

12. Zur Kenntnis des Naphthazarins

von Hans Eduard Fierz-David und Walter Stockar.

(14. XI. 42.)

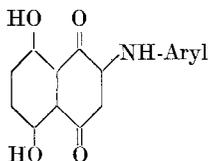
Das Naphthazarin, 5,8-Dioxy-1,4-naphthochinon, war bekanntlich längere Zeit der wichtigste Chrombeizenfarbstoff für Wolle. Es ist heute von den billigeren und teilweise auch echteren nachchromierbaren *o,o'*-Dioxyazofarbstoffen und anderen Produkten vollständig verdrängt worden. Obschon das Produkt heute kein technisches Interesse mehr besitzt, haben wir uns mit dessen Darstellung beschäftigt und auch die Kondensationsprodukte des Naphthazarins mit aromatischen Aminen genauer studiert. Es gibt bis heute kein beschriebenes Verfahren, nach dem dieses interessante Produkt in guter Ausbeute zugänglich ist, und über die Kondensationsprodukte aromatischer Amine war sehr wenig bekannt. Wir haben die zugänglichen Vorschriften zur Herstellung von Naphthazarin studiert und von diesen diejenigen ausgewählt, die uns am besten durchführbar erschienen. Da der Reaktionsmechanismus der Naphthazarinbildung weitgehend aufgeklärt ist, beschäftigten wir uns nicht weiter mit diesem Punkt. Näheres findet man in der Dissertation des einen von uns¹⁾. Folgendes ist das Ergebnis unserer Untersuchung:

Es gelingt, aus dem 1,5-Dinitronaphthalin mit rauchender Schwefelsäure (Schwefelsesquioxid) unter günstigen Bedingungen bis zu 60 % der Theorie an reinem Naphthazarin zu gewinnen (siehe Versuchsteil). Dagegen bildet sich unter den obigen Bedingungen keine Spur von Naphthazarin aus 1,8-Dinitronaphthalin. Man kann aber aus 1,8-Dinitronaphthalin durch Änderung der Versuchsbedingungen (wie Zusatz von Anilin) Naphthazarin, wenn auch in sehr schlechter Ausbeute, erhalten. Wenn man aber das 1,5-Dinitronaphthalin unter den gleichen Bedingungen in Naphthazarin überführen will, sind die Ausbeuten unbefriedigend. Es geht daraus hervor, dass zur Herstellung von Naphthazarin sich nur das 1,5-Dinitronaphthalin eignet. Da nun aber, wie schon *Friedländer*²⁾ gezeigt hat, bei der Dinitrierung von Naphthalin rund 60 % 1,8-Dinitronaphthalin entsteht neben 30 % 1,5-Isomerem, so ist die Ausbeute an reinem Naphthazarin, ausgehend von Naphthalin, nur etwa 18 % der theoretisch möglichen Menge. Aus diesem Grunde ist es ausgeschlossen, dass das Naphthazarin gegen die echten Chromazofarbstoffe konkurrieren kann.

¹⁾ *Walter Stockar*, Diss. E.T.H. 1942.

²⁾ B. **32**, 3531 (1899).

Die Kondensation des Naphthazarins mit aromatischen Aminen ist wohl im D.R.P. 101525 der *Badischen Anilin- und Sodafabrik*¹⁾ erwähnt. Welcher Art diese Kondensationsprodukte aber sind, ist nirgends näher beschrieben. Wenn man nach den Angaben der Patentschriften verfährt, so erhält man keine wohldefinierten Produkte. Wir haben gefunden, dass sich das Naphthazarin, wenn man es in einem Überschuss von Anilin, seinen Homologen oder seiner Substitutionsprodukte auflöst, mit grosser Leichtigkeit zu Arylaminoprodukten kondensiert. Meistens schon bei gewöhnlicher Temperatur tritt eine Molekel des Amins in das Naphthazarin ein. Es entstehen dabei Monosubstitutionsprodukte von der allgemeinen Formel



Die Kondensation verläuft analog der Kondensation von Chinonen und Aminen. Die obige Formel wird gestützt durch die Tatsache, dass die Arylaminoderivate nicht diazotierbar sind. Durch blosses Verdünnen mit Alkohol werden diese Kondensationsprodukte aus dem Reaktionsgemisch in prachtvoll krystalliner Form erhalten. Es gelingt auch, bei langem Erhitzen von Naphthazarin in überschüssigem Amin, zwei Molekeln von diesem in das Naphthazarin einzuführen. Die erhaltenen Produkte sind aber schwer löslich und bieten kein Interesse. Durch Sulfuration des Arylaminoproduktes erhält man rote saure Farbstoffe, die auf mit Chromoxyd gebeizter Wolle sehr schöne Blauschwarz und Schwarz ergeben. Die Echtheiten dieser Färbungen sind gut, werden aber z. B. von Eriochromschwarz T (*Geigy*) noch übertroffen. Dagegen sind diese Produkte sehr farbkraftig.

