-indigo	Schokoladenbraun
2.1-Naphthathiophen-9'-[2'-nitro-phenanthren]-indigo	Bräunlichviolett
2.3-Naphthathiophen-9'-[2'-nitro-phenanthren]-indigo	Grünlichschwarz
1.2-Naphthathiophen-9'-[4'.5'-dinitro-phenanthren]-indigo	Bräunlichviolett
2.1-Naphthathiophen-9'-[4'.5'-dinitro-phenanthren]-indigo	Dunkelviolett
2.3-Naphthathiophen-9'-[4'.5'-dinitro-phenanthren]-indigo	Grünlichblau
1.2-Naphthathiophen-9'-[4'-amino-phenanthren]-indigo	Hellviolett
2.1-Naphthathiophen-9'-[4'-amino-phenanthren]-indigo	Rötlichbraun
2.3-Naphthathiophen-9'-[4'-amino-phenanthren]-indigo	Dunkelblau
1.2-Naphthathiophen-9'-[2'-oxy-phenanthren]-indigo	Dunkelbraun
2.1-Naphthathiophen-9'-[2'-oxy-phenanthren]-indigo	Dunkelviolett
2.3-Naphthathiophen-9'-[2'-oxy-phenanthren]-indigo	Schmutziggrün
1.2-Naphthathiophen-9'-[2'-brom-phenanthren]-indigo	Hellbraun
2.1-Naphthathiophen-9'-[2'-brom-phenanthren]-indigo	Bläulichviolett
2.3-Naphthathiophen-9'-[2'-brom-phenanthren]-indigo	Hellblau

In der Indol- und Acenaphthen-Reihe indessen wurde für die 6.7-Stellung eine geringfügig stärkere farbvertiefende Wirkung festgestellt, als für die 4.5-Stellung²⁾; wie aber im anschließenden VII. Teil der zur Zeit in den Berichten veröffentlichten Reihe gezeigt wird, ist wieder die 5.6-Stellung am aktivsten im Hervorrufen eines bathochromen Effektes. Daher nehmen wir nach der Untersuchung dieser thioindigoiden Farbstoffe an, daß die Vertiefung der Farbe bei den isomeren Farbstoffen dieser Klasse abhängig ist von der Stelle, an welcher ein neuer symmetrischer Ring an den Thionaphthen-Kern angegliedert wird, und daß die farbvertiefende Wirkung am größten ist, wenn der neue symmetrische Ring so an den Thionaphthen-Ring angegliedert wird, daß er gleich weit von beiden Chromophoren des Indigos, dem CO und dem auxochromen S oder mit anderen Worten von der Gruppierung $\begin{array}{c} -CO \\ -S \end{array} > C$: entfernt ist; hierdurch stellt er ein Gleichgewicht des Moleküls mit dem Chromophor und dem Auxochrom her und vermehrt zu gleicher Zeit sein Gewicht. Wenn aber der neu angelagerte Ring nach rechts oder links verschoben ist, kommt er entweder näher an den Chromophor oder an das Auxochrom heran, und wegen des nun fehlenden Gleichgewichtes des neuen Ringes mit dem Chromophor und dem Auxochrom übt er eine ungünstige Wirkung auf die Farbvertiefung aus. Außer auf die zahlreichen, von mir untersuchten Verbindungen ist diese Regel auch auf die isomeren Bis-thioindigos gut anwendbar, bei denen die 2.3-Verbindungen immer die tiefste Färbung zeigen.

