

Über die farbvertiefende Wirkung der Methylmercaptogruppe in Azofarbstoffen

(I. Mitteilung)

Von

Eugen Blumenstock-Halward und Egon Jusa

Aus dem Laboratorium für Chemische Technologie der Universität in Wien

(Vorgelegt in der Sitzung am 21. Juni 1923)

K. Brand¹ behandelt in einer Reihe von Arbeiten über Thiophenole die farbvertiefende Wirkung der Alkylmercaptogruppe. Er zeigt im Verlauf seiner Arbeiten, daß Azothiophenoläther vom Typus $\text{CH}_3\text{S-Ar-N} = \text{N-Ar-SCH}_3$ mit Mineralsäuren unbeständige Salze bilden, die im Gegensatz zu den Salzen der Azophenoläther vom Typus $\text{CH}_3\text{O-Ar-N} = \text{N-Ar-OCH}_3$ nicht rot, sondern prachtvoll blau gefärbt sind. Brand studiert diese Halochromieerscheinungen auch bei Triphenylmethanderivaten und kommt zu dem Schluß, daß die bathochrome Wirkung der Methylmercaptogruppe der der Dimethylaminogruppe entspricht und die der Methoxylgruppe übertrifft. Weitere Beobachtungen, die darauf hinweisen, daß alkylsubstituierte Mercaptogruppen stärker farbvertiefend wirken als die entsprechenden Alkoxygruppen, liegen in der Gruppe des Thioindigo vor, der in der Stellung 6 bzw. 5 durch die Äthoxylgruppe substituiert, auf der Faser eine orange bzw. blaue Farbe gibt, während bei Substitution durch die Äthylmercaptogruppe in den genannten Stellen eine rote bzw. grünschwarze Färbung entsteht.

Eine praktische Anwendung auf dem Gebiete der Farbstoffsynthese erfolgte jedoch bisher nicht; Brand stellte nur fest, daß die Tetrazoverbindung des *o*-Thiodianisidins, mit H-Säure gekuppelt, einen mit blauem Ton auf Baumwolle ziehenden Farbstoff ergab. Da aber auch Dianisidin, diazotiert und mit H-Säure gekuppelt, einen blauen Farbstoff ergibt, kommt gerade in diesem Beispiel die Wirkung des *o*-Thiodianisidins gegenüber dem normalen *o*-Dianisidin nicht zum Ausdruck. In vorliegender Arbeit sollte nun der Versuch gemacht werden, die oben erwähnten Erscheinungen praktisch zu verwerten, also Farbstoffe herzustellen, in denen die spezielle Wirkung der Methylmercaptogruppe deutlich zur Geltung kommt.

¹ Ber. 42, 3463 (1909); Ber. 45, 1757 (1912); Ber. 46, 820 (1913); Ber. 54, 1578 (1921) Ber. 56, 2563 (1923); J. pr. Ch. 107, 358 (1924); J. pr. Ch. 107, 383 (1924); J. pr. Ch. 108, 1 (1924); J. pr. Ch. 108, 19 (1924); J. pr. Ch. 109, 1—40 (1925); J. pr. Ch. 115, 143 (1927).

Zu den wertvollsten Azofarbstoffen zählen nun die aus Naphtholderivaten durch Kupplung mit diazotierten Basen entstehenden Eis- oder Entwicklungsfarbstoffe, unter welchen das aus β -Naphthol und diazotiertem *p*-Nitranilin entstehende Eisrot bzw. der aus Naphthol AS (2, 3-Oxynaphthoesäureanilid) mit diazotiertem *p*-Nitranilin entstehende rote Farbstoff durch besondere Schönheit der Nuance und Echtheit sich auszeichnen. Dagegen sind die Forderungen der Technik nach ebenbürtigen blauen Entwicklungsfarbstoffen noch nicht ganz erfüllt, da die durch Kuppeln von diazotierten Benzidinderivaten mit Naphtholderivaten entstehenden blauen Farbstoffe nicht an den Grad der Echtheit der mit *p*-Nitranilin hergestellten Farbstoffe heranzureichen, wozu auch noch die verhältnismäßige Kostspieligkeit der angewendeten Benzidinverbindungen kommt.

Der Gedanke war daher naheliegend, die Methylmercaptogruppe in die Naphtholkomponente der Entwicklungsfarbstoffe einzuführen, um hiedurch in Analogie zu den Arbeiten Brand eine Farbvertiefung nach Blau zu erzielen. Das geeignetste Ausgangsmaterial zur Herstellung eines derartig substituierten Naphthols schien nun die 2-Oxynaphthalin-3, 6, 8-trisulfosäure zu sein, aus welcher das 2-Oxy-3, 6, 8-trimethylmercaptanaphthalin hergestellt werden sollte. Für die Wahl gerade dieses Ausgangsmaterials war der Umstand bestimmend, daß einerseits die Häufung der bathochromen Methylmercaptogruppen, andererseits die Substitution der Stelle 3 durch eine solche Gruppe im gewünschten Sinne günstig wirken dürfte. Die Substitution gerade in Stelle 3 ist deshalb erwünscht, da dies auch bei dem durch die Echtheit der von ihm abgeleiteten Farbstoffe ausgezeichneten Naphthol AS der Fall ist.

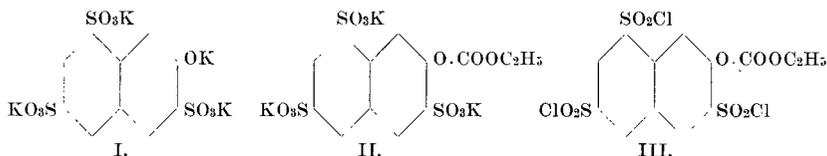
Die erwähnte 2-Oxynaphthalin-3, 6, 8-trisulfosäure selbst, ebenso wie das am hiesigen Laboratorium bereits früher dargestellte 2-Oxynaphthalin-3, 6, 8-trisulfanilid² kuppeln mit diazotiertem *p*-Nitranilin nur zu gelbstichigen, roten Farbstoffen. Der sechswertige Schwefel der Sulfogruppe übt also, trotz Häufung, keine Farbvertiefung gegenüber dem unsubstituierten β -Naphthol aus, es tritt vielmehr die vielfach beobachtete farbaufhellende Wirkung der Sulfogruppe ein. Bereits im 2-Oxy-3, 6, 8-trimercaptanaphthalin, ebenso wie im daraus entstehenden Disulfid, Verbindungen, in welchen der Schwefel als zweiwertig gebunden erscheint, machte sich jedoch bei Überführung in die analogen Azoverbindungen eine deutliche Farbvertiefung geltend, da nach dem Kuppeln mit diazotiertem *p*-Nitranilin tiefrote Farbstoffe entstanden. Wurde nun der Wasserstoff der Mercaptogruppen durch den Methylrest ersetzt und diese Verbindung mit der oben genannten Base gekuppelt, so entstand in Substanz ein rotvioletter Azofarbstoff, bzw. auf der Faser

² Monatsh. f. Ch. 49, 201 (1928).

