

Zur Kenntnis der Kuppelungsreaktionen*

Von

Jakob Pollak und Erich Gebauer-Fülnegg

Aus dem Laboratorium für Chemische Technologie der Universität Wien

(Vorgelegt in der Sitzung am 12. Juli 1938)

Nach den bisherigen Anschauungen kuppeln β -Naphthol-derivate, die in Stellung -1- substituiert sind, mit diazotierten Basen entweder gar nicht oder erst nach Verdrängung des in -1- befindlichen Substituenten (siehe diesbezüglich H. Bucherer, Lehrbuch für Farbenchemie, II. Aufl., S. 376). Bloß im Falle der 2-Naphthol-1-sulfosäure konnte H. Bucherer¹ bei Kuppelung in alkalischer Lösung ein in Wasser leicht lösliches Zwischenprodukt isolieren, welchem er die Konstitution einer *O*-Azoverbindung vom Typus $R-O-N=N-R'$ zuschrieb und welches dann unter Abspaltung der Sulfogruppe (infolge Umlagerung) in Eisrot überging. Bucherer erwähnte ferner, daß auch bei der 2-Naphthol-6,8-disulfosäure sowie bei der Salicylsäure ähnliche, sehr wenig beständige Zwischenkörper entstehen. Die oben erwähnte Annahme von Bucherer bezüglich der Konstitution stand in guter Übereinstimmung mit Beobachtungen von O. Dimroth und M. Hartmann², welche derartige Verbindungen nicht nur aus aliphatischen, bzw. fettaromatischen, sondern auch aus aromatischen Verbindungen, so aus *p*-Nitrophenol (mit diazotiertem *p*-Bromanilin) in Anlehnung an Versuche von P. Grieb³ herstellen konnten, wobei es ihnen möglich war, das letztgenannte Kuppelungsprodukt, trotz der Unbeständigkeit dieser Körperklasse, sogar zur Analyse zu bringen. Als typische Reaktion für *O*-Azoverbindungen (Diazooäther) wurde von den genannten Autoren die Abspaltung des Diazostickstoffes beim Erwärmen ihrer Lösungen in den verschiedensten Lösungsmitteln, wie Alkohol, Äther, Benzol, hervorgehoben, sowie ihr Verhalten beim Erhitzen im trockenen Zustande auf zirka 80°, wobei sie sich in normale Oxyazofarbstoffe umlagern.

K. Auwers⁴ wies dann darauf hin, daß derartige Verbindungen häufig entstehen, wenn halogenierte Phenole mit besetzten ortho- und para-Stellungen mit diazotierten Basen in Reaktion gebracht werden. Derartige Körper erwiesen sich als beständiger wie die von Dimroth und Hartmann untersuchten, offen-

* Siehe vorläufige Mitteilung „Über neue *O*-Azoverbindungen“ im Akademischen Anzeiger 1926, Nr. 17.

¹ Ber. 42, 47 (1909).

² Ber. 40, 2404 (1907), und 41, 4012 (1908).

³ Ber. 17, 338 (1884).

⁴ Ber. 41, 4304 (1908); Auwers und F. Michaelis, Ber. 47, 1275 (1914); Auwers und E. Borsche, Ber. 48, 1741 (1915); siehe auch E. Rietz, Ann. d. Ch. 356, 162 (1907).

bar da sie sich nicht ohneweiters in die normalen Azoderivate umlagern konnten. Infolge ihrer graduell größeren Beständigkeit tritt zwar die unter Stickstoffentwicklung vor sich gehende Zersetzung schwieriger auf, es gelang aber A u w e r s trotzdem nicht, vollkommen richtige Analysenwerte zu erzielen, indem selbst in den günstigsten Fällen der Bromwert 1—2% von der Theorie abwich. Im Widerspruch zu Dimroths Ansicht hielt A u w e r s die in Frage stehende Körperklasse für Diazoniumsalze. Im Verlaufe der fortgeführten Untersuchungen kamen O. Dimroth, H. Leichtlin und O. Friedmann⁵ zu dem Schlusse, daß die Formulierung als „Diazoäther der Phenole“ für die Reaktionsprodukte aus schwach sauren Phenolen mit diazotierten Basen zu Recht besteht, während die „Diazoniumformel“ für die Produkte aus stark sauren Basen zutrifft.