Von den in dieser Arbeit beschriebenen Verbindungen zeigen einige beim Verreiben in einem Mörser kupferigen Glanz wie der gewöhnliche Indigo,

²⁾ s. III. u. V. Teil, B. 66, 1230 [1933], 67, 9 [1934].

und die meisten von ihnen lösen sich in konz. Schwefelsäure mit grasgrüner Farbe. In der alkalischen Hydrosulfit-Küpe lösen sie sich durchgängig mit gelber Farbe; die ursprünglichen Farbstoffe werden aus dieser Küpe durch Oxydation wieder ausgefällt. Obwohl die Farbstoffe an sich sehr dunkel sind, so erscheinen die Ausfärbungen auf Baumwolle doch hell, und es fehlt ihnen an Glanz. Dies ist für die Farbstoffe der Phenanthren-Reihe charakteristisch. In dieser Klasse von Phenanthren-Farbstoffen scheint die Einführung von Brom in den Phenanthren-Teil des Moleküls keine stark vertiefende Wirkung auf die Farbe der ursprünglichen Substanz zu haben; sind jedoch Nitro-, Amino- oder Oxygruppen im Phenanthren-Teil des Moleküls vorhanden, so wird die Farbe des ursprünglichen Farbstoffs viel dunkler. Die Brom-Derivate sind im allgemeinen wenig löslich in der Hydrosulfit-Küpe.

Die Kondensation wurde meistens durch Salzsäure in der essigsauren Lösung der Komponenten erreicht, und da 2.3-Naphthoxythiophen sich sehr leicht oxydiert, so wurde zur Darstellung dieser Verbindungen die von Pummerer und Luther modifizierte Methode³⁾ angewandt.

Die für diese Untersuchung erforderliche 2-Amino-3-naphthoesäure wurde nach dem Engl. Patent 330941 vom 20. März 1929 hergestellt; da aber die Methode in ihren Einzelheiten nicht sicher festgestellt werden konnte, so wurde auf eine geeignete Weise nach der im experimentellen Teil angegebenen Methode gearbeitet. Die Original-Methode⁴⁾, die außerdem noch geringe Ausbeuten liefert, erfordert eine langwierige Operation, während der jetzt angewandte Prozeß keine kostspielige Anordnung erfordert und in kurzer Zeit ein sehr reines Produkt in guter Ausbeute liefert. Die geringe Menge nicht in Reaktion getretener Oxy-naphthoesäure kann auch sehr leicht wie beschrieben zurückgewonnen werden, so daß nur wenig Material verloren geht.

Beschreibung der Versuche.

2-Amino-3-naphthoesäure.

5 g 2-Oxy-3-naphthoesäure, 5 g Zinkoxyd und 10 g Ammoniumchlorid wurden in einem Mörser innig miteinander vermischt und das Gemisch in einem weiten Reagenrohr im Ölbad 3–4 Stdn. auf 210–220° erhitzt. Beim Ansteigen der Temperatur ging die Masse in einen teigigen Zustand über, und bei etwa 215° entstand eine halbflüssige, gelbe Masse, die bei fortschreitender Reaktion allmählich erstarrte. Zu Anfang und in halbflüssigem Zustand wurde die Masse ständig durchgerührt und bis zum Festwerden gut gemischt. Nach beendeter Reaktion wurde abgekühlt, mit Wasser und etwas starker Salzsäure behandelt, kurze Zeit zum Sieden erhitzt und noch heiß filtriert, um das Reaktionsprodukt von der unlöslichen unveränderten Oxy-naphthoesäure zu befreien. Beim Erkalten schied sich aus dem Filtrat allmählich das unreine Hydrochlorid der 2-Amino-3-naphthoesäure als bräunlich-weiße Masse ab. Zur vollständigen Abtrennung des Hydrochlorids wurde die Lösung mit Kochsalz gesättigt; dann wurde wieder filtriert, mit gesättigter Kochsalz-Lösung ausgewaschen, der Rückstand in heißer 10-proz. Natriumcarbonat-Lösung aufgenommen und von Spuren brauner, unlöslicher Stoffe abfiltriert. Nach dem Erkalten wurde das Filtrat

³⁾ B. 64, 831 [1931].

⁴⁾ B. 28, 3096 [1895].

mit Salzsäure schwach angesäuert, wobei die Amino-naphthoesäure in sehr reiner Form als schwefelgelbe, lange Nadeln vom Schmp. 214–215° ausfiel. Die Ausbeute betrug 3.2 g, die etwa 65% d. Th. entsprechen. Die zurückgebliebene unveränderte Oxy-naphthoesäure wurde in Soda gelöst, filtriert und mit Salzsäure angesäuert, worauf die Oxy-säure rein und vom Schmp. 216° erhalten wurde. Ausbeute 1 g.