Versuchsteil.

1. Darstellung von Naphthazarin.

a) Aus 1,5-Dinitronaphthalin, modifizierte Methode nach D.R.P. 71386²⁾.

20 g 1,5-Dinitronaphthalin werden unter Rühren in 400 g Monohydrat eingetragen. Unter Kühlung, sodass die Temperatur keinesfalls 40° übersteigt, wird eine Lösung von 7 g Schwefel in 120 g 66-proz. Oleum zugegeben. Die Kältemischung wird hierauf entfernt und bei Zimmertemperatur weitergerührt, bis sich eine Probe in Wasser vollständig und blau löst, was nach einer halben Stunde der Fall ist. Das braune Reaktionsgemisch wird nun unter starkem Rühren zu 500 g Eis zugetropft, wobei man eine blaue Lösung erhält,

¹⁾ Frdl. 5, 325 (1897).

²⁾ Bayer, Frdl. 3, 271 (1890).

die das Amino-oxynaphthochinon-imin (Naphthazarinzwischenprodukt) gelöst enthält. Die Lösung wird von eventuellem unverändertem Dinitronaphthalin, sowie vom Schwefel und von Verunreinigungen vom Oleum und Monohydrat herrührend, abfiltriert und zum Kochen erhitzt. Infolge der Bildung von Naphthazarin schlägt die Farbe der Lösung nach Rotviolett um. Beim Abkühlen scheidet sich das Naphthazarin ab; es wird abfiltriert, neutral gewaschen und im Vakuumexsikkator über Schwefelsäure getrocknet. Da man leicht erkennen kann, dass es sich nicht um chemisch reines Naphthazarin handelt, wird das im Rohprodukt enthaltene Naphthazarin heraussublimiert. Dies geschieht am besten in zwei ineinandergestellten Saugröhren im Vakuum, bei einer Ölbadtemperatur von 170—180°. Es ist dabei von Vorteil, wenn die innere der beiden Saugröhren angeätzt wird, da sonst bei der kleinsten Berührung das Sublimat in das zu sublimierende Produkt zurückfällt¹⁾.

So werden 10,3 g sublimiertes Naphthazarin erhalten, was einer Ausbeute von 59% entspricht.

Setzt man also die Menge des Schwefels gegenüber der im Patent angegebenen Menge (dort werden für die gleiche Menge Dinitro-naphthalin 10 g Schwefel und 100 g 40-proz. Oleum angegeben) herab, die des Oleums herauf, so steigt die Ausbeute um ein Beträchtliches. Verfährt man nämlich genau nach der Vorschrift des Patentes, so wird nur eine Ausbeute von 38% erhalten.

b) Aus 1,5-Dinitronaphthalin unter Zusatz von Borsäure.

Da bei der Darstellung von Anthracenblau SRW aus 1,5- und 1,8-Dinitro-anthrachinon mit Schwefelsesquioxid dem Reaktionsgemisch noch Borsäure zugesetzt wird, wurde auch bei der Naphthazarindarstellung ein Versuch mit Borsäurezusatz unternommen. Es wurden verwendet 20 g 1,5-Dinitronaphthalin in 400 g Monohydrat. Dieses Gemisch wurde mit 12 g Borsäure und dann mit der Lösung von 7 g Schwefel in 120 g 66-proz. Oleum versetzt. Reaktionsdauer und Aufarbeitung waren die gleichen wie unter a) beschrieben.

Ausbeute 10,1 g sublimiertes Naphthazarin = 58%.

Der Zusatz von Borsäure hat also keinen Einfluss auf die Ausbeute bei der Naphthazarindarstellung.

c) Aus 1,8-Dinitronaphthalin nach D.R.P. 76 922 der Bad. Anilin- und Sodafabrik²⁾.