Die eingangs erwähnte Beobachtung Bucherers an der 2-Naphthol-1-sulfosäure wurde dann neuerlich von Wahl und Lantz⁶ bestätigt. F. M. Rowe und Mitarbeiter⁷ fassen jedoch das aus 2-Naphthol-1-sulfosäure und *p*-Nitranilin erhaltene Produkt gänzlich anders auf. Auf Grund des Verhaltens gegen Alkali schließen sie nämlich, daß es sich nicht um einen Diazoäther handeln könne, sondern daß das Natriumsalz der 4-Nitrobenzol-1-azo- β -naphthochinon-1-sulfosäure vorliegen müsse.

Die Beobachtung von Bucherer blieb in der Naphtholreihe vereinzelt und sowohl Wahl und Lantz als auch Rowe und Mitarbeiter heben ausdrücklich hervor, daß es ihnen nicht gelungen ist, ähnliche Verbindungen aus in Stellung -1- mit Halogen substituierten 2-Naphtholen herzustellen. Diese Befunde schienen durch frühere Arbeiten von J. Th. Hewitt und H. V. Mitchell⁸, bzw. Cl. Smith⁹ wohl gestützt, da es auch diesen nicht gelungen war, bei der genannten Reaktion andere Produkte zu fassen als gewöhnliches Eisrot, welches „unter Eliminierung des Substituenten in Stellung eins“ entstanden war. Diese negativen Versuche waren jedoch dennoch auffällig, da bei der Kuppelung von 1-Brom-2-Naphthol mit diazotiertem *p*-Nitranilin, wie dies die oben angeführten Autoren bereits angaben, bzw. eigene Versuche zeigten, immer ein äußerst farbkraftiger, vom Eisrot schon fürs Auge völlig verschiedener, rötlichbrauner Niederschlag entstand.

Da bei der Anwendung von β -Naphthol als Komponente und Durchführung der Kuppelung unter den gleichen Bedingungen der wohlbekannte rote Niederschlag des Eisrots sich bildet, könnte in Übereinstimmung mit den früher genannten Autoren angenommen werden, daß es sich auch im vorliegenden Falle bloß um ein verunreinigtes Eisrot handelt. Daß dies nicht der Fall ist, ging einerseits aus der bei Anwendung von Bromnaphthol stets

⁵ Ber. 50, 1534 (1917).

⁶ Bull. Soc. Chim. (4) 33, 93, C. 23 III., 1361.

⁷ Journ. Chem. Soc., London, 690 (1926).

⁸ Journ. Chem. Soc., London, 89, 1167 (1906).

⁹ Journ. Chem. Soc., London, 89, 1505 (1906).

gleichbleibenden Färbung und noch viel mehr aus den quantitativen Halogenbestimmungen hervor, die ebenfalls stets beim entsprechend gewaschenen Rohprodukte, bzw. bei den gleich oft umkristallisierten Fällungen untereinander bis zu einem gewissen Grade übereinstimmende Bromwerte lieferten. Noch deutlicher kam der von der Eisrotbildung abweichende Verlauf der Kuppelung auf der Faser zum Ausdruck, wobei unter Anwendung von 1-Brom-2-naphthol eine braune Färbung auftrat, die mit einer Eisrotfärbung nicht verwechselt werden kann. Nuance und Intensität dieser Färbung waren derartig, daß sich eine nähere Untersuchung wohl zu lohnen schien, besonders da das in Substanz recht unbeständige Kuppelungsprodukt auf der Faser als Entwicklungsfarbstoff gefärbt, bedeutend stabiler, „echter“ war, so daß anfänglich sogar daran gedacht wurde, diese Färbungen technisch zu verwerten. Im Verlaufe der Untersuchungen stellte es sich aber dann allerdings heraus, daß die Alkaliechtheiten keine ausreichenden waren. Die auffallend gute Chlorechtheit verdient jedoch hervorgehoben zu werden.

Die Beobachtung beim 1-Brom-2-naphthol veranlaßte die Untersuchung einer ganzen Reihe von in Stellung -1- substituierten β -Naphtholderivaten auf ihr Verhalten gegenüber diazotierten Basen, wobei festgestellt werden konnte, daß in den meisten untersuchten Fällen Kuppelung ohne Austritt des in -1- befindlichen Substituenten erfolgt. Für den Fall des 1-Methyl-2-naphthols erwähnten dies bereits Rowe und Mitarbeiter¹⁰.