2.3-Naphthathiophen-9'-phenanthren-indigo.

Lösungen von Phenanthrenchinon (1.04 g) in 25 ccm heißer Essigsäure und von 2.3-Naphthoxythiophen (1 g) in 15 ccm desselben Lösungsmittels wurden unter Durchleiten von Kohlendioxyd von Luft befreit und miteinander vermischt; das Gemisch wurde sorgfältig umgerührt und mit 1 ccm konz. Salzsäure ($d = 1.19$) behandelt. Bei 10 Min. langem Kochen schied sich eine bläulich-violette Masse aus, die heiß abfiltriert und mit Essigsäure und heißem Wasser ausgewaschen wurde. Sie krystallisierte aus Pyridin als indigoblaue Masse und schmolz oberhalb 290°. Unlöslich in Alkohol, wenig löslich in Essigsäure, leicht löslich in heißem Nitro-benzol, Pyridin und Xylol mit schön violetter Farbe. Wenn die Verbindung in einem Mörser verrieben wird, zeigt sie ebenso wie Indigo kupfernen Glanz. Sie löst sich in konz. Schwefelsäure mit grasgrüner, in alkalischer Hydrosulfit-Küpe mit gelber Farbe und färbt Baumwolle daraus in hell violettblauen Tönen an.

$C_{26}H_{14}O_2S$. Ber. C 80, H 3.59. Gef. C 79.78, H 3.74.

2.3-Naphthathiophen-9'-[4'-nitro-phenanthren]-indigo: Wurde wie oben beschrieben aus 0.63 g 4-Nitro-phenanthrenchinon und 0.5 g 2.3-Naphthoxythiophen in essigsaurer Lösung durch Spuren von Salzsäure gebildet. Der Farbstoff schied sich in Form bläulich-violetter Nadeln ab, die nach dem Auswaschen mit Essigsäure und Wasser aus Pyridin in dicken, violetten Nadeln krystallisierten, die bei 285° sinterten, aber erst oberhalb 295° schmolzen. Der Farbstoff löst sich in konz. Schwefelsäure mit grasgrüner Farbe und färbt Baumwolle aus gelber Hydrosulfit-Küpe in hellblauen Tönen an.

$C_{26}H_{13}O_4NS$. Ber. C 71.72, H 2.98. Gef. C 71.55, H 3.01.

2.3-Naphthathiophen-9'-[2'-nitro-phenanthren]-indigo: Wurde aus 1.26 g 2-Nitro-phenanthrenchinon und 1 g 2.3-Naphthoxythiophen nach der schon beschriebenen Methode gewonnen. Aus Nitro-benzol wird der Farbstoff in kleinen, dunkelblauen Nadeln erhalten, die oberhalb 300° schmelzen. Er ist wenig löslich in kaltem Nitro-benzol, löst sich aber leicht in heißem Nitro-benzol mit violettblauer Farbe. Mit konz. Schwefelsäure gibt er grasgrüne Lösungen und färbt Baumwolle aus gelber Hydrosulfit-Küpe in grünlich-schwarzen Tönen an.

Gef. C 71.64, H 3.13.

2.3-Naphthathiophen-9'-[4',5'-dinitro-phenanthren]-indigo: Aus 0.75 g 4,5-Dinitro-phenanthrenchinon und 0.5 g 2.3-Naphthoxythiophen dargestellt. Aus Nitro-benzol krystallisiert der Farbstoff in kleinen, dunkelblauen Nadeln, die bei 255° schmelzen. Er löst sich in konz. Schwefelsäure mit grünlich-brauer Farbe und färbt Baumwolle aus gelber Hydrosulfit-Küpe in grünlich-blauen Tönen an.

$C_{26}H_{12}O_6N_2S$. Ber. N 5.83. Gef. N 5.77.

