

Über Farbstoffe der Thionaphthenreihe

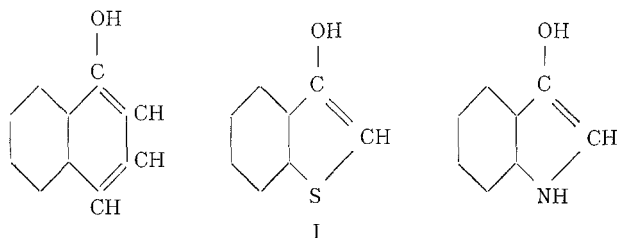
von

P. Friedlaender.

Mitteilung aus dem Laboratorium des k. k. Technologischen Gewerbemuseums
in Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 4. März 1909.)

In früheren Mitteilungen¹ habe ich wiederholt auf die Analogien hingewiesen, die das 3-Oxythionaphthen (I) in seinen Reaktionen sowohl mit dem α -Naphthol, wie mit dem Indoxyl zeigt.

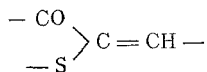


Bei der weiteren Untersuchung traten diese Analogien noch prägnanter hervor. Wie das α -Naphthol vereinigt sich auch das Oxythionaphthen bei Gegenwart von Alkalien leicht und quantitativ mit Diazoniumverbindungen zu Azofarbstoffen, die mit den α -Naphthol-*o*-azoderivaten in Parallele gestellt werden. Sie besitzen eine mit diesen fast übereinstimmende Nuance, die gleichen Löslichkeitsverhältnisse, zeigen dieselben charakteristischen Farbenercheinungen bei der Reduktion und

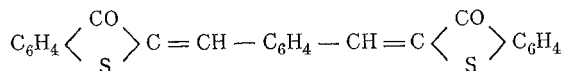
¹ P. Friedlaender, Ber. d. Deutsch. chem. Ges. 39, 1060. Annalen, 351, 390. Die erste Mitteilung enthielt bereits eine Ankündigung der weiteren Arbeiten. Die Kondensationsfähigkeit des Oxythionaphthens mit Aldehyden, Ketonen und Diketonen war ausdrücklich hervorgehoben und im Hinblick auf Publikation von H. Grob (Ber. 41, 3331) möchte ich nochmals die Bitte aussprechen, mir die Bearbeitung dieses Gebietes noch einige Zeit zu überlassen.

unterscheiden sich nur insofern etwas, als die bei den meisten Naphthol-*o*-azofarbstoffen wenig reaktionsfähige Hydroxylgruppe sich hier durch die Fähigkeit der Salzbildung mit Alkalien ohne weiteres bemerkbar macht.

Abweichend vom α -Naphthol, aber in Übereinstimmung mit Indoxyl läßt sich Oxythionaphthen zu gleichen Molekülen mit aromatischen Aldehyden zu gefärbten Verbindungen vereinigen, die den von A. v. Baeyer beschriebenen »Indogeniden« analog zusammengesetzt sind, indem sie an Stelle der Imidgruppe Schwefel enthalten. Beide Gruppen von Verbindungen zeigen eine sehr weitgehende Ähnlichkeit nicht nur in ihrem chemischen Verhalten und hinsichtlich ihrer Bildungsbedingungen, sondern, was weniger zu erwarten war, in ihrer Nuance. Die gelbe Färbung ist auf die Atomgruppierung

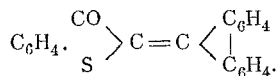


zurückzuführen; sie wird verstärkt durch den Eintritt auxochromer Gruppen in das Aldehydmolekül, aber nicht prinzipiell verändert. Während die Verbindung aus Oxythionaphthen und Benzaldehyd nur schwach hellgelb gefärbt ist, zeigt das Kondensationsprodukt mit Protocatechualdehyd eine orangegelbe Färbung und färbt Beizen kräftig; die Nuancen sind, wie mir Herr Geh. Rat Liebermann freundlichst bestätigte, fast identisch mit denen des analogen Produktes aus Indoxyl und Protocatechualdehyd. Auch eine Anhäufung von Thionaphthenresten bedingt keine Verschiebung des Farbtons dieser »Thioindogenide«. Das Kondensationsprodukt aus 2 Mol. Oxythionaphthen und 1 Mol. des Dialdehyds aus *m*-Xylol



ist gelb.