Die im Verlaufe der vorliegenden Versuche mit diazotierten Basen erhaltenen farbigen Niederschläge waren hinsichtlich ihrer Beständigkeit und Färbung sehr verschieden. Während beispielsweise das aus 1-Nitro-2-naphthol und diazotiertem *p*-Nitranilin hergestellte Kuppelungsprodukt derart unbeständig war, daß es sich schon beim Absaugen weitgehend zersetzte, war die aus 1-Brom-2-naphthol in analoger Weise erhaltene Verbindung auch in Substanz verhältnismäßig beständig und wurde deshalb genauer untersucht. Daß die letztgenannte Verbindung auf der Faser auffallend beständig ist, bzw. daß die besprochenen Farbstoffe auf der Faser beständiger sind als in Substanz, wurde bereits erwähnt. Bei der Untersuchung der von Bronnaphthol ausgehend erhaltenen Verbindung zeigte es sich, daß jeder Versuch der Reinigung durch Umkristallisieren infolge der beim Behandeln mit den verschiedensten Solventien auftretenden Veränderungen erfolglos blieb. Dieser Befund dürfte die Mißerfolge früherer Forscher zur Genüge erklären, da diese, im begreiflichen Bestreben mit vollkommen gereinigten Substanzen zu arbeiten, den primär gebildeten Farbstoff aus entsprechenden Lösungsmitteln umkristallisierten, wodurch sie als Endprodukt lediglich das (eventuell durch Umlagerung) entstandene Eisrot fassen konnten. Hewitt und Mitchell¹¹ gingen bei ihrem Reinigungsver-

¹⁰ l. c.¹¹ l. c.

fahren sogar soweit, daß sie das Kondensationsprodukt bis zur Schmelzpunkt Konstanz des hiebei gefaßten Eisrots umkristallisierten.

Während all die besprochenen Verbindungen einerseits mehr oder minder instabil sind, zeigte es sich andererseits, daß die Abspaltung des in Form der Diazokomponente eingeführten Stickstoffes keineswegs eine quantitative ist. Im Verlaufe der Zersetzung veränderte sich hiebei die jeweilige Anfangsfarbe des Reaktionsgemenges, um schließlich in ein mehr oder weniger reines Rot überzugehen.

Das vorliegende Tatsachenmaterial gestattet es allerdings noch nicht, über die Konstitution der bei der Einwirkung von diazotierten Basen auf die in Stellung -1- substituierten β -Naphtholderivate entstehenden farbigen Verbindungen endgültige Schlüsse zu ziehen. Spektroskopische Untersuchungen könnten vielleicht zur einwandfreien Aufklärung führen. Wahrscheinlich ist jedenfalls, daß der primär entstehende Niederschlag kein einheitliches Produkt darstellen dürfte. Dies ist aber nicht einmal zu erwarten, da, sowohl unter der Annahme, daß es sich im wesentlichen um das Vorliegen von Sauerstoffdiazooäthern handelt, als auch unter Zugrundelegung der von R o w e und Mitarbeitern für die 2-Naphthol-1-sulfosäure zuerst vorgeschlagenen hemichinoiden Formulierung, es sich um unbeständige Körperklassen handeln müßte, deren relative Stabilisierung auf der Faser allerdings gelungen war.

Daß die Stickstoffabspaltung beim Kochen des in Substanz vorliegenden Farbstoffes mit Lösungsmitteln bloß zum geringsten Teil eintritt, kann unter Zugrundelegung der Formulierung als *O*-Azoverbindung leicht erklärt werden. Abgesehen von der möglicherweise größeren Stabilität solcher Verbindungen in der Naphthalinreihe, können sich nämlich zwei Reaktionen nebeneinander abspielen, u. zw. einerseits Zersetzung unter Stickstoffabspaltung, andererseits Umlagerung unter Eliminierung des Substituenten in Stellung -1-. Je nach der Natur des Substituenten ist eine der beiden Reaktionen die vorherrschende. Wenn auch diese Auffassung eine zwanglose Erklärung der beobachteten Tatsachen gestatten würde, so muß doch betont werden, daß von *O*-Azoverbindungen eine derartig tiefe und intensive Färbung nicht erwartet werden sollte. Von diesem Standpunkt aus entspricht die hemichinoide Formulierung vielleicht besser¹². Man sollte auch bei Annahme dieser Konstitution beim Übergange des aus 1-Brom-2-naphthol erhaltenen Produktes in Eisrot die Abspaltung von Hypobromit erwarten, welches bisher nicht nachgewiesen werden konnte.