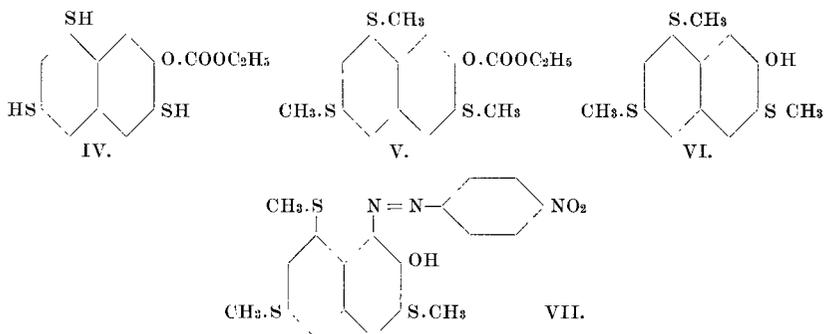
eine blautichige Nuance. Es konnte demnach die von Brand an halochromen Salzen beobachtete farbvertiefende Wirkung der Methylmercaptogruppe auch an Entwicklungsfarbstoffen festgestellt werden, wenn auch der entstandene Farbstoff nicht ausgesprochen blau war. Aus den Versuchsergebnissen kann ferner geschlossen werden, daß die Zweiwertigkeit des Schwefels für die bathochrome Wirkung Voraussetzung ist, und daß die in die Mercaptoester eintretenden Methylgruppen diese Wirkung noch erhöhen.

Welche Bedeutung speziell der zur Hydroxylgruppe orthoständigen Methylmercaptogruppe zukommt, muß weiteren Versuchen vorbehalten bleiben; es konnte jedoch am hiesigen Laboratorium bereits festgestellt werden, daß von den aus 3,6-, 6,8- und 3,6,8- β -Naphtholsulfanilid bereiteten Azofarbstoffen jene, die in Orthostellung zur Hydroxylgruppe substituiert sind, dunklere Farbnuancen aufweisen als die in Stellung 3 nicht substituierten.

Zur Darstellung des 2-Oxy-3,6,8-trimercaptonaphthalins wurde in der 2-Oxynaphthalin-3,6,8-trisulfosäure (I) die Hydroxylgruppe durch Einführung der Carbäthoxylgruppe geschützt (II) und dann mit Phosphorpentachlorid das Sulfochlorid (III) bereitet.

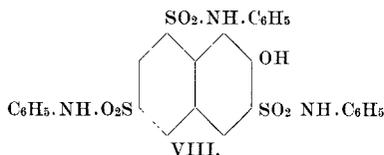


Dieses konnte durch Reduktion in das 2-Carbäthoxy-oxy-3,6,8-trimercaptonaphthalin (IV) übergeführt werden, aus welchem durch Methylierung der Methyläther (V) entstand, der durch Verseifung in das freie 2-Oxy-3,6,8-trimethylmercaptanaphthalin (VI) überging. In dieses Derivat tritt bei der Kuppelung mit diazotierten Basen die Azogruppe in Stellung 1 ein, so daß dem entstandenen Farbstoff offenbar die Konstitution (VII) zukommt.



Bereits bei der Verbindung II, die in rein wässriger Lösung beim Zusatz diazotierter Basen im ersten Moment keinen Farbstoff liefert, tritt bei längerem Stehen mit überschüssiger Diazolösung Kuppelung ein, offenbar unter Abspaltung der Schutzgruppe. Dieses Verhalten wurde auch bei allen übrigen untersuchten Carbäthoxyderivaten beobachtet, und erscheint nicht auffällig, da doch bekannt ist, daß die Carbäthoxylgruppe auch durch andere Agenzien sehr leicht abgespalten werden kann.

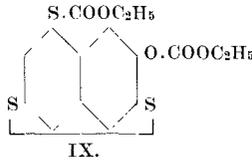
Zur Charakterisierung des aus der 2-Carbäthoxy-oxynaphthalin-3, 6, 8-trisulfosäure in glatter Reaktion erhaltenen 2-Carbäthoxy-oxynaphthalin-3, 6, 8-trisulfochlorids wurde versucht, es in das entsprechende Anilid überzuführen. Hiebei zeigte sich, daß bereits Anilin eine teilweise Abspaltung der Schutzgruppe herbeiführt, die bei der Reinigung des Derivates durch Umkristallisieren aus Benzol fast vollständig wird, so daß die entstandene Verbindung mit dem aus 2-Oxynaphthalin-3, 6, 8-trisulfochlorid und Anilin³ einerseits, andererseits durch absichtliche Verseifung von 2-Carbäthoxy-oxynaphthalin-3, 6, 8-trisulfanilid mittels Lauge erhaltenen, freien 2-Oxynaphthalin-3, 6, 8-trisulfanilid (VIII) identifiziert werden konnte.



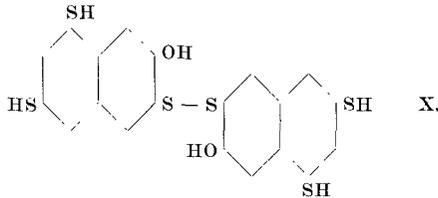
Während die Darstellung der 2-Carbäthoxy-oxynaphthalin-3, 6, 8-trisulfosäure und die Chlorierung zum 2-Carbäthoxy-oxynaphthalin-3, 6, 8-trisulfochlorid in nahezu quantitativer Ausbeute verlief, stellten sich der folgenden Reduktion derartige Schwierigkeiten entgegen, daß infolge der ungünstigen Ausbeute eine Auswertung des Verfahrens für technische Zwecke nur für den Fall in Betracht käme, wenn es gelänge, die Reduktionsmethode entsprechend zu verbessern.