Zur Reduktion werden aromatische Amine verwendet.

In 200 g konz. Schwefelsäure von 66° Bé wird unter Rühren ein Gemisch von 10 g 1,8-Dinitronaphthalin und 10 g Anilin eingetragen.

¹⁾ Das Naphthazarin kann auch aus dem isolierten Reaktionsprodukt durch Extraktion mit Benzol chemisch rein erhalten werden. Es stellt schöne, metallglänzende Nadeln von den bekannten Eigenschaften dar. ²⁾ Frdl. 4, 344 (1899).

Nachdem alles portionenweise zugegeben ist, wird das Gemisch auf 125—130° erwärmt und diese Temperatur während 10 Stunden beibehalten. Nach diesem Zeitpunkt hat die Schmelze eine violette Farbe angenommen und eine Probe derselben löst sich mehr oder weniger in Wasser. Nach dem Abkühlen wird das Reaktionsgemisch in 1 Liter Eiswasser gegossen und die entstehende violette Lösung filtriert. Das Filtrat wird zum Kochen erhitzt, worauf sich beim Abkühlen stark verunreinigtes Naphthazarin abscheidet. Es wird nun abfiltriert, neutral gewaschen und der Niederschlag im Vakuumexsikkator über Schwefelsäure getrocknet.

Bei diesem Versuch wurde aus 1,45 g Rohprodukt 0,92 g sublimiertes Naphthazarin erhalten, was einer Ausbeute von 11,5% entspricht.

Es wurde auch versucht, aus 1,5-Dinitronaphthalin durch Reduktion mit Anilin Naphthazarin herzustellen. Es wurden dabei genau die oben beschriebenen Bedingungen eingehalten. Die erreichte Ausbeute betrug aber nur 22%, sodass es also nicht ratsam ist, aus dem rohen Dinitrierungsgemisch (enthaltend 1,5- und 1,8-Dinitronaphthalin) nach dieser Methode Naphthazarin herzustellen.

2. Kondensation des Naphthazarins mit aromatischen Aminien.

a) Mit Anilin.

Alle Amine wurden vor Gebrauch destilliert.

1 g Naphthazarin wird fein pulverisiert und unter gutem Rühren im Verlaufe einer Stunde in 20 cm³ Anilin eingetragen. Es wird noch 6 Stunden weitergerührt und dann 50 cm³ Äthylalkohol zugetropft. Das nach dem Abfiltrieren erhaltene Produkt wird mit Alkohol und Äther gewaschen und dann getrocknet.

Erhalten 1,1 g.

Durch Umkrystallisation aus Alkohol gelang es, das Produkt, das schon vorher sich unter dem Mikroskop als deutlich krystallin erwies, in Form kleiner violettglänzender Schwertchen oder Säbelchen zu erhalten; aus Chlorbenzol war es mehr stengelig. Der Körper löste sich in konz. Schwefelsäure violett, wobei die Farbe nach längerem Stehen infolge Sulfuration in Rotviolett überging. Mit Borschwefelsäure erfolgte ein Farbumschlag über Violettblau nach Grünblau (vermutlich Borsäure-esterbildung). Zur Analyse wurde aus Chlorbenzol umkrystallisiert und im Hochvakuum bei 30° 12 Stunden getrocknet.

Ausbeute an reinem Produkt: 0,9 g = 60,8%

21,33 mg Subst. gaben 53,34 mg CO₂ und 7,16 mg H₂O¹⁾

20,93 mg Subst. gaben 0,94 cm³ N₂ (19°, 728 mm)

C₁₆H₁₁O₄N Ber. C 68,32 H 3,94 N 4,98%
Gef. „ 68,40 „ 3,76 „ 5,03%

¹⁾ Die Analysen wurden in unserem Mikrolaboratorium unter Frh. Dr. E. Pfanner ausgeführt.

b) Mit o-Anisidin.

1 g Naphthazarin wird in 20 cm³ o-Anisidin eingetragen. Aufarbeitung wie oben.

Aus Alkohol umkrystallisiert, feine, dunkle Nadelchen. In konz Schwefelsäure blau.

Erhalten 0,85 g = 51,9 %.

29,79 mg Subst. gaben 1,23 cm³ N₂ (16°, 716 mm)

C₁₇H₁₃O₃N Ber. N 4,50 Gef. N 4,59%

c) Mit o-Toluidin.