Es wäre wohl auch denkbar, daß in den vorliegenden Rohfarbstoffen ein Gemenge von *O*-Azoverbindungen und eines der

¹² Gegen diese Annahme spricht aber bis zu einem gewissen Grade die Tatsache, daß Chinole und Chinitrole im allgemeinen ebenfalls farblos oder schwach gefärbt sind. Siehe jedoch auch das „in prachtvollen goldgelben Blättchen kristallisierende“ 6-Brom-3-nitro-1,2-methylnaphthochinon von K. Fries und E. Hübner, Ber. 39, 448 (1903).

von Row e angenommenen hemichinoiden Verbindung analogen Stoffes vorliegt. Beide Verbindungen können als Zwischenprodukte vor Entstehung des normalen Oxy-azofarbstoffes in Betracht kommen. Mit der Möglichkeit der primären Bildung zweier verschiedener Typen von Verbindungen stünden die Beobachtungen von Row e und Mitarbeitern in Übereinstimmung, indem diese die bei der Azofarbstoffbildung aus Tobiassäure entstehenden Zwischenprodukte nur in bestimmten Fällen durch Alkali in der nach ihrer Ansicht für die hemichinoide Formulierung charakteristischen Weise zersetzen konnten. Der in vorliegender Arbeit beobachtete abweichende Verlauf der Reaktion würde dadurch zu erklären sein, daß beide Verbindungstypen nebeneinander entstehen, wobei fallweise die eine oder die andere Form überwiegt.

Welche der erwähnten Auffassungen auch zutreffen sollte, jedenfalls kann möglicherweise der primär entstehende Niederschlag bereits neben dem eigentlichen Reaktionsprodukte auch Eisrot enthalten. In welchem Maße dies zutrifft, hängt von den Versuchsbedingungen, bzw. von der Natur der Komponenten ab. Der Grenzfall, daß die vom Eisrot in Farbe und Verhalten vollständig abweichenden Niederschläge trotzdem lediglich im wesentlichen aus Eisrot nebst einer Verunreinigung bestehen, kann auf Grund der obigen Auseinandersetzungen wohl als äußerst unwahrscheinlich bezeichnet werden.

Im Anschluß an die genannten Untersuchungen war es nun naheliegend, die Schwefelanaloga dieser Kuppelungsprodukte, denen eine den Sauerstoffdiazoothern analoge Formulierung zugesprochen wird, u. zw. in erster Reihe die Polythiodiazooether, sowohl auf ihr chemisches als auch auf ihr tinktorielles Verhalten hin zu untersuchen. Es ist bereits seit langem bekannt, daß als Reaktionsprodukte zwischen Mercaptanen und diazotierten Basen Thiodiazooether von der Formel $R-S-N=N-R'$ entstehen, wenn auch die diesbezüglichen Untersuchungen nicht allzu zahlreich sind. O. St adler¹³ hat dies zuerst für den Fall der Kuppelung diazotierter Sulfanilsäure mit Äthylmercaptan, C. Grae be und Fr. O. Schult eils¹⁴ für den Fall des Thiophenols und der *o*-Diazobenzoessäure festgestellt. In der Folgezeit wurde hauptsächlich von Hantzsch und Freese¹⁵ eine Reihe von Verbindungen dieser Körperklasse näher untersucht, so der aus *p*-Nitranilin und Thiophenol entstehende *p*-Nitrodiazobenzolthiophenyläther. Fox und Pope¹⁶ fanden bei Wiederholung dieser Versuche dann in den Laugen des oben genannten Produktes das *p*-Nitrobenzolazophenylmercaptan, wodurch nachgewiesen war, daß die Diazokomponente, wenn auch nur in untergeordneter Menge, auch im Kern kuppelt, wie dies

¹³ Ber. 17, 2075 (1884).

¹⁴ Ann. 263, 3 (1891).

¹⁵ Ber. 28, 3241 (1895).

¹⁶ Journ. Chem. Soc., London, 101, 1493.

bei den Sauerstoffanaloga der Mercaptane, bei den Phenolen, sofern die kuppelungsfähige ortho-, bzw. para-Stellung nicht substituiert ist, in der Regel erfolgt. Es braucht wohl nicht hervorgehoben zu werden, daß die Kuppelungsprodukte aus Mercaptanen und diazotierten Basen nicht wie die in Stellung -1-substituierten β -Naphtholderivate als hemichinoide Verbindungen formuliert werden können, da doch selbst thiochinoide Verbindungen (mit zweiwertigem Schwefel) nicht bekannt sind.

In vorliegender Arbeit konnte beobachtet werden, daß aus Dithioresorcin mit diazotiertem *p*-Nitranilin in Substanz ein dunkelgelber Niederschlag entstand, der ebenso wie der mit Benzoldiazoniumchlorid darstellbare, gelborange gefärbte, zähe, harzartige Körper sich beim Erhitzen zersetzte und beim Kochen mit Alkohol Stickstoff entwickelte. In gleicher Weise gab diazotierte Sulfanilsäure mit Dithioresorcin einen intensiv gelb gefärbten Niederschlag, der ebenfalls auf Grund der Stickstoffabspaltung sowie der Analysen als ein Di-(thiodiazo)-äther erkannt wurde.

