

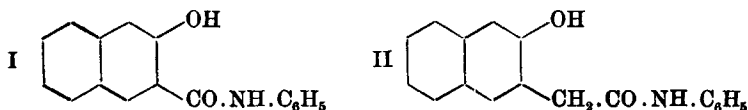
Mitteilung aus dem Hauptlaboratorium der I. G. Farbenindustrie A.-G.
Ludwigshafen a. Rh.

Untersuchungen über Zusammenhänge zwischen der Konstitution und der Substantivität baumwoll-affiner „Naphthole“

Von Hans Krzikalla und Bernd Elstert

(Eingegangen am 28. März 1935)

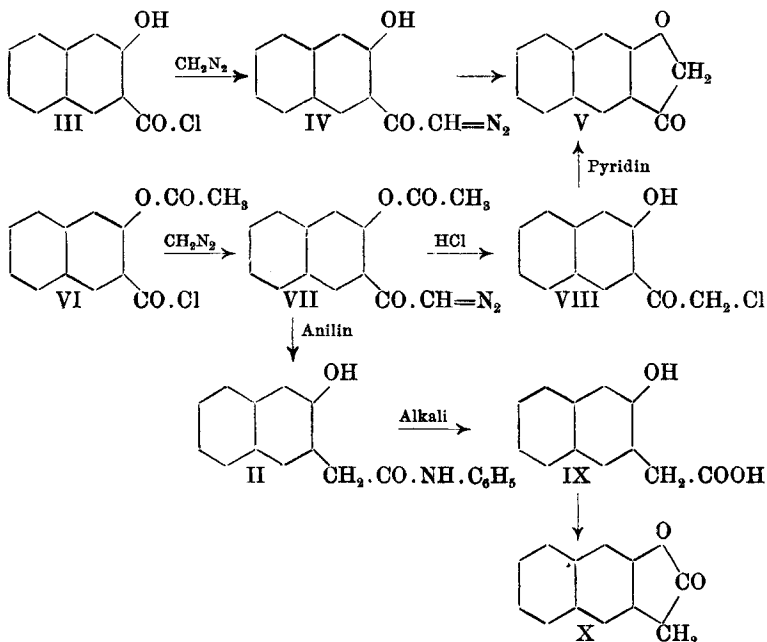
Unter den substantiven „Naphtholen“ für die Baumwollfärberei nach dem Entwicklungsverfahren ist das 2,3-Oxy-naphthoesäureanilid (Formel I), allgemein unter dem Namen „Naphthol AS“ bekannt, der älteste und am meisten verwendete Vertreter. Man erklärt die gegenüber dem β -Naphthol wesentlich gesteigerte Baumwollaffinität („Substantivität“) des Naphthols AS mit der Anwesenheit der Säureamidgruppe in letzterem; durch deren starke Assoziations- und Nebenvalenzkräfte werde die relativ feste Verbindung mit der Cellulosefaser bewirkt¹⁾. Auf den gleichen Prinzipien beruhe auch die große Baumwollaffinität der Acylamino-anthrachinone in der Klasse der Küpenfarbstoffe.



Im Verfolg solcher Untersuchungen über Zusammenhänge zwischen der Konstitution und der Baumwollaffinität von „Naphtholen“ interessierte es, ob das Homologe des Naphthols AS, das 2-Oxynaphthyl-3-essigsäure-anilid (Formel II), bei welchem die Säureamidgruppe vom Naphthalinkern durch ein CH_2 getrennt ist, in seiner Substantivität ebenfalls dem β -Naphthol wesentlich überlegen ist.

¹⁾ K. H. Meyer, *Melliands Textilber.* 9, 574 (1928).