1 g Naphthazarin wird in 20 cm³ o-Toluidin eingetragen, wobei das Amin auf 50—60° erwärmt werden muss, damit Reaktion eintritt. Aufarbeitung wie unter a). Aus Alkohol umkrystallisiert rotbraune Nadeln, in konz. Schwefelsäure violett.

Erhalten 1 g = 64,6 %.

27,32 mg Subst. gaben 1,18 cm³ N₂ (20°, 717 mm)

C₁₇H₁₃O₄N Ber. N 4,74 Gef. N 4,75%

d) Mit m-Toluidin.

5 g Naphthazarin werden bei Zimmertemperatur in 40 g m-Toluidin eingetragen. Nach 9 Stunden verdünnt man mit 50 cm³ 25-proz Essigsäure. Das Rohprodukt fällt krystallin aus. Durch Umkrystallisieren aus Methanol werden rotglänzende Nadeln erhalten; in konz Schwefelsäure blaviolett.

Erhalten 1,8 g = 23,2 %.

20,41 mg Subst. gaben 0,90 cm³ N₂ (16°, 716 mm)

C₁₇H₁₃O₄N Ber. N 4,74 Gef. N 4,91%

e) Mit p-Xylidin.

5 g Naphthazarin werden in 40 g p-Xylidin eingerührt unter Erwärmen auf 110° während 8 Stunden. Nach dem Abkühlen werden 50 cm³ Alkohol zugesetzt und filtriert. Der Rückstand stellt, aus Alkohol umkrystallisiert, dunkle Nadeln dar, die sich in konz Schwefelsäure violett lösen.

Erhalten 2,9 g = 35,8 %.

28,56 mg Subst. gaben 1,19 cm³ N₂ (16°, 722 mm)

C₁₈H₁₅O₄N Ber. N 4,53 Gef. N 4,68%

f) Mit m-Xylidin.

Kondensation und Aufarbeitung wie unter d). Durch Umkrystallisieren aus Alkohol grüne, glänzende Nadeln, die sich in konz. Schwefelsäure violettblau lösen.

Erhalten 3,3 g = 40,7 %.

19,59 mg Subst. gaben 0,81 cm³ N₂ (16°, 731 mm)

C₁₈H₁₅O₄N Ber. N 4,53 Gef. N 4,70%

g) Mit o-Chloranilin.

Bei 125° werden 5 g Naphthazarin in 40 g Amin eingetragen. Nach achtstündigem Rühren bei derselben Temperatur wird 50 cm³ Alkohol zugesetzt und dann abfiltriert. Aus Chlorbenzol umkrystallisiert ergeben sich rotgoldigglänzende Blättchen, die sich in konz. Schwefelsäure blauviolett lösen.

Erhalten 2,2 g = 26,5 %.

23,98 mg Subst. gaben 0,94 cm³ N₂ (17°, 727 mm)

C₁₆H₁₀O₄NCl Ber. N 4,44 Gef. N 4,41 %

h) Mit m-Chloranilin.

Kondensation unter denselben Bedingungen wie unter g beschrieben. Statt nach 8 Stunden mit Alkohol zu verdünnen, werden 50 cm³ 25-proz. Essigsäure zugesetzt. Aus Chlorbenzol kleine, rote Ästchen, in konz. Schwefelsäure violett.

Erhalten 3,6 g = 43,4 %.

27,00 mg Substanz gaben 1,11 cm³ N₂ (20°, 721 mm)

C₁₆H₁₀O₄NCl Ber. N 4,44 Gef. N 4,54 %

Analog lassen sich auch Phenetidine, die beiden Naphthylamine, sowie m- und p-Anisidin kondensieren. Bei der Abscheidung der Phenetidin-Derivate erhält man leicht gallertartige Produkte, weshalb bei der Aufarbeitung derselben Vorsicht am Platze ist.

Die Ausbeuten liessen sich wahrscheinlich noch steigern, wenn man für jede einzelne Kondensation das spezifische Lösungsmittel fände, worin das gebildete Kondensationsprodukt schwer löslich ist.

i) Sulfuration des Anilinkondensationsproduktes.