Versuche, das 2-Carbäthoxy-oxy-3, 6, 8-trimercaptanaphthalin durch weitere Behandlung mit Chlorkohlensäureäthylester in das 2-Carbäthoxy-oxy-3, 6, 8-tricarbäthoxymercaptanaphthalin umzuwandeln, führten zur Bildung von Oxydationsprodukten, in denen der Eintritt des Carbäthoxyrestes nach Maßgabe der nach der Oxydation noch vorhandenen freien Mercaptogruppen erfolgen konnte. Von den hiebei entstehenden Produkten konnte bisher lediglich ein außer in Stelle 2 nur noch in einer Mercaptogruppe carbäthoxyliertes Produkt (IX) gefaßt werden.

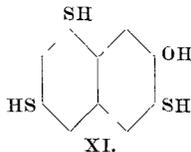
³ Monatsh. f. Chemie 49, 201 (1923).



Beim Versuche, aus dem 2-Carbäthoxy-oxy-3, 6, 8-trimercaptonaphthalin (IV) durch Verseifen mittels alkoholischer Lauge das freie 2-Oxy-3, 6, 8-trimercaptonaphthalin zu isolieren, wie dies Z i n c k e⁴ und seine Mitarbeiter z. B. bei der Darstellung des 1-Oxy-5-mercaptonaphthalins und des 2-Oxy-6-mercaptonaphthalins durchgeführt haben, wurde in ziemlich einheitlicher Form das 2,2'-Dioxy-6,6', 8, 8'-tetramercaptodinaphthalin-3, 3'-disulfid (X) gefaßt und durch sein Bleisalz charakterisiert.

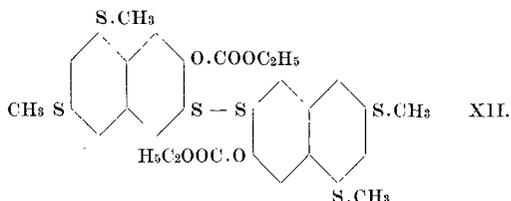


Bei einer nochmaligen Reduktion des erwähnten Disulfids wurde nunmehr das 2-Oxy-3, 6, 8-trimercaptonaphthalin (XI) erhalten und ebenfalls als Bleisalz isoliert.



Um zu verhindern, daß bei der Behandlung des 2-Carbäthoxy-oxy-3, 6, 8-trimercaptonaphthalins mit Dimethylsulfat auch die Methylierung der Hydroxylgruppe eintritt, was im Sinne der vorangegangenen Erörterungen über die farbvertiefende Wirkung der Methylmercaptogruppe unter Beibehaltung einer freien Hydroxylgruppe nicht erwünscht war, wurde in verdünnter Sodalösung bei Gegenwart von Alkohol methyliert. Es entstand, da eine gleichzeitige Oxydation zum Disulfid nicht ganz vermieden werden konnte, in wechselnden Mengen neben dem 2-Carbäthoxy-oxy-3, 6, 8-trimethylmercaptonaphthalin (V) ein nur mehr in z w e i Mercaptogruppen methyliertes Derivat, dem, wenn man die Stellung 3 als besonders reaktionsfähig annimmt, die Konstitution eines 2,2'-Dicarbäthoxy-oxy-6,6', 8,8'-tetramethylmercaptodinaphthalin - 3, 3' - disulfids (XII) zugeschrieben werden kann.

⁴ Ber. 48, 459 (1915); Ber. 51, 352 (1918).



Aus dem 2-Carbäthoxy-oxy-3, 6, 8-trimethylmercaptanaphthalin (V) wurde durch alkalische Verseifung in guter Ausbeute der Trimethyläther des 2-Oxy-3, 6, 8-trimercaptanaphthalins (VI) erhalten, der sich infolge seines Kristallisationsvermögens gut charakterisieren und, wie erwähnt, mit diazotiertem *p*-Nitranilin zu einem rotvioletten Farbstoff kuppeln ließ.

Die Untersuchungen der Echtheitseigenschaften dieses Farbstoffes sowie analoger Derivate anderer Naphtholmercaptane bleiben weiteren Versuchen vorbehalten.

Versuchsteil.

1. Derivate der 2-Oxynaphthalin-3, 6, 8-trisulfosäure.

Zur Darstellung der Carbäthoxyverbindung der 2-Oxynaphthalin-3, 6, 8-trisulfosäure wurde eine möglichst konzentrierte wässrige Lösung des Kaliumsalzes aus einer Suspension von 30 g freier Säure in 40 cm³ Wasser und einer Lösung von 18 g Kalilauge in 40 cm³ Wasser hergestellt und nach eingetretener Lösung mit 15 g Chlorkohlensäureäthylester nach und nach unter beständigem Schütteln versetzt, wobei das Reaktionsgemisch sich mäßig erwärmte. Die vorhandene gelbgrüne Fluoreszenz verschwand, sobald die Reaktion beendet war, was unter Umständen erst durch einen erneuten Zusatz von Chlorkohlensäureäthylester erreicht werden konnte. Nach mehrstündigem Stehen schied sich ein Teil der Carbäthoxyverbindung in nahezu farblosen nadelförmigen Kristallen ab. Um deren Mutterlauge an Carbäthoxyverbindung weiter anzureichern, wurden in dieser neuerdings 30 g Trisulfosäure suspendiert und durch Zugabe von 18 g Kalilauge in 20 cm³ Wasser in das Kaliumsalz verwandelt. Nach Behandlung mit 20 g Chlorkohlensäureäthylester schieden sich nunmehr nach längerem Stehen weitere Mengen von Carbäthoxyverbindung ab und konnte sie auf diese Weise ohne Vergrößerung des Volumens der Mutterlauge fortlaufend frisch hergestellt werden. Durch Eingießen der zuletzt bleibenden Mutterlauge in etwa das zehnfache Volumen hochprozentigen Alkohols konnte auch noch die in derselben enthaltene Carbäthoxyverbindung vollständig zur Abscheidung gebracht und so eine im Endresultat nahezu

theoretische Ausbeute erzielt werden. Das scharf abgesaugte Reaktionsprodukt wurde mit Alkohol gewaschen und an der Luft getrocknet.