Die Synthese des bisher unbekanntenen 2-Oxynaphthyl-3-acet-anilids wurde nach dem Verfahren von F. Arndt und B. Eistert¹⁾ versucht. Aus 2,3-Oxynaphthoesäure-chlorid (Formel III) wurde mit etwas mehr als 2 Mol. Diazomethan glatt, ohne daß die Oxygruppe merklich angegriffen wurde, das 2,3-Oxynaphthoyl-diazomethan (IV) erhalten. Beim Versuch, dieses durch Eintragen in siedendes Anilin in das gewünschte Anilid der homologen Säure umzulagern, wurden jedoch im wesentlichen harzige Zersetzungsprodukte erhalten, neben wenig Benzo-cumaranon-3 (V). Letzteres²⁾ entsteht aus dem Diazoketon IV in quantitativer Ausbeute beim Erwärmen in indifferenten Lösungsmitteln, rascher bei Zugabe von konz. Salzsäure. Die freie phenolische Hydroxylgruppe hat also bei dem obigen Versuch rascher als das Anilin auf die Diazoketongruppe eingewirkt. Um diesen unerwünschten Einfluß auszuschalten, wurden die Versuche nunmehr in der acetylierten Reihe durchgeführt.



¹⁾ Ber. 68, 208 (1935), vgl. P.A. A. 69062 IV a/12 o.

²⁾ Bekannt aus D.R.P. 469178.

Aus dem 2-Acetoxy-3-naphthoylchlorid (VI) und Diazomethan wurde das 2,3-Acetoxy-naphthoyl-diazomethan (VII) bereitet. Dieses erleidet mit konz. Salzsäure die für Diazoketone typische Umwandlung in ein Chlorketon; das zunächst gebildete acetylierte Chlorketon wird jedoch unter der Einwirkung überschüssiger Salzsäure rasch zum 2-Oxy-3-chloraceto-naphthalin (VIII) verseift, welches in saurem Medium beständig ist und erst durch Erwärmen mit Pyridin in das oben erwähnte Benzo-cumaranon-3 (V) übergeht. Damit ist zugleich erwiesen, daß die oben erwähnte Umwandlung des Oxy-diazoketons IV in das Cumaranonderivat auch bei Gegenwart von Salzsäure auf einer direkten Einwirkung des phenolischen Hydroxyls auf die Diazogruppe beruht.

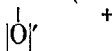
Das acetylierte Diazoketon (VII) gibt beim Eintragen in siedendes Anilin das gewünschte 2-Oxynaphthyl-3-acetanilid (II), wobei gleichzeitig die Acetylgruppe abgespalten wird. Seine Konstitution geht, abgesehen von den Resultaten der Analyse und der Molekulargewichts-Bestimmung, daraus hervor, daß es durch Kochen mit Alkalilauge ziemlich rasch zu Anilin und einer Oxy-carbonsäure verseifbar ist. Die so erhaltene, bisher ebenfalls nicht zugängliche 2-Oxy-naphthyl-3-essigsäure (IX) läßt sich durch Erhitzen mit wasserentziehenden Mitteln in ihr Lacton, das Benzo-cumaranon-2 (X), überführen, welches mit dem oben beschriebenen, aus dem Diazoketon (IV) direkt erhaltenen Benzo-cumaranon-3 (V) isomer ist.

Das „Homo-Naphthol AS“ (II) gibt mit diazotierten Basen durchweg gelbere Farbstoffe als das Naphthol AS; die Färbungen stehen hinter den entsprechenden Naphthol AS-Färbungen in ihren Echtheiten wesentlich zurück.

Für unsere eingangs gestellte Frage ergab sich das Resultat, daß das Dazwischentreten der CH_2 -Gruppe zwischen Naphthalinkern und Säureamidgruppe die Substantivität erheblich herabsetzt: Das Homo-Naphthol AS ist nicht viel substantiver als β -Naphthol.

Es liegt nahe, als Grund für diese Wirkung der CH_2 -Gruppe anzunehmen, daß sie die durch das ganze Molekül hindurch fortlaufende Kette konjugierter Doppelbindungen unterbricht, die sich beim Naphthol AS selbst infolge der Desmotropiemöglichkeit der CO-NH-Gruppe ausbilden

