

Über die farbvertiefende Wirkung der Methylmercaptogruppe in Azofarbstoffen

(II. Mitteilung)

Von

Eugen Blumenstock-Halward und Eugen Riesz

Aus dem Laboratorium für Chemische Technologie der Universität in Wien

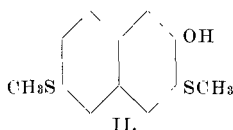
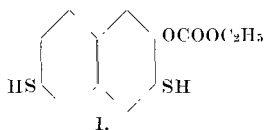
(Vorgelegt in der Sitzung am 21. Juni 1923)

In der vorhergehenden Mitteilung war ausgehend von der 2-Naphthol-3, 6, 8-trisulfosäure neben anderen Mercaptanderivaten auch das 3, 6, 8-Tri-(methylmercapto)-2-naphthol hergestellt und gezeigt worden, daß letztere Verbindung bei der Kuppelung mit diazotierten Basen Farbstoffe liefert, deren Nuance infolge der farbvertiefenden Wirkung der Methylmercaptogruppe nach Blau verschoben ist.

In vorliegender Arbeit sollten nun die entsprechenden Versuche mit dem analogen Derivate der 2-Naphthol-3, 6-disulfosäure durchgeführt werden, zunächst um zu prüfen, ob und inwieweit die Farbnuance von der Anzahl der Methylmercaptogruppen abhängig ist, weiterhin, weil in dieser Verbindung die Stellung 8 frei ist, folglich die Kuppelung leichter erfolgen sollte und endlich, weil im Falle einer praktischen Verwertung die Anwendung einer Disulfosäure sich ökonomischer gestalten dürfte als die einer Trisulfosäure.

Zur Herstellung der gewünschten Verbindung wurde 2-Naphthol-3, 6-disulfosäure mit Chlorkohlensäureäthylester in das Carbäthoxyderivat und dieses mittels Phosphorpentachlorids in das am hiesigen Laboratorium zwecks Konstitutionsaufklärung der bei der Einwirkung von Chlorsulfonsäure auf 2-Naphthol entstehenden Disulfochloride¹ auf diesem Wege bereits dargestellte 2-Carbäthoxy-oxy-naphthalin-3, 6-disulfochlorid umgewandelt.

Die Reduktion des 2-Carbäthoxy-oxy-naphthalin-3, 6-disulfochlorids führte dann zum 2-Carbäthoxy-oxy-3, 6-dimercaptanaphthalin (I), welches beim Methylieren mit Dimethylsulfat im alkalischen Medium mit anschließender Verseifung der Carbäthoxylgruppe das gewünschte 2-Oxy-3, 6-di-(methylmercapto)-naphthalin (II) lieferte.

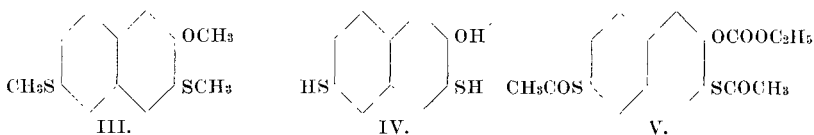


Dieses wurde nun mit diazotiertem *p*-Nitranilin gekuppelt und ergab hiebei einen rotvioletten Eisfarbstoff, der dem ana-

¹ Monatsh. f. Ch., 49, 201 (1923).

logen, aus 2-Oxy-3, 6, 8-tri-(methylmercapto)-naphthalin hergestellten Farbstoff² sehr ähnlich war. Der Hinzutritt einer dritten Methylmercaptogruppe scheint also auf die Farbnuance keinen wesentlichen Einfluß zu haben.