2.3-Naphthathiophen-9'-[2'.7'-dinitro-phenanthren]-indigo: Wird aus 0.75 g 2.7-Dinitro-phenanthrenchinon und 0.5 g 2.3-Naphthoxythiophen in 150 ccm Essigsäure + 5 ccm konz. Salzsäure als schwarzes Pulver erhalten, das sich beim Umlösen aus Nitro-benzol in grünlich-schwarze Nadeln vom Schmp. oberhalb 300° verwandelt. Er löst sich in konz. Schwefelsäure mit dunkelbrauner Farbe und färbt Baumwolle aus bräunlichroter Hydrosulfit-Küpe dunkelblau.

Gef. N 5.81.

2.3-Naphthathiophen-9'-[2'-brom-phenanthren]-indigo: Wurde aus 2-Brom-phenanthrenchinon und 2.3-Naphthoxythiophen als dunkelviolette, krystalline Masse erhalten, die aus Pyridin als dunkelblaues Pulver auskrystallisierte, das oberhalb 295° schmolz. Löst sich in konz. Schwefelsäure mit grasgrüner Farbe und färbt Baumwolle aus dunkelgelber Hydrosulfit-Küpe in hellblauen Tönen.

$C_{26}H_{13}O_2BrS$. Ber. Br 17.05. Gef. Br 16.87.

2.3-Naphthathiophen-9'-[dibrom-phenanthren]-indigo: Aus Dibrom-phenanthrenchinon⁵⁾ und 2.3-Naphthoxythiophen. Der Farbstoff krystallisiert aus Nitro-benzol in dünnen, indigoblaunen Nadeln, die oberhalb 295° schmolzen. Er ist unlöslich in Alkohol, ziemlich leicht löslich in heißem Nitro-benzol mit blauer Farbe und scheidet sich beim Erkalten daraus wieder ab. In konz. Schwefelsäure löst er sich mit grasgrüner Farbe und färbt Baumwolle aus grünlich-gelber Hydrosulfit-Küpe in blauen Tönen an.

$C_{26}H_{12}O_2Br_2S$. Ber. Br 29.19. Gef. Br 29.05.

2.3-Naphthathiophen-9'-[dibrom-nitro-phenanthren]-indigo: Wurde aus 1 g Dibrom-nitro-phenanthrenchinon und 0.5 g 2.3-Naphthoxythiophen erhalten. Aus Nitro-benzol krystallisierte der Farbstoff in dunkelblauen, kleinen Nadeln, die oberhalb 295° schmelzen. Er löst sich in konz. Schwefelsäure mit grünlich-brauner Farbe und färbt Baumwolle aus gelber Hydrosulfit-Küpe in blauen Tönen.

$C_{26}H_{11}O_4NBr_2S$. Ber. Br 26.98. Gef. Br 26.79.

2.3-Naphthathiophen-9'-[brom-dinitro-phenanthren]-indigo: Wurde aus Brom-dinitro-phenanthrenchinon und 2.3-Naphthoxythiophen als schwarze Masse erhalten. Aus Pyridin schied sich der Farbstoff als bläulich-schwarze, krystalline Masse ab, die oberhalb 300° schmolz. Er löst sich in konz. Schwefelsäure mit schokoladenbrauner Farbe.

$C_{26}H_{11}O_6N_2BrS$. Ber. Br 14.31. Gef. Br 14.23.

2.3-Naphthathiophen-9'-[2'-amino-phenanthren]-indigo: Zur Darstellung dieser Verbindung wurden Lösungen von 2-Amino-phenanthrenchinon (0.56 g) in 80 ccm Alkohol und 2.3-Naphthoxythiophen (0.5 g) in 10 ccm Alkohol unter Durchleiten von Kohlendioxyd von Luft befreit und zusammengemischt, sorgfältig geschüttelt, das Gemisch mit 2 g fein gepulvertem wasserfreiem Natriumcarbonat behandelt und 1 Stde. unter weiterem Durchleiten von Kohlendioxyd zum Sieden erhitzt. Dabei scheiden sich allmählich bläulichgrüne Nadeln aus. Sie werden heiß filtriert, mit Alkohol und heißem Wasser ausgewaschen, der Rückstand eine Zeit