Das an sich gefärbte Fluorenon gibt mit Oxythionaphthen einen ziegelroten Körper



Kondensation von Oxythionaphthen mit Benzaldehyden.

Um beide Komponenten unter Wasserabspaltung zu einem Thioindogenid« zu vereinigen, genügt in den meisten Fällen Erhitzen äquimolekularer Mengen in hochsiedenden Lösungsmitteln wie Petroleum oder Solventnaphtha. Die gleiche Reaktion geht vor sich beim Erwärmen der alkoholischen oder Eisessiglösung mit ein Paar Tropfen Salzsäure. Die schwer löslichen Reaktionsprodukte, die sich fast quantitativ bilden, scheiden sich in beiden Fällen (eventuell beim Erkalten) in Krystallen aus. Einmaliges Umkrystallisieren genügt zur völligen Reinigung. An Stelle von freiem Oxythionaphthen verwendet man bei der Säurekondensation bequemer das technische Oxythionaphthencarbonsaure Natron, das beim Erwärmen mit Eisessig in Oxythionaphthen übergeht. Als Beispiel diene die Darstellung der

Benzaldehydverbindung $C_6H_4 \begin{matrix} CO \\ S \end{matrix} > C = CH \cdot C_6H_5$. Oxythionaphthencarbonsaures Natron wird mit der fünffachen Menge Eisessig bis zur Beendigung der Kohlensäureentwicklung erhitzt und mit etwas mehr als der berechneten Menge Benzaldehyd und etwas konzentrierter Salzsäure einige Minuten erwärmt. Die Flüssigkeit erstarrt zu einem Brei gelber Nadeln, die aus Eisessig oder Alkohol umkrystallisiert werden. Schmelzpunkt 127° . Schwerlöslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln in der Kälte. H_2SO_4 löst ohne Veränderung mit kirschroter Farbe. Rauchende Schwefelsäure sulfuriert zu einer wasserlöslichen gelben Sulfosäure.

0·1148 g Substanz lieferten 0·3165 g CO_2 und 0·0483 g H_2O .

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{15}H_{10}SO$
C	75·17	75·63
H	4·61	4·20

Bei höherem Erhitzen destilliert die Verbindung fast unzersetzt.

o-Nitrobenzaldehydverbindung $C_6H_4 \left\langle \begin{array}{c} CO \\ S \end{array} \right\rangle C = \overset{1.}{CH}$.
 $C_6H_4 \overset{2.}{NO_2}$. Krystallisiert aus Eisessig oder Solventnaphtha, worin sie in der Hitze ziemlich leicht löslich ist, in intensiv rotorange gefärbten Nadelchen, die bei 171° schmelzen und von konzentrierter Schwefelsäure mit intensiv blauvioletter Farbe (wie auch die anderen isomeren Nitroderivate) unverändert aufgenommen werden.

m-Nitrobenzaldehydverbindung $C_6H_4 \left\langle \begin{array}{c} CO \\ S \end{array} \right\rangle C = \overset{1.}{CH}$.
 $C_6H_4 \overset{3.}{NO_2}$. Gelbe Nadeln vom Schmelzpunkt 223 bis 224° . Sehr schwer löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln, nur vom siedenden Nitrobenzol wird die Verbindung in etwas größerer Menge aufgenommen. Konzentrierte Schwefelsäure löst ohne Veränderung mit blauvioletter Farbe, rauchende mit kirschroter unter Bildung einer wasserlöslichen Sulfoäure.

0·1977 g Substanz lieferten 0·1673 g $BaSO_4$.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{15}H_9NSO_3$
S	11·58	11·32

p-Nitrobenzaldehydverbindung $C_6H_4 \left\langle \begin{array}{c} CO \\ S \end{array} \right\rangle C = \overset{1.}{CH}$.
 $C_6H_4 \overset{4.}{NO_2}$. Rötlich orange gefärbte Nadeln, sehr schwer löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln. Schmelzpunkt 231° .

Salicylaldehydverbindung $C_6H_4 \left\langle \begin{array}{c} CO \\ S \end{array} \right\rangle C = \overset{1.}{CH} \cdot \overset{2.}{C_6H_4 \cdot OH}$.

Intensiv orangegelbe Nadeln aus Alkohol, in dem die Substanz in der Hitze ziemlich leicht löslich ist. Schmelzpunkt 209° .

0·1205 g Substanz lieferten 0·3137 g CO_2 und 0·0445 g H_2O .