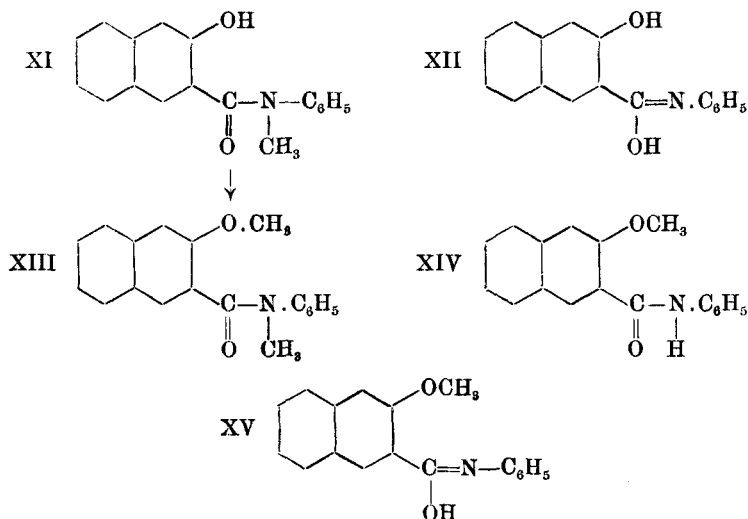
kann. Für das Auftreten von Substantivität genügt indes das konstitutionelle Merkmal, daß sich eine ununterbrochen fortlaufende Konjugationskette herausbilden kann, noch nicht, denn auch das N-Methylderivat des Naphthol AS, das 2,3-Oxy-naphthoesäure-methylanilid (XI), besitzt nur eine recht schwache Substantivität¹⁾, obwohl die CO—N(CH₃)-Gruppe in ähnlicher Weise zur Desmotropie [d. h. zur Bindungsverlagerung in Richtung auf einen Lactim—Betainzustand —C=N(CH₃)—] befähigt ist



wie die CO—NH-Gruppe¹⁾. Es ist daher wichtig, wie schon K. H. Meyer²⁾ betonte, daß die Carbonamidgruppe in freier Form vorliegt, und man wird, um den Unterschied gegenüber dem N-Methylderivat zu verstehen, zu der Ansicht geführt, daß die Carbonamidgruppe im Naphthol AS (und in analogen substantiven Verbindungen) nicht nur in der desmotropen Lactim-Betainform —C=NH—, sondern als richtiges Enol —C=N—



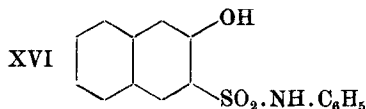
vorliegt, daß somit also dem Naphthol AS die Formel XII (statt I) zukommt.



¹⁾ F. Arndt u. H. Scholz, Ann. Chem. 510, 64 (1934).

²⁾ Vgl. Ann. 1, S. 50.

Es wurde versucht, diese Ansicht nach einer Methode zu beweisen, wie sie H. Biltz und F. Max¹⁾ bei der Frage nach dem Sitz der aciden Wasserstoffatome in der Harnsäure verwandten, nämlich durch Umsetzung mit Diazomethan. Das Naphthol AS liefert jedoch mit Diazomethan selbst bei Gegenwart von etwas Wasser²⁾ (oder Methanol) lediglich das 2-Methoxy-3-naphthoesäure-anilid XIV bzw. XV; das H-Atom der Carbonamidgruppe ist also nicht acid genug, um mit Diazomethan zu reagieren. Für die Annahme verschiedener Konstitution des Naphthol AS und seines N-Methylderivats (XI) spricht jedoch auch die ganz verschiedene Löslichkeit der beiden Körper: Während Naphthol AS in den meisten Lösungsmitteln schwer löslich ist, löst sich das N-Methylderivat in Alkohol, Benzol usw. ziemlich leicht. Diese Verhältnisse wiederholen sich in der am 2-ständigen Hydroxyl methylierten Reihe: Das 2-Methoxy-3-naphthoesäure-anilid ist wenig löslich, während das N-Methylderivat XIII, welches aus dem 2,3-Oxynaphthoesäuremethyl-anilid mit Diazomethan oder Dimethylsulfat erhältlich ist, in den meisten Solventien spielend löslich ist.