⁵⁾ Dtsch. Reichs-Pat. 222 206.

lang mit verd. Alkohol digeriert und filtriert. Aus Nitro-benzol krystallisiert der Farbstoff dann in bläulich-grünen, langen Nadeln, die oberhalb 300° schmelzen. Er löst sich in heißem Nitro-benzol mit blauvioletter Fluoreszenz, in konz. Schwefelsäure mit roter Farbe und färbt Baumwolle aus violetter Hydrosulfit-Küpe in dunkelblauen Tönen.

$C_{26}H_{15}O_2NS$. Ber. C 77.03, H 3.70. Gef. C 76.91, H 3.87.

2.3-Naphthathiophen-9'-[4'-amino-phenanthren]-indigo: Wurde genau wie die vorhergehende Verbindung aus 4-Amino-phenanthrenchinon und 2.3-Naphthoxythionaphthen dargestellt und aus Nitrobenzol in dünnen, bläulich-grünen Nadeln erhalten, die oberhalb 300° schmolzen. Der Farbstoff besitzt ähnliche Eigenschaften wie die vorhergehende Verbindung und färbt Baumwolle aus violetter Hydrosulfit-Küpe dunkelblau.

Gef. C 76.89, H 3.85.

2.3-Naphthathiophen-9'-[2'-oxy-phenanthren]-indigo: Aus 2-Oxy-phenanthrenchinon und 2.3-Naphthoxythiophen in essigsaurer Lösung (+ Salzsäure). Der schwarze Niederschlag, der nach dem Auswaschen mit Essigsäure und Wasser ausfiel, wurde durch Auflösen in Pyridin, Filtrieren und Wiederausfällen mit Salzsäure gereinigt. Der Farbstoff ist eine bräunlich-schwarze, krystalline Masse, die oberhalb 295° schmilzt. Er löst sich in konz. Schwefelsäure mit dunkelbrauner Farbe und färbt Baumwolle aus der Hydrosulfit-Küpe in schmutziggrünen Tönen.

$C_{26}H_{14}O_3S$. Ber. C 76.84, H 3.44. Gef. C 76.77, H 3.53.

2.3-Naphthathiophen-9'-[4'-oxy-phenanthren]-indigo: Wurde aus 4-Oxy-phenanthrenchinon und 2.3-Naphthoxythiophen in ähnlicher Weise wie die vorhergehende Verbindung hergestellt und wie oben beschrieben gereinigt. Der Farbstoff bildet eine grünlich-schwarze, krystalline Masse, die nicht unter 300° schmilzt. Er löst sich in konz. Schwefelsäure mit dunkelbrauner Farbe und färbt Baumwolle aus schokoladenbrauner Hydrosulfit-Küpe in dunkelgrünen Tönen.

Gef. C 76.71, H 3.51.

256. Paresh Chandra Dutta: Untersuchungen über indigoide Farbstoffe (VII. Teil).

[Aus d. Laborat. d. G. B. B. College, Muzaffarpur, Bihar u. Orissa, Indien.]

(Eingegangen am 9. April 1934.)

Die vorliegende Mitteilung ist eine Fortsetzung der im III.¹⁾ und V. Teil²⁾ dieser Reihe niedergelegten Arbeiten, bei welchen es sich darum handelt, systematisch die Beziehung zwischen Farbe und chemischer Konstitution der isomeren indigoideen Farbstoffe zu untersuchen; die vorliegende Mitteilung beschäftigt sich mit den Farbstoffen, die durch Kondensation von 2.3-Naphthoxythiophen mit Isatin und einigen seiner Derivate, Acenaphthenchinon, 5-Nitro-acenaphthenchinon, 5.6-Dinitro-acenaphthenchinon, Aceanthrachinon, Glyoxal, α -Naphthathiofuran-1.2-dion und β -Naphthathiofuran-1.2-

¹⁾ B. 66, 1230 [1933].

²⁾ B. 67, 9 [1934].