Zur Sulfurierung werden 2 g Anilinkondensationsprodukt in 25 g Monohydrat eingetragen und auf 60—70° erwärmt. Bereits nach einer Stunde sollte sich die Probe in Sodalösung rotviolett lösen; es wird jedoch zur Vervollständigung der Reaktion eine weitere Stunde bei derselben Temperatur weitergerührt. Nach dem Erkalten wird in 150 cm³ 10-proz. Kochsalzlösung gegossen und das ausgeschiedene Produkt abfiltriert. Dieses wird mit 10-proz. Kochsalzlösung gewaschen und darauf im Vakuumexsikkator getrocknet. Man erhält so 4,35 g noch durch Kochsalz verunreinigtes Produkt. Der Farbstoff wird nun mit heissem Wasser ausgezogen, wobei er sich dann beim Abkühlen wieder abscheidet.

Mit diesem Farbstoff wurden dann drei Färbungen ausgeführt:

a) Auf Wolle 1-proz. und nachchromiert mit Dichromat. Es ergab sich eine schöne, helle, marineblaue Färbung.

b) Auf Wolle 3-proz. und nachchromiert mit Kaliumdichromat. Es ergab sich ein schönes Blauschwarz.

c) Auf Wolle 6-proz. und nachchromiert mit Kaliumdichromat. Es entstand eine tiefschwarze Färbung.

Nach freundlicher Mitteilung der Firma *J. R. Geigy A.G.* in Basel, der wir eine Probe des Farbstoffes zur Untersuchung schickten, eignet sich derselbe nicht für schwarze, hingegen aber für marineblaue Färbungen. Die 2-proz. Färbung gibt, wie schon erwähnt, ein Marineblau. In der Walkechtheit und in den Effekten verhält es sich ungefähr gleich wie das Eriochromschwarz T supra; in der Pottingechtheit ist es dagegen schlechter. Die 6-proz. Färbung ist in der Walkechtheit gut, in der Pottingechtheit dagegen ungenügend.

3. Kondensation mit einer zweiten Molekel Anilin.

Es wurde der folgende Versuch unternommen:

1,2 g Anilinkondensationsprodukt werden in 6 g Anilin gebracht und auf 100° erwärmt. Bei dieser Temperatur wird ein Gemisch von 0,4 g Borsäure, 0,75 g Zinn(II)-chlorid und 4,0 g Kreide zugegeben, nach 5 Stunden bei 100—105° erneut 0,5 g Zinn(II)-chlorid. Nach dieser Zeit ist das Ganze so dick geworden, dass es sich fast nicht mehr rühren lässt; es wird deshalb nochmals 5 g Anilin zugesetzt. Nach weiteren 3 Stunden wird abgekühlt und mit 25 cm³ Alkohol versetzt. Der nach dem Filtrieren erhaltene Niederschlag wird mit Alkohol gewaschen und dann zweimal mit 100 cm³ 2-n. Salzsäure ausgekocht. Auch dieses Produkt lässt sich nach dem Trocknen nicht krystallisieren. 1 g davon wird deshalb in 300 cm³ Chlorbenzol gelöst und nach dem Filtrieren der heissen Lösung und Einengen auf 100 cm³ mit 50 cm³ Petroläther (Sdp. 70—80°) versetzt. Der erhaltene Niederschlag wird im Hochvakuum bei 100° getrocknet.

22,43 mg Subst. gaben 1,42 cm ³ N ₂ (19°, 729 mm)	
C ₂₂ H ₁₆ O ₄ N ₂ (Dianilinonaphthazarin)	Ber. N 7,52%
C ₂₂ H ₁₆ O ₃ N ₂ (Dianilinooxynaphthochinon)	Ber. „ 7,86%
	Gef. „ 7,10%

Organisch-technisches Laboratorium der Eidg. Techn.
Hochschule Zürich.

13. Zur Kenntnis der Nitrierung des Naphthalins

von Hans Eduard Fierz-David und Robert Sponagel¹⁾.

(14. XI. 42.)

Es ist bekannt, dass bei der Sulfuration des Naphthalins bei niedriger Temperatur neben der 1-Naphthalinsulfosäure immer die 2-Naphthalinsulfosäure gebildet wird²⁾. Demgegenüber ist die Frage,

¹⁾ Die vorliegende Mitteilung stellt einen Auszug aus der Promotionsarbeit von R. Sponagel (E.T.H. 1942) dar.

²⁾ Fierz und Weissenbach, *Helv.* **3**, 312 (1920).