In der Naphthalinreihe konnte der Eintritt der erwähnten Reaktion sowohl bei der Kuppelung von 2-Mercaptonaphthalin als auch bei derjenigen des 1,5-Dimercaptonaphthalins mit diazotiertem *p*-Nitranilin beobachtet werden. Diese Kuppelungsprodukte spalten beim Behandeln mit Lösungsmitteln ebenfalls Stickstoff ab. Die bathochrome Wirkung der gehäuftten S—N=N-Gruppen — mitbedingt wohl auch durch das erhöhte Molekulargewicht — kommt beim Eintritt in vorliegender Stellung gut zum Ausdruck, da der Monothiodiazoäther eine tiefgelbe Verbindung darstellt, während der Dithiodiazoäther orangegelb gefärbt ist. Die Untersuchung der auf der Faser erzeugten Färbungen ergab auch bei den Thiodiazoäthern eine Zunahme der Stabilität derselben gegenüber derjenigen der in Substanz vorliegenden Farbstoffe. Die durch das Aufpflatschen des Alkali-mercaptides auf das Gewebe und Entwickeln mittels diazotiertem *p*-Nitranilin in alkalischem wie in essigsauerm Medium hervorgerufenen gelb bis gelborangen Ausfärbungen zeigten Nuancen, die mit denjenigen der in Substanz dargestellten Kuppelungsprodukte im allgemeinen übereinstimmten.

Zur Erweiterung der durch die Thiodiazoäther zugänglichen Farbenskala sollten auch aus aromatischen Oxypolymercaptoverbindungen und diazotierten Basen gemischte Polythiodiazo-oxyazoverbindungen dargestellt werden. Die für diese Versuche erforderlichen Oxypolymercaptoderivate des Benzols und Naphthalins sind derzeit, nachdem am hiesigen Laboratorium die Darstellung von Phenolpolysulfochloriden sowohl in der Benzol- als auch in der Naphthalinreihe gelungen war, leicht zugänglich.

Als erster Repräsentant der erwähnten Farbstoffklasse sei das aus Dimercaptohenol und diazotiertem *p*-Nitranilin entstehende Kuppelungsprodukt angeführt, welches eine braunrote

Substanz darstellt, die weniger beständig ist als die bisher beschriebenen Thiodiazoäther, indem sie sich bereits im Vakuumexsikkator unter Stickstoffabgabe zersetzt. Die auf der Faser entwickelte braunrote Färbung ist in Übereinstimmung mit den sonstigen Befunden stabiler als die in Substanz hergestellte Verbindung.

Weiters wurde auch aus Dimercapto-*m*-kresol und diazotiertem *p*-Nitranilin der entsprechende Farbstoff dargestellt, aus welchem beim Kochen mit Lösungsmitteln die am Schwefel haftenden Azogruppen nahezu quantitativ abgespalten werden, wobei in Übereinstimmung mit den Beobachtungen von Ziegler^{16a} die entstandenen Nitrophenylreste in die Mercapto-*g*ruppen eintreten dürften.

Die S-azoverbindungen ließen sich im allgemeinen leichter rein oder annähernd rein fassen als die analogen O-azoverbindungen.

Die Reduktion der Aminopolysulfochloride und die Anwendung der Aminomercaptane als Kuppelungskomponenten sollen noch untersucht werden.

Die Darstellung des 1-5-Dimercaptonaphthalins durch Reduktion des Naphthalin-1-5-disulfochlorids beschreiben bereits Braun und Ebert¹⁷ und geben den F. P. dieser Verbindung mit 103° an. Als dieses Dimercaptan für die vorerwähnten Versuche benötigt wurde, zeigte es sich nun, daß es nur durch außerordentlich lange Reduktionsdauer und Anwendung von gespanntem Wasserdampf in einigermaßen hinreichender Ausbeute gefaßt werden konnte. Außerdem wies im Gegensatz zu den Angaben der beiden genannten Autoren das auf angegebene Weise dargestellte Dimercaptonaphthalin den konstanten F. P. von 119° auf.