Das auf diese Weise erhaltene Kaliumsalz der 2-Carbäthoxy-oxynaphthalin-3, 6, 8-trisulfosäure zeigt keinen Schmelzpunkt, ist in Wasser sehr leicht und ohne Fluoreszenzerscheinung löslich, auch gibt es mit Eisenchloridlösung keine Reaktion, während das Kaliumsalz der 2-Oxynaphthalin-3, 6, 8-trisulfosäure damit tiefviolett wird. Mit diazotiertem *p*-Nitranilin kuppelt die wässrige Lösung nicht, erst auf Zusatz von Alkali entsteht ein orangeroter, wasserlöslicher Farbstoff, den die freie Oxysäure sofort gibt. Abspaltung der Carbäthoxygruppe erfolgt außer durch Alkalien teilweise schon beim längeren Stehen einer wässrigen Lösung sowie bei der Fällung mittels Alkohols, ferner beim Trocknen in der Wärme.

Die Analyse des im Vakuum über Phosphorpentoxyd getrockneten, hygroskopischen Salzes ergab Werte, die mit den für die Formel $C_{13}H_9O_{12}S_3K_3$ eines 2-Carbäthoxy-oxynaphthalin-3, 6, 8-trisulfosauren Kaliums (II) berechneten gut übereinstimmen.

5·432 mg Substanz gaben 5·405 mg CO_2 , 0·863 mg H_2O ;
 0·1897 g " " 0·0861 g K_2SO_4 ;
 0·2582 g " " 0·0884 g AgJ.

Ber. für $C_{13}H_9O_{12}S_3K_3$: C 27·34; H 1·59; K 20·56; OC_2H_5 7·89.
 Gef.: C 27·14; H 1·78; K 20·37; OC_2H_5 7·12.

Um zum 2-Carbäthoxy-oxynaphthalin-3, 6, 8-trisulfochlorid zu gelangen, wurden 10 g des wie oben hergestellten 2-Carbäthoxy-oxynaphthalin-3, 6, 8-trisulfosauren Kaliums mit 30 g Phosphorpentachlorid bei 130° bis zur Verflüssigung erhitzt, danu auf Eis ausgegossen. Hierbei erstarrte das Trisulfochlorid zu einem weißlichen, körnigen Produkt, das mehrmals mit Wasser gewaschen und an der Luft getrocknet wurde. Die Ausbeute betrug 8·5 g und war somit fast theoretisch. Beim Lösen in kaltem Chloroform und Versetzen mit dem gleichen Volumen Schwefelkohlenstoff schieden sich langsam farblose Prismen ab, die schließlich konstant bei 195° schmolzen. Durch Versetzen der essigsäuren Lösung mit Wasser konnte auch eine Reinigung erzielt werden, das erhaltene Produkt war jedoch flockig. Das 2-Carbäthoxy-oxynaphthalin-3, 6, 8-trisulfochlorid ist leicht löslich in Chloroform, Eisessig, Alkohol und Aceton, schwerer in Schwefelkohlenstoff, Äther und Benzol. Das in kristallisierte Form übergeführte Produkt löst sich viel schwerer als wie das Rohprodukt. Gegen Wasser ist es selbst in der Hitze ziemlich beständig, alkoholische Lauge, ebenso wässrige Lauge in der Wärme, bewirkt nicht nur vollständige Abspaltung der Carbäthoxygruppe, sondern auch Verseifung der Sulfochloridreste,

weshalb auch eine alleinige Abspaltung der Schutzgruppe, wie dies Anschütz⁵ beim 2-Acetoxy-naphthol-1-sulfochlorid gelang, nicht durchgeführt werden konnte.

In alkoholischer Lösung zeigte 2-Carbäthoxy-oxynaphthalin-3,6,8-trisulfochlorid mit Eisenchloridlösung keine Verfärbung, im Gegensatz zu dem auf anderem Wege dargestellten 2-Oxynaphthalin-3,6,8-trisulfochlorid vom Schmelzpunkt 196°. Der Mischschmelzpunkt beider Substanzen ergab eine Depression und lag bei etwa 160°.

Die im Vakuum zur Gewichtskonstanz getrocknete Verbindung ergab bei der Analyse Werte, die mit den für die Formel $C_{13}H_9O_9S_3Cl_3$ eines 2-Carbäthoxy-oxynaphthalin-3,6,8-trisulfochlorids (III) berechneten gut übereinstimmten.

5·531 mg Substanz gaben 6·146 mg CO_2 , 0·940 mg H_2O ;
 0·1549 g " " 0·1314 g AgCl, 0·2135 g $BaSO_4$;
 0·1627 g " " 0·1374 g AgCl, 0·2212 g $BaSO_4$;
 0 2151 g " " 0·0938 g AgJ.

Ber. für $C_{13}H_9O_9S_3Cl_3$: C 30·49; H 1·77; S 18·80; Cl 20·79;
 OC_2H_5 8·80.

Gef.: C 30·31; H 1·90; S 18·93, 18·67; Cl 20·98, 20·89;
 OC_2H_5 8·37.

5 g rohes 2-Carbäthoxy-oxynaphthalin-3,6,8-trisulfochlorid wurden in Äther gelöst, mit einer ätherischen Lösung von 5·5 g Anilin (d. s. 6 Mole) langsam versetzt und eine halbe Stunde lang unter Rückflußkühlung erwärmt. Hierbei schied sich das Anilid neben salzsaurem Anilin aus, der Äther wurde verdampft und das zurückbleibende, zähflüssige Produkt bis zum Erstarren mit starker Salzsäure behandelt. Die Ausbeute betrug 5·3 g (d. i. zirka 90% der Theorie). Das Anilid ist in Alkohol, Aceton und Eisessig leicht, in Benzin und Benzol sehr schwer löslich. Aus Benzol kristallisierten nach langem Kochen geringe Mengen des Anilids in feinkörnigen Kristallen, die auch nach mehrmaligem Umkristallisieren keinen scharfen Schmelzpunkt zeigten, sondern zwischen 146—151° schmolzen. Mit Eisenchloridlösung zeigte dieses Produkt in alkoholischer Lösung starke Braunfärbung. Wurde das Rohprodukt aus verdünntem Eisessig mehrmals umkristallisiert, so erhöhte sich wohl der Schmelzpunkt auf 152—155°, die Substanz ergab jedoch in allen Fällen bei der Analyse Werte, welche zeigten, daß durch das Behandeln mit Anilin bzw. durch das mehrmalige Umkristallisieren die Carbäthoxygruppe quantitativ verseift worden war. Zum Beweis wurde das Rohanilid mehrere Stunden lang mit alkoholischem Kali verseift und dann mit Säure ausgefällt, wobei ein aus verdünnter Essigsäure in büschelförmigen Aggregaten kristallisierendes Produkt vom konstanten Schmelzpunkt bei 152—155° erhalten wurde, das mit dem obigen (ohne