Eine Stütze erfährt die hier vertretene Ansicht noch in der Tatsache, daß das 2-Naphthol-3-sulfanilid³⁾ XVI trotz seiner von seinen Entdeckern betonten „engen Analogie zum Naphthol AS“ keine Substantivität besitzt. Die Sulfonamidgruppe ist zwar acid, und die üblichen Formeln lassen auch hier die Ausbildung eines fortlaufenden Systems konjugierter Doppelbindungen zu, doch ist die $\text{SO}_2\text{—NH}$ -Gruppe nach den Befunden von F. Arndt⁴⁾ zu keiner Desmotropie fähig, in Übereinstimmung mit den Voraussagen der Oktetttheorie, nach welcher die SO_2 -Gruppe keine doppelt-, sondern nur „semipolar“-gebundene O-Atome enthält.

¹⁾ H. Biltz u. F. Max, Ber. 53, 2327 (1920).

²⁾ H. Biltz u. H. Paetzold, Ann. Chem. 433, 73 (1923).

³⁾ Holt u. Mason, Journ. chem. Soc., London 1931, 377.

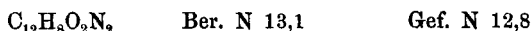
⁴⁾ F. Arndt u. K. Martius, Ann. Chem. 499, 244 (1932); F. Arndt u. H. Scholz, Ber. 66, 1012 (1933).

Die SO_2 -NH-Gruppe unterbricht die Konjugationskette also in ähnlicher Weise wie eine CH_2 -Gruppe, so daß auch das 2-Naphthol-3-sulfanilid keine wesentlich größere Baumwollaffinität besitzen kann als das β -Naphthol.

Zum Schluß sei ausdrücklich bemerkt, daß die angestellten Überlegungen nur in der Reihe der in Stellung 3 substituierten β -Naphthole gelten; für andere Körper kommen, auch wenn in ihnen eine fortlaufende Konjugationskette vorliegt bzw. sich ausbilden kann, zur Erzielung von Baumwollaffinität noch weitere Erfordernisse hinzu, auf die hier nicht eingegangen werden soll.

Beschreibung der Versuche

2,3-Oxynaphthoyl-diazomethan (IV): 21 g 2,3-Oxynaphthoesäurechlorid¹⁾ werden bei $0-5^\circ$ in eine aus 35 g Nitrosomethylharnstoff, 500 ccm Äther und 80 ccm 40-prozent. Kalilauge hergestellte Diazomethanlösung²⁾ portionsweise ziemlich rasch eingetragen. Sofort setzt lebhaft Stickstoffentwicklung ein. Nach 10 Minuten wird bei vermindertem Druck bei Zimmertemperatur auf etwa $\frac{1}{4}$ des ursprünglichen Volums eingengt. Kühlt man dann mit Kältemischung ab und impft an, dann krystallisiert der größte Teil des Diazoketons in derben, gelben Kryställchen aus. Ausbeute 18 g. Schmp. $128-129^\circ$ (Zers.). Verpufft beim Erhitzen auf dem Spatel.



Benzo-cumaranon-3 (V): Entsteht bei längerem Kochen des soeben beschriebenen Diazoketons in Alkohol, Eisessig oder Xylol, rascher bei Einwirkung von Mineralsäure: 5 g 2,3-Oxynaphthoyldiazomethan werden in 50 ccm Alkohol unter Erwärmen gelöst. Man gibt tropfenweise einige Kubikzentimeter konz. Salzsäure hinzu und erwärmt bis zur Beendigung der Stickstoffentwicklung. Dann wird mit Wasser verdünnt und der krystalline Niederschlag aus Alkohol umkrystallisiert. Gelbliche Schuppen, Schmp. 148° . Ausbeute 2,8 g. In konz. Schwefel-

¹⁾ H. Meyer, Monatsh. Chem. 22, 791 (1904). Wir fanden den Schmelzpunkt eines in Benzin (Sdp. $120-180^\circ$) mit wenig mehr als der berechneten Menge Thionylchlorid hergestellten Produktes zu $100-101^\circ$.

²⁾ F. Arndt u. J. Amende, Angew. Chem. 43, 444 (1930). Vgl. Ber. 68, 203 (1935). Das CH_2N_2 wird nicht destilliert.

säure mit intensiv carmoisinroter Farbe löslich, genau wie ein Vergleichspräparat.