Infolge dieses Umstandes wurde das dargestellte Dimercaptonaphthalin näher charakterisiert, u. zw. durch das Dimethyl-, Diacetyl- und Dibenzoylprodukt. Bei der reduzierenden Acetylierung des Naphthalin-1, 5-disulfochlorids wurde dasselbe Diacetylderivat erhalten wie bei der Acetylierung des freien Mercaptans. Durch gleichzeitige Verseifung und Methylierung konnte es in das oben erwähnte Dimethylderivat übergeführt werden.

Versuchsteil.

I. Kuppelungsversuche mit in Stellung -1- substituierten 2-Naphtholen.

(Bearbeitet von Wilhelm Specht und Kurt Winter.)

a) Versuche mit 1-Halogen-2-naphtholen.

Das 1-Brom-2-naphthol konnte nach der Vorschrift von A. J. Smith¹⁸ in einer Ausbeute von etwa 85% erhalten werden. Die alkalische Lösung desselben

^{16a} a. Ber. 23, 2471 (1890).

¹⁷ Ber. 25, 2735 (1892).

¹⁸ Journ. Chem. Soc., London, 35, 789 (1879).

wurde zunächst mit einer nach einem in der Praxis üblichen Verfahren bereiteten, mit Natriumacetat abgestumpften Lösung von diazotiertem *p*-Nitranilin¹⁸ gekuppelt, weiterhin erfolgte die Kuppelung auf einem Baumwollgewebe, das mit der oben erwähnten alkalischen Lösung geklotzt worden war. Bei dem ersten Versuche schied sich eine braune Substanz ab. Da es nicht möglich war, dieselbe durch Umkristallisieren zu reinigen, so wurde sie auf der Nutsche behufs Entfernung der anorganischen Verunreinigungen ausgewaschen, dann mit kaltem Äther digeriert, wobei sie sich in Flocken zerteilte. Eine Halogenbestimmung des so gereinigten, vakuumtrockenen Produktes ergab unter Zugrundelegung der Formel $C_{16}H_{10}O_3N_3Br$ etwa 90% des theoretisch berechneten Bromwertes. Diese Zahl wurde auch bei Wiederholung des Versuches neuerlich erhalten.

0·1864 g Substanz gaben 0·0867 g AgBr.

Ber. für $C_{16}H_{10}O_3N_3Br$: Br 21·48%.

Gef.: Br 19·79%.

Die von Dimroth und Hartmann¹⁹ für *O*-Azoverbindungen angegebene Abspaltung des in Form des Diazoestes eingeführten Stickstoffes durch Kochen mit Alkohol verlief positiv, wobei jedoch die gefundenen Werte bloß einen Bruchteil des theoretisch berechneten darstellten. Bei der Kuppelung auf der Faser, die etwas langsamer vor sich ging als unter Anwendung von β -Naphthol, entstand eine braune Färbung, die auch bei Durchführung von Druckversuchen auftrat. Die Färbung auf der Faser zeigte verhältnismäßig gute Licht- und Chlorenchtheit, aber keine genügende Alkaliechtheit, sie ließ sich gut buntätzen, während die Herstellung von Weißätzen nicht gelang.

Nach der Vorschrift von Cleve²⁰ in einer Ausbeute von 80% der Theorie erhaltenes 1-Chlor-2-naphthol wurde mit diazotiertem *p*-Nitranilin gekuppelt. Der in Substanz abgeschiedene rotbraune, sich zusammenballende Niederschlag ergab nach dem Waschen mit Wasser und Trocknen einen Chlorwert, der unter Zugrundelegung der Formel $C_{16}H_{10}O_3N_3Cl$ etwa 85% der Theorie entsprach. Nach dem Umkristallisieren aus Eisessig, wobei die Farbe sich mehr dem Rot näherte, betrug der Chlorwert nur mehr etwa 65% der Theorie.

0·1536 g Rohsubstanz gaben 0·0578 g AgCl

0·1898 g einmal umkristallisierte Substanz gaben 0·0538 g AgCl.

Ber. für $C_{16}H_{10}O_3N_3Cl$: Cl 10·82%.

Gef.: Cl 9·31 bzw. 7·01%.

Das Verhalten der auf der Faser erzeugten Färbung war analog wie im Falle des Bromnaphthols, jedoch zeigte sie einen rötlicheren Stich.

Mit dem nach der Vorschrift von Armstrong und Rossiter²¹ hergestellten 1,6-Dibrom-2-naphthol wurde die Kuppelung mit *p*-Nitranilin nur auf Baumwollgewebe vorgenommen, wobei eine stumpfere braune Nuance erzielt wurde als bei Verwendung des Monobromderivats.

b) Versuche mit in Stellung-1-halogensubstituierter 2-Oxy-3-naphthoesäure und deren Derivaten.