Durch weitere Methylierung wurde aus dem 2-Oxy-3, 6, di-methylmercapto-naphthalin das 2-Methoxy-3, 6-di-(methylmercapto)-naphthalin (III) hergestellt, während die Stammsubstanz dieser Verbindungen, das 2-Oxy-3, 6-dimercaptanaphthalin (IV) durch Verseifung des 2-Carbäthoxy-oxy-3, 6-dimercaptanaphthalins (I) entstand. Schließlich wurde noch durch reduzierende Acetylierung aus dem 2-Carbäthoxy-oxy-naphthalin-3, 6-disulfochlorid das 2-Carbäthoxy-oxy-3, 6-di-(acetylmercapto)-naphthalin (V) erhalten.



Versuchsteil.

(Bearbeitet von Paul G. Bum.)

5 g 2-Carbäthoxy-oxynaphthalin-3, 6-disulfochlorid³ wurden zur Reduktion in ein siedendes Gemisch von 50 cm^3 Alkohol und 20 g Zinkstaub langsam eingetragen und hierauf nach und nach 45 cm^3 konzentrierte Salzsäure zugesetzt. Da bei längerem Erhitzen ohne neuerlichen Zusatz von Reduktionsmitteln, wie dies bereits die Verfärbung andeutete, Reoxydation eintrat, wurde bereits nach 5 Minuten heiß filtriert, der Rückstand eventuell noch einmal mit konzentrierter Salzsäure ausgekocht, die Filtrate vereinigt und aus ihnen das Mercaptan mit viel verdünnter Salzsäure in Form voluminöser, weißer Flocken ausgefällt (etwa 0·5 g). Das abgesaugte, mit verdünnter Salzsäure, dann mit Wasser nachgewaschene, im Vakuum getrocknete Produkt zeigte, aus Benzol umkristallisiert, den konstanten F. P. von 117°. Die Verbindung ist in den üblichen organischen Lösungsmitteln leicht löslich, zeigt mit Eisenchlorid in alkoholischer Lösung keine Hydroxylreaktion. Die Analysen der im Vakuum über Chlorcalcium zur Konstanz gebrachten Substanz ergaben Werte, welche mit den für die Formel $C_{13}H_{12}O_3S_2$ eines 2-Carbäthoxy-oxy-3, 6-dimercaptanaphthalins (I) berechneten in guter Übereinstimmung standen.

5·389 mg Substanz gaben 10·970 mg CO_2 , 2·155 mg H_2O
 4·963 mg „ „ 10·057 mg CO_2 , 1·943 mg H_2O
 0·1063 g „ „ 0·1787 mg $BaSO_4$.

Ber. für $C_{13}H_{12}O_3S_2$: C 55·66 H 4·32 S 22·89.
 Gef.: C 55·52, 55·57; H 4·47, 4·41; S 23·09.

² Siehe vorangehende I. Mitteilung.

³ l. c.

Das 2-Carbäthoxy-oxy-3,6-dimercaptonaphthalin wurde hierauf in wenig Alkohol gelöst, mit der berechneten Menge Dimethylsulfat und dann nach und nach mit Natriumcarbonat versetzt und geschüttelt, worauf das Methylprodukt als weißer Kristallbrei ausfiel, der behufs Verseifung mit zweifach normaler alkoholischer Kalilauge zirka 20 Minuten gekocht wurde. Nach Abdunsten der Hauptmenge des Alkohols wurde mit verdünnter Salzsäure angesäuert und dann durch Zusatz von Wasser eine sich nach einigem Stehen in Nadelchen umwandelnde, weiße Masse abgeschieden. Aus verdünntem Alkohol umkristallisiert, zeigte sie den konstanten F. P. von 125°. Das Produkt gab beim Versetzen mit Eisenchlorid in alkoholischer Lösung eine Grünfärbung (Hydroxylreaktion) und war in den meisten organischen Lösungsmitteln äußerst leicht, in Wasser dagegen sehr schwer löslich.

Die Analysen der im Vakuum über Chlorealcium zur Konstanz gebrachten Substanz ergaben Werte, die mit den für die Formel $C_{12}H_{12}OS_2$ eines 2-Oxy-3,6-di-(methylmercapto)-naphthalins (II) berechneten in Übereinstimmung standen.