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{15}H_{10}SO_2$
C	71·00	70·86
H	4·10	3·93

m -Oxybenzaldehydverbindung $C_6H_4 \begin{matrix} CO \\ S \end{matrix} \rangle C \equiv \overset{1.}{CH}$.
 C_6H_4 .^{3.}OH. Zitronengelbe Nadelchen vom Schmelzpunkt 212°
 (aus Solventnaphtha), schwerer löslich als die o -Verbindung.

p -Oxybenzaldehydverbindung $C_6H_4 \begin{matrix} CO \\ S \end{matrix} \rangle C \equiv \overset{1.}{CH}$.
 C_6H_4 .^{4.}OH. Orangegelbe feine Nadelchen (aus viel siedender
 Solventnaphtha) vom Schmelzpunkt 262° . Sehr viel schwerer
 löslich als das o - und m -Derivat.

Protocatechualdehydverbindung $C_6H_4 \begin{matrix} CO \\ S \end{matrix} \rangle C = \overset{1.}{CH}$.
 C_6H_3 .^{3.}(OH).^{4.}OH. Bräunlich orangegelbe Nadeln, sehr schwer lös-
 lich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln, leichter in siedendem
 Nitrobenzol. Schmelzpunkt oberhalb 280° . Konzentrierte
 Schwefelsäure löst ohne Veränderung kirschrot, mit rauchender
 entsteht eine wasserlösliche gelbe Sulfosäure.

0·1412 g Substanz lieferten 0·1210 g $BaSO_4$.

0·1926 g Substanz lieferten 0·4676 g CO_2 und 0·0657 g H_2O .

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{15}H_{10}SO_3$
S	11·75	11·86
C	66·19	66·67
H	3·79	3·70

Der Einfluß, den die Stellung der Hydroxylgruppe in vor-
 stehenden Verbindungen auf die Nuance ausübt, tritt am prä-
 gnantesten bei ihren Alkalisalzen hervor. Er ist am geringsten
 bei dem m -Oxyderivat, das sich hellgelb in verdünnter
 Natronlauge löst, stärker beim p -Derivat, dessen alkalische
 Lösung orangerot ist, am größten bei der Salicylsäure-
 verbindung, die von Alkalien mit karminroter Nuance auf-
 genommen wird. Bei größerer Konzentration scheidet sich beim
 Erkalten der heißen Lösung das in überschüssiger Natronlauge
 schwer lösliche Natronsalz in grün schimmernden Kryställchen
 ab. Durch zwei Hydroxylgruppen wird die Farbe der alka-
 lischen Lösung noch weiter vertieft. Das orangebraune Kon-
 densationsprodukt von Oxythionaphthen und 2,4-Dioxybenz-

aldehyd, das auch in heißem Wasser etwas löslich ist, wird stark bläulichrot von Soda wie von Natronlauge aufgenommen. Das Protocatecholderivat löst sich in heißer Sodalösung rotviolett, in Natronlauge intensiv blauviolett. Wie zu erwarten, färbt es gebeizten Kattun lebhaft an, und zwar:

Thonerde matt orange,
Eisenoxyd kaffeebraun,
Chromoxyd bräunlichviolett,
Zinnoxid lebhaft orangerot.

Die Nuancen zeigen kaum einen Unterschied von denen des Kondensationsproduktes von Indoxyl mit Protocatechualdehyd.

Durch kochende konzentrierte Natronlauge werden die Oxybenzaldehydverbindungen allmählich zersetzt und anscheinend in ihre Komponenten gespalten.

Piperonalverbindung $C_6H_4 \left\langle \begin{array}{c} CO \\ S \end{array} \right\rangle C = CH \cdot C_6H_3 \cdot O_2CH_2$.

Hellgelbe, in den gebräuchlichen Lösungsmitteln sehr schwer lösliche Nadeln vom Schmelzpunkt 207° , die aus Nitrobenzol umkrystallisiert wurden. Wird von H_2SO_4 mit blauvioletter Farbe aufgenommen.

0·1436 g Substanz lieferten 0·3588 g CO_2 und 0·0484 H_2O .