Die nach der Vorschrift von H. Gradenwitz²² bereitete 1-Brom-2-oxy-3-naphthoesäure gab, mit diazotiertem *p*-Nitranilin gekuppelt, sowohl in Sub-

¹⁸ a Außer *p*-Nitranilin wurden auch andere diazotierte Basen verwendet.

¹⁹ l. c.

²⁰ Ber. 21, 890 (1888).

²¹ Ber. 24, Ref. 705 (1891).

²² Ber. 27, 2612 (1894).

stanz als auch auf der Faser einen lichten, gelben Farbstoff. Beim Kochen dieses Farbstoffes mit organischen Lösungsmitteln entwickelte sich analog wie bei den früher besprochenen Vertretern dieser Körperklasse Stickstoff.

Mit Rücksicht auf die große praktische Bedeutung, die das Naphthol AS auf dem Gebiete der Eisfarbstoffe besitzt, schien es von Interesse, bei der Untersuchung der vorliegenden Körperklasse das in Stellung -1- bromierte Naphthol AS mit in den Kreis der Betrachtungen einzubeziehen. Zu diesem Behufe wurden 50 g 2-Oxy-3-naphthoesäureanilid (Naphthol AS) vom Schmelzpunkt 244° in der zehnfachen Menge Eisessig suspendiert, bzw. teilweise gelöst und tropfenweise unter Rühren und Eiskühlung mit einer Lösung von 36 g Brom in 80 g Eisessig versetzt. Hierbei schied sich ein grünbrauner Niederschlag ab. Wurden die Mutterlaugen desselben noch mit Wasser ausgefällt, so konnten in Summe etwa 63 g eines Rohproduktes erhalten werden, welches nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Alkohol den konstanten Schmelzpunkt von 164° zeigte und, im Vakuum zur Gewichtskonstanz gebracht, mit den für die Formel $C_{17}H_{12}O_2NBr$ eines Bromoxynaphthoesäureanilids berechneten gut übereinstimmende Werte lieferte.

0·1328 g Substanz gaben 0·0715 g AgBr
 0·1256 g „ „ 0·0686 g AgBr
 0·1078 g „ „ 4·3 cm³ N (20°, 735 mm).

Ber. für $C_{17}H_{12}O_2NBr$: Br 23·37; N 4·09%.
 Gef.: Br 22·91, 23·24; N 4·49%.

Bei der besprochenen Bromierung wurde die von A. J. Smith²³ für die Darstellung von 1-Brom-2-naphthol gegebene Vorschrift verwendet. Dies sowie der Umstand, daß beim β -Naphthol bei Eiskühlung die Stellung -1- am leichtesten in Reaktion tritt, spricht für das Vorliegen eines 1-Brom-2-oxy-3-naphthoesäureanilids.

Wurde eine alkalische Lösung desselben mit einer essigsäuren Lösung von diazotiertem *p*-Nitranilin versetzt, so schieden sich rote Flocken ab, die, auf dem wiederholt angegebenen Wege gereinigt, beim Erhitzen mit organischen Lösungsmitteln sich zersetzten und bei der Analyse Werte lieferten, die auf die Formel $C_{23}H_{15}O_4N_4Br$ hinwiesen.

0·1714 g Substanz gaben 0·0570 g AgBr
 0·0641 g „ „ 6·2 cm³ N (19°, 737 mm).

Ber. für $C_{23}H_{15}O_4N_4Br$: N 11·40; Br 16·29%.
 Gef.: N 10·96; Br 14·15%.

e) Versuche mit weiteren β -Naphtholderivaten.

Nach den Angaben von A. Pictet²⁴ durch Behandlung von β -Naphthol mit Diacetylsalpetersäure dargestelltes 1-Nitro-2-naphthol kuppelte mit diazotierten Basen einwandfrei. Jedoch trat in diesem Falle die Zersetzung des Farbstoffes anscheinend bereits in der Kälte ein, wie dies das schon nach kurzer Zeit veränderte Aussehen des Niederschlages zeigte.

Im Gegensatz zu dem positiven Erfolg der besprochenen Kuppelungsversuche konnte bisher bei dem nach Henriques-Ilinski²⁵ dargestellten 1-Nitroso-2-naphthol bei der Einwirkung von diazotiertem *p*-Nitranilin keine Kuppelung beobachtet werden. Das Nitrosonaphthol wurde vielmehr anscheinend unverändert wiedergewonnen.

Das nach dem D. R. P. 161.450 dargestellte 1-Methyl-2-naphthol, welches

²³ l. c.