⁵ A. 415, 90 (1918).

absichtliche Verseifung erhaltenen), gleichfalls bei 152—155^o schmelzenden Produkt sowie mit einem auf anderem Wege dargestellten 2-Oxynaphthalin-3,6,8-trisulfanilid⁶ durch Mischschmelzpunkt identifiziert werden konnte. Für das Vorliegen der letztgenannten Verbindung sprachen auch die Analysen der nach den zwei ersten Verfahren erhaltenen Produkte, die, im Vakuum über Schwefelsäure zur Gewichtskonstanz gebracht, bei der Analyse Werte gaben, die mit den für die Formel $C_{28}H_{23}O_7N_3S_3$ eines 2-Oxynaphthalin-3,6,8-trisulfanilids (VIII) berechneten gut übereinstimmten. Die aus Benzol umkristallisierte Verbindung enthielt nur mehr zirka 0.04% Äthoxyl.

A. Produkt aus Benzol:

0.1271 g Substanz gaben 7.55 cm³ N (20°, 752 mm);

0.1654 g „ „ 0.0002 g AgJ.

Ber. für $C_{31}H_{27}O_9N_3S_3$: N 6.17; OC_2H_5 6.60.

Gef.: N 6.85; OC_2H_5 0.04.

B. Mit alkoholischer Lauge verseiftes Produkt:

5.107 mg Substanz gaben 10.294 mg CO₂, 1.751 mg H₂O;

0.1208 g „ „ 7.20 cm³ N (20°, 752 mm);

0.1139 g „ „ 6.82 cm³ N (18°, 746 mm).

0.1042 g „ „ 0.1185 g BaSO₄.

Ber. für $C_{28}H_{23}O_7N_3S_3$: C 55.14; H 3.80; N 6.90; S 15.79.

Gef.: C 54.97; H 3.84; N 6.87, 6.89; S 15.62.

2. 2-Oxytrimercaptonaphthalin und Derivate.

Die Reduktionsversuche ergaben zunächst offenbar infolge der verseifenden Wirkung der bei der Reduktion zur Anwendung gelangenden wässrigen Medien (Reduktionen unter Ausschluß von Wasser verliefen erfolglos) nur sehr schlechte Ausbeuten. In verhältnismäßig bester Ausbeute wurde das 2-Carbäthoxy-oxy-3,6,8-trimercaptonaphthalin bei der Reduktion in alkoholischer Lösung erhalten. Wurde hiebei anfangs in der Kälte gearbeitet und erst zum Schluß erwärmt, so wurde auch hier bestenfalls eine 10%ige Ausbeute erzielt. Als günstiger erwies sich die Einhaltung der folgenden Reaktionsbedingungen. Eine Suspension von 18 g Zinkstaub in 50 cm³ Alkohol wurde zum Sieden erhitzt und 5 g festes Trisulfochlorid partienweise in das siedende Gemisch eingetragen, wobei das Chlorid rasch in Lösung ging und infolge teilweiser Verseifung eine gelbliche Färbung auftrat. Nach kurzem Erhitzen wurden 45 cm³ konzentrierter Salzsäure derart partienweise eingetragen, daß stets lebhaft Gasentwicklung zu beobachten war. Nach vollständigem Eintragen der angegebenen Salzsäuremenge wurde

⁶ Monatsh. f. Ch. 49, 201 (1928).

noch kurze Zeit am Wasserbade erhitzt und heiß in ein größeres Volumen angesäuerten Wassers filtriert. Das Mercaptan schied sich pulverig, flockig oder auch ölig ab und wurde nach längerem Stehen abfiltriert und mit Wasser gewaschen. Die Ausbeute an Rohprodukt betrug 15—25% der Theorie.

Das auf diese Weise erhaltene Mercaptan konnte nicht zur Kristallisation gebracht werden und wurde seine Reinigung auch noch dadurch erschwert, daß es mit Wasserdampf praktisch nicht flüchtig ist. Es zeigt einen charakteristischen Geruch, ist außerordentlich leicht oxydabel und geht in feuchtem Zustande, noch rascher bei Anwesenheit von Alkali, in Di- bzw. Polysulfide über. Das Mercaptan weist keinen scharfen Schmelzpunkt auf, dieser liegt vielmehr bei 80—86°. Anscheinend wird bei dieser Temperatur der Carbäthoxylrest abgespalten, da in der schmelzenden Substanz eine Gasentwicklung beobachtet werden konnte.

Frisch dargestellt, ist das 2-Carbäthoxy-oxy-3, 6, 8-trimercaptanaphthalin leicht löslich in Alkohol, Äther und Chloroform, schwerer in Benzol und Schwefelkohlenstoff. In alkoholischer Lösung oxydiert es sich rasch zu unlöslichem Polysulfid, Eisenchloridlösung fällt sofort solches aus. In Alkali ist das Mercaptan mit gelber Farbe löslich, welche beim Stehen, rascher beim Erwärmen, in Braun übergeht unter gleichzeitiger Verseifung der Carbäthoxygruppe und Oxydation zu Disulfid. Schon beim Versuch, das Mercaptan aus seiner Lösung in Alkali durch Ausfällen mit Säure rein zu gewinnen, traten diese Erscheinungen ein. Ferner wurde versucht, das 2-Carbäthoxy-oxy-3, 6, 8-trimercaptanaphthalin durch Destillation im Vakuum zu reinigen und hiebei in geringer Menge ein nach dem Erstarren farbloses, fettiges, kristallinisches Destillat erhalten, das einen scharfen Schmelzpunkt bei 81° zeigte. Es war leicht löslich in Alkohol und Kalilauge, in letzterer mit brauner (nicht gelber!) Farbe und durch Säuren wieder fällbar. Eisenchlorid gab auch hier, der alkoholischen Lösung zugefügt, sofort eine Fällung von Polysulfid. Die Hauptmenge des zur Destillation verwendeten Mercaptans hatte sich unter heftigem Aufschäumen im Kolben zersetzt. Zur näheren Untersuchung sowie zur Ausföhrung von Analysen waren die gefaßten Mengen des Destillates unzureichend.