$C_{12}H_8O_2$ Ber. C 78,3 H 4,4 Gef. C 78,5 H 4,6

Beim Versetzen der alkoholischen Lösung mit Alkali tritt Braunfärbung und Verharzung ein.

2, 3-Acetoxynaphthoyl-diazomethan (VII): 25 g 2-Acetoxy-3-naphthoesäure-chlorid¹⁾ werden in die wie oben hergestellte ätherische Diazomethanlösung aus 35 g Nitrosomethylharnstoff portionsweise eingetragen. Unter lebhafter Stickstoffentwicklung löst sich das Säurechlorid; gleichzeitig beginnt das Diazoketon auszukristallisieren. Man läßt $\frac{1}{4}$ Stunde bei Raumtemperatur stehen, kühlt dann 1 Stunde auf etwa -15° ab und saugt ab. Ausbeute 23 g. Hellgelbe Nadelchen, Schmelzpunkt $122-123^\circ$ (Zers.). Verpufft beim Erhitzen auf dem Spatel.

$C_{14}H_{10}O_3N_2$ Ber. N 11,0 Gef. N 10,9

2-Oxy-3-chloraceto-naphthalin (VIII): Man löst 5 g des acetylierten Diazoketons in 50 ccm Eisessig und fügt bei gewöhnlicher Temperatur tropfenweise 5 ccm konz. Salzsäure hinzu. Nach Beendigung der Gasentwicklung setzt man weitere 5 ccm konz. Salzsäure hinzu und kocht, bis eine Probe beim Verdünnen mit Wasser krystallin wird. Man gießt dann alles in Wasser, saugt ab und krystallisiert aus Alkohol um. Gelbe Blättchen, Schmp. 151° . Ausbeute 4,2 g. Die Analyse zeigt, daß außer dem Ersatz des Diazostickstoffs durch H—Cl noch Ent-acetylierung erfolgt ist, ohne daß gleichzeitig Ringschluß zum Benzo-cumaranon-3 eintrat:

$C_{13}H_9O_2Cl$ Ber. C 65,3 H 4,1 Cl 16,1
Gef. „ 65,6 „ 4,3 „ 16,1

Durch Erwärmen mit Pyridin erhält man aus diesem Chlorketon das oben beschriebene Benzo-cumaranon-3 (V).

2-Oxynaphthyl-3-essigsäure-anilid (II): 10 g 2,3-Acetoxynaphthoyl-diazomethan werden portionsweise in 30 g siedendes Anilin eingetragen, wobei man jeweils die heftige Reaktion abwartet. Man hält noch kurz am Sieden und läßt

¹⁾ Anschütz, Ann. Chem. 367, 253 (1909). Wir führten die Darstellung mit Thionylchlorid durch statt mit PCl_5 und fanden den Schmelzpunkt des Chlorids zu 98° (statt 89°).

dann erkalten. Dabei beginnt das Anilid bereits auszukristallisieren. Man gießt alles in verdünnte Salzsäure, saugt den Niederschlag ab und krystallisiert aus Alkohol oder Eisessig unter Zusatz von Tierkohle um. Gelbliche Schüppchen, Schmelzpunkt 215—216°; Ausbeute 7,1 g. Die Verbindung löst sich in kalter Natronlauge und wird daraus mit Essigsäure unverändert ausgefällt, stellt also das freie Naphthol dar. Die Lösung in Natronlauge ist fast farblos.

$C_{18}H_{15}O_2N$	Ber. C 77,9	H 5,5	N 5,1
	Gef. „ 77,8	„ 5,5	„ 5,1

2-Oxynaphthyl-3-essigsäure (IX): 10 g des Anilids werden mit 100 ccm 40-prozent. Kalilauge 3 Stunden lang am Rückfluß gekocht. Man verdünnt dann das (stark nach Anilin riechende) Gemisch mit Wasser, wobei sich alles klar löst, und säuert mit Salzsäure an. Man krystallisiert die farblose krystalline Masse aus Alkohol um. Große Blättchen, die beim Erhitzen ab 150° sintern und gegen 240° verkohlen. Sie stellen das Monohydrat der Säure dar.