5·078 mg Substanz gaben 11·242 mg CO_2 , 2·49 mg H_2O

0·1025 mg „ „ 0·2017 g $BaSO_4$

0·1528 mg „ „ 0·0179 g $AgCl$.

Ber. für $C_{12}H_{12}OS_2$: C 60·96; H 5·12; S 27·15; SCH_3 39·87.

(Gef.: C 60·38; H 5·49; S 27·03; SCH_3 38·61.

Das 2-Oxy-3,6-di-(methylmercapto)-naphthalin wurde in einem geringen Überschuß zweifachnormaler wässriger Kalilauge gelöst und unter Eiskühlung mit diazotiertem *p*-Nitranilin gekuppelt. Der ausfallende rotviolette Farbstoff wurde auf der Nutsche mehrmals bis zum Verschwinden der salzsauren Reaktion mit Wasser gewaschen, im Vakuum scharf getrocknet und aus Toluol umkristallisiert, wobei er prächtige, lange, rotviolette Nadeln von F. P. 258° lieferte. Wurde ein Baumwollgewebe mit der alkalischen Lösung des Oxy-di-(methylmercapto)-naphthalins geklotzt und dann auf der Faser mit diazotiertem *p*-Nitranilin der Farbstoff entwickelt, so zeigte sich eine rotviolette, aber braunstichige Nuance, die trotz guter Wasch- und Alkaliechtheit infolge ihrer Glanzlosigkeit offenbar keine praktische Bedeutung hat.

Die Analyse des über Chlorealcium zur Konstanz gebrachten Farbstoffes ergab Werte, welche auf das Vorliegen eines kristalltoluolhaltigen 2-Oxy-3,6-di-(methylmercapto)-naphthalin-1-azo-4'-nitrobenzols von der Formel $(C_{18}H_{15}O_3N_3S_2)_2 \cdot C_7H_8$ hinwiesen. Beim Trocknen im Vakuum über Phosphorpentoxyd verflüchtigte sich bei 95° das Kristalltoluol. Die bei 95° zur Gewichtskonstanz gebrachte Verbindung gab dann Werte, die mit den für die Formel $C_{18}H_{15}O_3N_3S_2$ eines 2-Oxy-3,6-di-(methylmercapto)-

naphthalin-1-azo-4'-nitrobenzols berechneten in Einklang standen.

5·237 mg	Substanz	gaben	11·629 mg	CO ₂ ;	2·166 mg	H ₂ O	
4·527 mg	"	"	10·082 mg	CO ₂ ;	1·970 mg	H ₂ O	
5·024 mg	"	"	0·436 cm ³	N (20°, 742 mm)			
5·964 mg	"	"	6·315 mg	BaSO ₄			
6·853 mg	"	"	0·722 mg	Gewichtsverlust			
5·311 mg	(bei 95° getrocknete)	Substanz	gaben	10·880 mg	CO ₂ ,	1·842 mg	H ₂ O.
	Ber. für	(C ₁₈ H ₁₅ O ₃ N ₃ S ₂) ₂ C ₇ H ₈ :		C 59·82;	H 4·44;	N 9·74;	S 14·87;
				C ₇ H ₈	10·54.		
	Gef.:			C 60·56,	60·74;	H 4·41,	4·62;
				N 9·87;	S 14·54;	C ₇ H ₈	10·54.
	Ber. für	C ₁₈ H ₁₅ O ₃ N ₃ S ₂ :		C 56·06;	H 3·92.		
	Gef.:			C 55·87;	H 3·88.		