2-Carbäthoxy-oxy-3, 6, 8-trimercaptanaphthalin gab nach dem Lösen in kalter 2n. Kalilauge, mit diazotiertem *p*-Nitranilin gekuppelt, einen dunkelroten Farbstoff. Wurde statt in Kalilauge in Alkohol gelöst, so entstand bei Zusatz der Diazolösung kein Farbstoff, sondern der weißgelbe Niederschlag des in sauren Medien unlöslichen Mercaptans (bzw. auch Disulfids), der nach und nach in den vorerwähnten Farbstoff überging, entsprechend der allmählichen Verseifung der Carbäthoxygruppe und dem Eintritt der Azogruppe in Stellung 1.

Die alkoholische Lösung des Mercaptans lieferte mit einer Lösung von Bleiacetat in Alkohol, der einige Tropfen verdünnter Essigsäure zugesetzt waren, ein tieforangefarbenes Bleisalz. Nach der Reinigung durch mehrmaliges Auskochen mit Alkohol und Wasser und Trocknen der Substanz im Vakuum über Phosphorpentoxyd lieferte die Analyse dieser Verbindung Werte, welche mit den für die Formel $C_{13}H_9O_3S_3Pb_3$ des Bleisalzes eines 2-Carbäthoxy-oxy-3, 6, 8-trimercaptanaphthalins (IV) berechneten in Einklang standen.

0.1978 g Substanz gaben 0.1456 g $PbSO_4$;
 0.1501 g „ „ 0.1098 g $PbSO_4$.

Ber. für $C_{13}H_9O_3S_3Pb_3$: Pb 50.12.
 Gef.: Pb 50.29, 49.97.

Zufolge seiner außerordentlichen Oxydierbarkeit konnte das 2-Carbäthoxy-oxy-3, 6, 8-trimercaptanaphthalin als solches nicht isoliert werden, es wurde vielmehr versucht, es zur näheren Charakterisierung in das Carbäthoxyderivat überzuführen. Beim Schütteln der Lösung von 2 g frisch hergestelltem Mercaptan in der entsprechenden Menge kalter 2 n. Kalilauge mit überschüssigem Chlorkohlensäureäthylester trat lebhafte Reaktion und Erwärmung des Gemisches ein und es schied sich ein flockiger Niederschlag ab, der bei weiterem Zusatz von Chlorkohlensäureäthylester ölige Konsistenz annahm. Nach dem Abkühlen wurde noch einige Zeit stehen gelassen, mit Salzsäure angesäuert, dekantiert und neuerdings mit konzentrierter Salzsäure digeriert. Nach mehreren Stunden erstarrte das Reaktionsprodukt schließlich und wurde mehrmals mit Wasser gewaschen, konnte jedoch aus den verschiedenen organischen Lösungsmitteln nicht zur Kristallisation gebracht werden. Das Derivat zeigte keinen charakteristischen Schmelzpunkt, sondern es schmolz zwischen 115 und 120° unter Aufschäumen, anscheinend infolge Abspaltung des Carbäthoxyls bei dieser Temperatur. Es war in Essigsäure, Alkohol und Benzin unlöslich, in Schwefelkohlenstoff und Tetrachlorkohlenstoff sehr schwer, in Chloroform und Benzol leicht löslich; aus letzterem ließ es sich durch Benzin in weißlichen Flocken wieder ausfällen und konnte durch öfteres Umfällen aus diesen Lösungsmitteln gereinigt werden.

Die Analysen des auf diese Weise gereinigten und sodann über Phosphorpentoxyd getrockneten Derivates deuteten darauf hin, daß das Mercaptan, aus dem die vorliegende Verbindung bereitet wurde, beim Lösen in Kalilauge bereits so weit oxydiert worden war, daß nur mehr ein Chlorkohlensäureesterrest in das Molekül eintreten konnte. Dem erhaltenen Derivat dürfte demnach die Formel $(C_{16}H_{14}O_5S_3)_n$ eines Disulfids eines 2-Carbäthoxy-oxy-monocarbäthoxytrimer-

captanaphthalins (IX) zukommen, wobei die Stelle des Eintrittes des zweiten, neben dem in Stellung 2 befindlichen Carbäthoxyreste noch vorhandenen, naturgemäß nicht feststeht.

5·253 mg Substanz gaben 9·693 mg CO₂, 1·905 mg H₂O;

0·1209 g „ „ 0·2185 g BaSO₄;

0·1237 g „ „ 0·1486 g AgJ.

Ber. für C₁₆H₁₄O₅S₃: C 50·22; H 3·69; S 25·17; OC₂H₅ 23·56.

Gef.: C 50·32; H 4·06; S 24·82; OC₂H₅ 23·05.

Wurde 2-Carbäthoxy-oxy-3, 6, 8-trimercaptanaphthalin in alkoholischer Lauge gelöst und unter Rückflußkühlung eine halbe Stunde lang zum gelinden Sieden erhitzt, so färbte sich die Lösung tief dunkel und schied, nach Verdunstung des Alkohols und nach Erkalten in verdünnte Salzsäure unter Röhren ausgegossen, ein grobflockiges, leicht filtrierbares Produkt von graugrüner Farbe ab (a). Dieses war in Lauge und Alkohol mit rein brauner Farbe leicht löslich. In der alkoholischen Lösung erzeugte Eisenchlorid eine Fällung von graugelber Farbe, offenbar Polysulfid. Mit diazotiertem *p*-Nitranilin entstand ein dunkelroter, unlöslicher Farbstoff. Die alkoholische Lösung der Verbindung bildete mit alkoholischem Bleiacetat ein ockerfarbenes Produkt, das nach der Reinigung durch mehrfaches Auskochen mit Wasser und Trocknen im Vakuum über Phosphorperoxyd bei der Analyse Werte lieferte, die darauf hinwiesen, daß das Bleisalz eines Disulfids des 2-Oxy-3, 6, 8-trimercaptanaphthalins (X) vorlag.