$C_{12}H_{10}O_3 + H_2O$	Ber. C 65,42	H 5,50	Gef. C 65,21	H 5,22
--------------------------	--------------	--------	--------------	--------

In heißem Wasser ziemlich leicht löslich. Beim Erwärmen mit Sodalösung bildet sich das Natriumsalz, das beim Erkalten in weißen Schüppchen auskrystallisiert. Es löst sich in mehr Wasser; beim Ansäuern fällt wieder das Hydrat der Oxy-säure aus.

Mit diazotiertem p-Nitranilin erhält man einen roten Farbstoff, der blauen Dichroismus zeigt. Der Verbrauch an diazotiertem Nitranilin ergibt für das Hydrat der Oxy-säure das Mol.-Gew. 220 (theor. 220,1).

Lacton der 2-Oxy-naphthyl-3-essigsäure = Benzo-cumaranon-2 (X)

5 g 2-Oxynaphthyl-3-essigsäure-Hydrat werden fein verrieben, in 200 ccm Xylol suspendiert und nach Zugabe von 8 g Phosphorpentoxyd $\frac{3}{4}$ Stunden im Ölbad zum Sieden erhitzt. Man gießt die (schwach fluoreszierende) Xylolschicht vom braunen Bodensatz ab, kocht letzteren nochmals mit etwas Xylol aus, erwärmt die vereinigten Xylollösungen kurz mit Tierkohle, filtriert und verdampft das Xylol im Vakuum. Der

Rückstand erstarrt strahlig zu einer krystallinen Masse, die auf Ton abgepreßt, mit Petroläther gewaschen und auf dem Wasserbad getrocknet wird. Ausbeute 3,6 g. Schmp. 128 bis 129° (unter schwacher Rotfärbung). In konz. Schwefelsäure farblos löslich.

$C_{12}H_8O_3$ Ber. C 78,3 H 4,4 Gef. C 78,6 H 4,6

Durch kurzes Erwärmen der alkoholischen Lösung mit etwas Natronlauge wird der Ring geöffnet. Die beim Verdünnen mit Wasser erhaltene klare Lösung gibt beim Ansäuern das Hydrat der 2-Oxynaphthyl-3-essigsäure zurück.

2,3-Methoxy-naphthoesäure-N-methyl-anilid(XIII): 10 g 2,3-Oxy-naphthoesäure-N-methyl-anilid¹⁾ werden in 100 ccm Methanol gelöst und in eine ätherische Lösung von überschüssigem Diazomethan eingetragen. Sofort setzt lebhaft Stickstoffentwicklung ein. Nach 1 Stunde wurde filtriert und zur Trockne verdampft. Der Rückstand war ein gelbliches Harz, das erst nach langer Zeit erstarrte. Rascher erfolgte Krystallisation beim langsamen Eindunsten der Ätherlösung über Schwefelsäure. Farblose, derbe Krystalle, Schmp. 96—97°. In den meisten Lösungsmitteln sehr leicht löslich.

$C_{19}H_{17}O_2N$ Ber. C 78,32 H 5,89 N 4,81 OCH_3 10,7
Gef. „ 77,97 „ 5,84 „ 4,84 „ 10,6

2-Methoxy-3-naphthoesäure-anilid (XIV bzw. XV): Man trägt eine Suspension von 10 g Naphthol AS in 100 ccm Methanol in eine ätherische Lösung von überschüssigem Diazomethan ein. Nach kurzer Zeit ist unter Stickstoffentwicklung alles gelöst. Man dampft zur Trockne und krystallisiert aus Benzin (Sdp. 120—180°) um. Glitzernde farblose Kryställchen, Schmp. 154°. Ausbeute 10,2 g. Kaum löslich in Methanol.

$C_{18}H_{15}O_2N$ Ber. C 77,95 H 5,46 N 5,06 OCH_3 11,2
Gef. „ 78,18 „ 5,26 „ 5,00 „ 11,4

¹⁾ Rosenberg, Ber. 25, 3635 (1892).