In 100 Teilen:

	Berechnet für $C_{16}H_{10}SO_3$	Gefunden
C	68·07	68·14
H	3·54	3·69

Fluorenonverbindung $C_6H_4 \left\langle \begin{array}{c} CO \\ S \end{array} \right\rangle C = C \left\langle \begin{array}{c} C_6H_4 \\ C_6H_4 \end{array} \right\rangle$. Das

Kondensationsprodukt von Oxythionaphthen und Fluorenon krystallisiert aus Eisessig in schönen, ziegelroten, glänzenden Nadeln, die bei 200 bis 202° schmelzen und von konzentrierter Schwefelsäure mit dunkel olivgrüner Farbe gelöst werden.

0·1510 g Substanz lieferten 0·4457 g CO₂ und 0·0530 g H₂O.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für C ₂₁ H ₁₂ SO
C	80·50	80·78
H	3·90	3·84

Unter genau den gleichen Bedingungen wie mit Benzaldehyd und seinen Substitutionsprodukten vereinigt sich Oxythionaphthen zu Molekülen auch mit dem doppelten Aldehyd aus *m*-Xylol C₆H₄(COH)₂, von dem ich eine Probe der Liebesswürdigkeit von Prof. J. Thiele verdanke. Das Kondensationsprodukt bildet sehr schwer lösliche, intensiv gelb gefärbte Nadelchen (aus siedendem Nitrobenzol umkrystallisiert), die oberhalb 290° schmelzen, bei höherem Erhitzen unzersetzt sublimieren und von H₂SO₄ mit bordeauxroter Farbe gelöst werden.

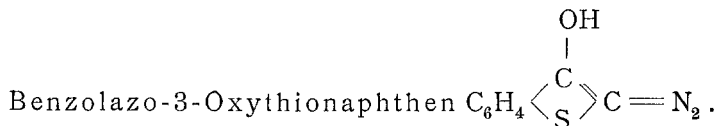
0·2010 g Substanz lieferten 0·5314 CO₂ und 0·0633 g H₂O.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für C ₂₄ H ₁₄ S ₂ O ₂
C	72·10	72·36
H	3·50	3·51

Azoderivate.

Die Azoderivate des 3-Oxythionaphthens bilden sich momentan und in quantitativer Ausbeute beim Einfließenlassen einer Diazoniumlösung in eine alkalische Lösung von Oxythionaphthen-2-carbonsäure, die hierbei Kohlensäure verliert.



C₆H₅ wird in üblicher Weise aus Oxythionaphthen(carbonsäure) und Benzoldiazoniumchlorid erhalten. In den gebräuchlichen Lösungsmitteln schwer löslich, wird der Farbstoff aus siedender

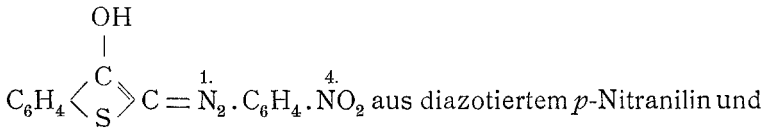
Solventnaphtha in orangegelben Nadelchen kristallisiert erhalten, die bei 191 bis 192° schmelzen, in kalter verdünnter Soda unlöslich sind, aber in der Hitze mit gelber, von kalter Natronlauge mit orangegelber, von heißer mit gelbstichig roter Farbe leicht gelöst werden.

0·2542 g Substanz lieferten 24·5 cm³ N bei 9·5° und 729 mm.

In 100 Teilen:	Gefunden	Berechnet für C ₁₄ H ₁₀ N ₂ SO
N	11·09	11·04

Konzentrierte Schwefelsäure löst ohne Veränderung mit roter Farbe, mit rauchender tritt Sulfurierung ein.

p-Nitrobenzolazo-3-Oxythionaphthen



Oxythionaphthen. Orangerote glänzende Nadeln aus Solventnaphtha. Sehr schwer löslich in allen niedriger siedenden indifferenten Lösungsmitteln. Konzentrierte Schwefelsäure löst kirschrot, Natronlauge oder heiße Sodalösung mit intensiv blauvioletter Nuance.

0·2072 g Substanz gaben 26·0 cm³ N bei 10·5° und 719 mm.

In 100 Teilen:	Gefunden	Berechnet für C ₁₄ H ₉ N ₃ SO ₃
N	14·17	14·07

Bei der Reduktion werden die Azoderivate des Oxythionaphthens in normaler Weise gespalten; das hierbei entstehende 2-Amino-3-Oxythionaphthen gibt bei Gegenwart von Alkali die bereits beschriebene blaue Färbung an der Luft.