0·1817 g Substanz gaben 0·1234 g PbSO₄;

0·1752 g „ „ 0·1162 g PbSO₄¹.

Ber. für C₁₀H₅OS₃Pb₂: Pb 46·62.

Ber. für C₁₀H₅O₂S₃Pb₃: Pb 56·71.

Gef.: Pb 46·60, 45·31.

Zur Darstellung des 2-Oxy-3, 6, 8-trimercaptanaphthalins wurden 2·5 g der dem obigen Bleisalz zugrunde liegenden Verbindung (a) neuerlich durch Erhitzen mit 6 g Zinkstaub und 20 cm³ Salzsäure reduziert. Die tiefbraune Lösung entfärbte sich rasch unter Wiederauftreten des charakteristischen Mercaptangeruches und lieferte, nach dem Abfiltrieren vom Zinküberschuß in verdünnte Salzsäure ausgegossen, in nahezu unverminderter Ausbeute ein gelblichweißes Produkt, das aber, einmal ausgefällt, sich nur teilweise wieder in Alkohol löste, indem es sich unter leichter Verfärbung sichtlich wieder zu Disulfid, bzw. auch Polysulfid reoxydierte. Wurde es sofort nach dem Lösen in Alkohol mit alkoholischem Bleiacetat gefällt, so entstand ein rein orangefarbenes Bleisalz. Durch Auskochen mit Wasser gereinigt und im Vakuum über Phosphorperoxyd getrocknet, lieferte dieses bei der Analyse Werte, die gut mit den für die Formel C₁₀H₅OS₃Pb₃ des Bleisalzes eines

¹ Produkt eines Parallelversuches.

2-Oxy-3, 6, 8-trimercaptonaphthalins (XI) berechneten Werten übereinstimmten.

0·1547 g Substanz gaben 0·1280 g PbSO₄;

0·1510 g " " 0·1247 g PbSO₄.

Ber. für C₁₀H₅O₃S₃Pb₃: Pb 56·71.

Gef.: Pb 56·53, 56·42.

Aus dem 2-Carbäthoxy-oxy-3, 6, 8-trimercaptonaphthalin (IV) wurde ferner der Methyläther hergestellt, indem frisch dargestelltes Mercaptan in möglichst wenig Alkohol gelöst, mit der eineinhalb- bis zweifachen Gewichtsmenge an Dimethylsulfat versetzt und nun unter dauerndem Schütteln mit der erforderlichen Menge 2n. Sodalösung behandelt wurde. Es trat Reaktion unter gelinder Erwärmung ein und rasch schied sich aus der Lösung ein anfangs flockiges Produkt von schwach rosa bis bräunlicher Farbe ab, das beim weiteren Schütteln sich bald zusammenballte und ölige Konsistenz annahm, die es nach dem Ansäuern der Lösung und Digerieren mit Salzsäure beibehielt. Nach dem Trocknen im Vakuum über Schwefelsäure zeigte das Rohprodukt das gleiche Gewicht wie die aufgewendete Mercaptanmenge. Es war leicht löslich in Benzol, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Aceton und Eisessig, schwerer in Tetrachlorkohlenstoff und Benzin, teilweise löslich in Alkohol, schied sich jedoch aus allen genannten Lösungsmitteln in öligter Form aus. Eine teilweise Reinigung der Verbindung gelang durch Versetzen ihrer benzolischen Lösung mit Benzin, wobei ein brauner Niederschlag sich abschied, die Hauptmenge jedoch gelöst blieb und erst nach Verdunstung der abfiltrierten Lösung als nahezu farbloses Öl erhalten wurde. Nach längerer Behandlung im Vakuum erstarrte dieses ölige Produkt schließlich unter Aufblähen zu einer spröden Masse, die jedoch keinen charakteristischen Schmelzpunkt zeigte. Gegen kalte, verdünnte Kalilauge war dieses Derivat beständig, beim Erwärmen damit trat zunächst eine grüngelbe Färbung und sodann Lösung der Substanz in Erscheinung. Die alkoholische Lösung der Verbindung gab mit Eisenchloridlösung keine Verfärbung, sondern eine weißliche Fällung infolge teilweiser Abscheidung der gelösten Substanz. In alkoholischer Lauge löste sich die Verbindung leicht in der Wärme und zeigte die tiefbraune Lösung deutliche, grüne Fluoreszenz.

Die Analyse der auf oben angegebene Weise gereinigten und im Vakuum über Schwefelsäure getrockneten Substanz ergab Werte, welche mit den für die Formel C₁₆H₁₈O₃S₃ eines 2-Carbäthoxy-oxy-3, 6, 8-trimethylmercaptonaphthalins (V) errechneten gut übereinstimmten.

5·007 mg Substanz gaben 9·907 mg CO₂, 2·261 mg H₂O;

5·361 mg " " 10·603 mg CO₂, 2·489 mg H₂O;

0·1327 g " " 0·2644 g BaSO₄.

Ber. für C₁₆H₁₈O₃S₃: C 54·18; H 5·12; S 27 15.

Gef.: C 53·96, 53·94; H 5·05, 5·19; S 27·37.

Wurde bei der Methylierung ein 2-Carbäthoxy-oxy-3, 6, 8-trimercaptonaphthalin verwendet, welches einige Zeit in feuchtem Zustande gestanden hatte oder aus Kalilauge umgelöst worden war, oder wurde statt in kaltem, in heißem Alkohol gelöst bzw. schon vor dem Zusatze des Dimethylsulfats die erforderliche Sodalösung hinzugefügt, so entstand in wechselnden Mengen neben dem vorgenannten öligen Produkt ein zweites, das infolge seiner völligen Unlöslichkeit in Benzin von dem anderen leicht durch Fällung der benzolischen Lösung beider mit Benzin getrennt werden konnte. Mehrmals in der eben angedeuteten Weise umgefällt, stellte diese Verbindung ein schwach rosa gefärbtes Pulver dar, welches jedoch ebenfalls keinen charakteristischen Schmelzpunkt aufwies. Außer in Benzol löste es sich leicht in Chloroform, woraus es durch Benzin gleichfalls in Flocken gefällt werden konnte, und in heißem Eisessig, aus dem es nach dem Verdünnen mit Wasser bis zur beginnenden Trübung und nach langsamem Erkalten in derselben Form ausschied. In Alkohol war das Derivat kaum löslich und konnte eine Reaktion mit Eisenchlorid nicht beobachtet werden. Nach der Verseifung durch halbstündiges Kochen mit alkoholischer 2 n. Kalilauge lieferte das Produkt, mit diazotiertem *p*-Nitranilin gekuppelt, einen violettroten Farbstoff.