Behufs vollständiger Alkylierung wurde das 2-Oxy-3,6-di-(methylmercapto)-naphthalin in konzentrierter alkoholischer Lösung mit Dimethylsulfat und hierauf nach und nach mit Natriumcarbonat versetzt und kurze Zeit geschüttelt. Beim Ansäuern mit verdünnter Salzsäure fiel ein weißer Niederschlag aus, der aus verdünntem Alkohol in Form weißer Nadelchen vom konstanten F. P. 93° auskristallisierte, die in den üblichen organischen Lösungsmitteln leicht, in Wasser sehr schwer löslich waren und mit Eisenchlorid keine Hydroxylreaktion zeigten.

Die Analyse der im Vakuum über Chlorcalcium zur Konstanz gebrachten Substanz ergab Werte, die mit den für die Formel C₁₃H₁₄OS₂ eines 2-Methoxy-3,6-di-(methylmercapto)-naphthalins (III) berechneten in guter Übereinstimmung standen.

4·586 mg	Substanz	gaben	10·433 mg	CO ₂ ,	2·279 mg	H ₂ O.
	Ber. für	C ₁₃ H ₁₄ OS ₂ :		C 63·34;	H 5·64.	
	Gef.:			C 62·05;	H 5·56.	

Zur Darstellung des 2-Oxy-3,6-dimercaptanaphthalins wurde die konzentrierte alkoholische Lösung des 2-Carbäthoxyoxy-3,6-dimercaptanaphthalins mit einer sehr stark verdünnten alkoholischen Lauge zirka 20 Minuten erwärmt und nach dem Abkühlen mit konzentrierter Salzsäure und viel Wasser versetzt. Das freie Mercaptan fiel hierbei als rein weiß gefärbtes, flockiges Produkt aus, welches nach dem Absaugen und Trocknen aus Benzin-Benzol umkristallisiert wurde. Die hierbei erhaltenen prächtigen, farblosen Kristalle vom konstanten F. P. 152° zeigten beim Versetzen mit Eisenchlorid in alkoholischer Lösung eine deutliche, blaugrüne Verfärbung (Hydroxylreaktion).

Die Analysen der im Vakuum über Chlorcalcium zur Konstanz gebrachten Substanz ergaben Werte, welche mit den für die Formel C₁₀H₈OS₂ eines 2-Oxy-3,6-dimercaptanaphthalins (IV) berechneten in guter Übereinstimmung standen.

0·1633 g Substanz gaben 0·3438 g CO₂, 0·0602 g H₂O

0·1427 g „ „ 0·3233 g BaSO₄

0·1656 g „ „ 0·3623 g BaSO₄.

Ber. für C₁₀H₈OS₂: C 57·64; H 3·87; S 30·81.

Gef.: C 57·42; H 4·12; S 31·12, 30·05.

Behufs reduzierender Acetylierung des 2-Carbäthoxy-oxy-naphthalindisulfochlorids wurde dasselbe mit überschüssigem Essigsäureanhydrid, Eisessig, Zinkstaub und entwässertem Natriumacetat zirka 4 Stunden zu gelindem Sieden erhitzt, hierauf filtriert und das Acetylderivat mit Wasser ausgefällt, nach dem Absitzen dekantiert und aus Benzin unter Zusatz von wenig Benzol umkristallisiert. Die dabei erhaltenen warzenförmigen Kristallbüschel vom konstanten F.P. 120°, die aber immer noch einen gelben Stich zeigten, gaben im Vakuum, über Phosphorpentoxyd zur Konstanz gebracht, bei der Analyse Werte, welche auf das Vorliegen eines 2 - Carbäthoxy-oxy - 3, 6 - di - (acetylmercapto) - naphthalins (V) C₁₇H₁₆O₅S₂ hinwiesen.

4·939 mg Substanz gaben 10·238 mg CO₂, 1·752 mg H₂O

0·1553 g „ „ 0·9124 g AgJ.

Ber. für C₁₇H₁₆O₅S₂: C 56·00; H 4·42; OC₂H₃ 12·36.

Gef.: C 56·53; H 3·97; OC₂H₃ 11·27.