Im Vakuum über Schwefelsäure zur Gewichtskonstanz gebracht, ergab die Substanz bei der Analyse Werte, welche mit den für die Formel $(C_{15}H_{15}O_3S_3)_2$ eines 2, 2'-Di-(carbäthoxy-oxy)-tetramethylmercaptodina-phthalindisulfids (XII) berechneten gut übereinstimmten.

5·262 mg Substanz gaben 10·288 mg CO₂, 2·139 mg H₂O;
 5·516 mg " " 10·749 mg CO₂, 2·265 mg H₂O;
 0·0498 g " " 0·1034 g BaSO₄.

Ber. für $(C_{15}H_{15}O_3S_3)_2$: C 53·05; H 4·46; S 28·35.
 Gef.: C 53·32, 53·15; H 4·55, 4·60; S 28·52.

Zur Darstellung des 2-Oxy-3, 6, 8-trimethylmercaptanaphthalins wurde das aus 2-Carbäthoxy-oxy-3, 6, 8-trimercaptonaphthalin durch Methylieren erhaltene ölige Derivat (V) der Verseifung unterworfen. Es wurden zu diesem Zwecke 2 g der genannten Verbindung mit überschüssiger alkoholischer 2 n. Kalilauge erwärmt, wobei die Substanz ziemlich rasch sich löste. Die Lösung nahm sofort eine tiefbraune Färbung an und zeigte deutliche, grüne Fluoreszenz. Zur vollständigen Abspaltung der Carbäthoxygruppe wurde noch zwei Stunden lang unter Rückflußkühlung bei gelindem Sieden erhalten, sodann der überschüssige Alkohol verdampft und die Lösung erkalten gelassen. Nach dem Abfiltrieren wurde diese unter dauerndem Rühren in kalte, verdünnte Salzsäure ausgegossen, wobei sich ein festes, grobflockiges Produkt von rötlichgrauer Farbe abschied, das nach einiger Zeit abfiltriert und über

Schwefelsäure getrocknet wurde. Die Ausbeute betrug 1.5 g. Das erhaltene Produkt war leicht löslich in verdünnter Kalilauge, durch Säuren wieder fällbar, ferner löslich in Benzol, Chloroform, Schwefelkohlenstoff und Alkohol, unlöslich in Benzin. Es kristallisierte aus einem Gemisch von 8 Teilen Petroläther und 1 Teil Benzol, worin es nur nach längerem Kochen sich löste, in körnigen, rötlichen Kristallen. Die Färbung dieser Kristalle, welche von einer öligen Verunreinigung herrührte, konnte bei Verwendung der genannten Lösungsmittel nicht ganz entfernt werden; wurde jedoch die Substanz aus heißem, verdünntem Alkohol umkristallisiert, so schied sie sich schon bei der ersten Kristallisation nach dem langsamen Erkalten der Lösung in nahezu farblosen, feinen Nadelchen ab, welche nach wiederholtem Umkristallisieren schließlich konstant bei 140° (innerhalb eines Grades) schmolzen. Eisenchlorid erzeugte in einer konzentrierten alkoholischen Lösung der Verbindung eine weißliche Fällung infolge Abscheidung der gelösten Substanz, während in alkoholischer Lösung, welche nur geringe Mengen des Körpers enthielt, auf Eisenchloridzusatz eine rotbraune Färbung zu beobachten war.

Die im Vakuum über Phosphorpentoxyd getrocknete Verbindung ergab bei der Analyse Werte, welche mit den für die Formel $C_{13}H_{14}OS_3$ eines 2 - Oxy - 3, 6, 8 - trimethylmercaptophthalins (VI) berechneten gut übereinstimmen.

5.162 mg	Substanz	gaben	10.351 mg	CO_2 ,	2.308 mg	H_2O ;
5.596 mg	"	"	11.312 mg	CO_2 ,	2.611 mg	H_2O ;
0.1096 g	"	"	0.2700 g	$BaSO_4$;		
0.1533 g	"	"	0.3784 g	$BaSO_4$;		
0.0568 g	"	"	0.0818 g	$AgCl$.		

Ber. für $C_{13}H_{14}OS_3$: C 55.26; H 5.00; S 34.08; SCH_3 50.04.

Gef.: C 54.69, 55.13; H 5.00, 5.22; S 33.83, 33.90; SCH_3 47.31.

Wurde baumwollenes Gewebe mit einer alkalischen Lösung der vorstehenden Verbindung geklotzt und das derartig vorbehandelte Gewebe durch eine aus *p*-Nitranilin bereitete Diazolösung durchgezogen, so entstand auf der Baumwollfaser ein rotvioletter Farbstoff, der auch in Substanz hergestellt wurde. Er ist vollständig unlöslich in Wasser und verdünnten Säuren; in konzentrierter, kalter Schwefelsäure löste er sich ohne Veränderung, beim Erhitzen damit trat bei etwa 80° Zersetzung unter Braunfärbung ein. Bei Behandlung der Färbung auf Baumwolle mit kalter Chlorkalklösung konnte keine merkliche Veränderung beobachtet werden.

Über Schwefelsäure im Exsikkator zur Gewichtskonstanz getrocknet, ergab der Farbstoff bei der Analyse einen Stickstoffwert, der mit dem für die Formel $C_{13}H_{17}O_3N_3S_3$ eines

4 - Nitrobenzol - diazo - 2 - oxy - 3, 6, 8 - trimethyl-
mercaptanaphthalins (VII) berechneten in Einklang
stand.

0·0984 g Substanz gaben 7·89 cm^3 N (19°, 756 mm).

Ber. für $C_{19}H_{17}O_3N_3S_3$: N 9·74.

Gef.: N 9·32.