²⁴ Ber. 35, 2526 (1902).

²⁵ Ber. 18, 705 (1885).

nach den Angaben von K. Fries und E. Hübner²⁶ nicht kuppeln sollte, konnte in Übereinstimmung mit den Beobachtungen von Rowe und Mitarbeiter²⁷ mit diazotiertem *p*-Nitranilin in einen hellen, gelbbraunen Niederschlag übergeführt werden, und auch auf der Faser war es möglich, mit dieser Komponente eine deutliche Ausfärbung zu erzielen.

Aus dem 2-2'-Dioxy-1-1'-dinaphthylmethan entstand auf dem Gewebe bei der Behandlung mit diazotiertem *p*-Nitranilin allerdings nur langsam eine Färbung, die von der des Eisrots wesentlich abwich. Bezüglich des Vorganges bei der Kuppelung in Substanz finden sich in der Literatur widersprechende Ansichten vor. Während Abel²⁸ auf Grund der Analysen bei der Einwirkung von Benzoldiazoniumchlorid die Bildung eines Bis-(benzolazo)-dioxydinaphthylmethans annimmt, sind Möhlau und Strohbach²⁹ der Ansicht, daß bei dieser Reaktion unter Zerfall des Dioxydinaphthylmethans normales Benzolazo- β -naphthol entsteht. Für ihre Annahme spricht der von ihnen durchgeführte Nachweis von Formaldehyd, während die Analysen zwischen beiden Formeln keine Entscheidung ermöglichen. Das Verhalten auf der Faser — die auffallend langsame Kuppelung — läßt sich jedenfalls auch mit der Annahme der zweitgenannten Autoren in Übereinstimmung bringen. Auf der Faser, woselbst die abnormen Kuppelungsprodukte im allgemeinen stabilisiert sind, könnte nämlich auch in diesem Falle direkte Kuppelung ohne Austritt der in Stellung -1- befindlichen Gruppen eintreten, in Substanz hingegen scheint nach den Beobachtungen der genannten Autoren die Entstehung dieses abnormen Produktes durch die rascher verlaufende Spaltung des Dinaphthylmethanderivats überholt zu werden.

Versuche, die mit β -Dinaphthol bzw. mit Dioxyperylene, welche beide wir der Liebenswürdigkeit Prof. A. Zinkes, Graz, verdanken, unternommen wurden, sprechen dafür, daß insbesondere in ersterem Falle, auch den oben besprochenen, analoge abnorme Kuppelungsprodukte entstehen, bei deren Bildung aber anscheinend bloß ein Diazorest eingetreten ist.

II. Kuppelungsversuche mit aromatischen Mercaptanen.

(Bearbeitet von Richard Michel und Paul Pollak.)

a) Versuche mit Dithioresorcin.

Bei der Kuppelung von diazotiertem *p*-Nitranilin mit in konzentrierter Natronlauge gelöstem Dithioresorcin schied sich aus der alkalischen Flüssigkeit sofort ein dunkelgelber Niederschlag aus, dessen Menge bei längerem Stehen unter Braunfärbung zunahm. Nach dem Abfiltrieren wurde mit Kalilauge und später mit Eiswasser gewaschen. Beim Kochen mit Lösungsmitteln zersetzte sich der Körper unter Stickstoffentwicklung. Konzentrierte Schwefelsäure zersetzte ebenfalls unter Schmutziggrünfärbung und Schwefeldioxydentwicklung. Die Analyse der vakuumtrockenen Substanz ergab Werte, die mit den für die Formel $C_6H_4(SN_2C_6H_4NO_2)_2$ eines 1,3-Di-(4'-nitrobenzoldiazomercapto)-benzols berechneten in Übereinstimmung standen.

0·1956 g Substanz gaben 0·3551 g CO₂, 0·0522 g H₂O

0·1535 g „ „ 0·1609 g BaSO₄

0·2029 g „ „ 32·9 cm³ N (17°, 753 mm).

Ber. für C₁₈H₁₂O₄N₆S₂: C 49·06; H 2·75; S 14·57; N 19·09%.

Gef.: C 49·52; H 2·97; S 14·40; N 18·91%.

²⁶ Ber. 39, 441 (1906).

²⁷ l. c.

²⁸ Ber. 25, 3477 (1892).

²⁹ Ber. 33, 804 (1900).

Wurde Dithioresorcin in analoger Weise mit diazotiertem Anilin gekuppelt, so schied sich eine zähe, harzartige, gelborange gefärbte Masse ab, welche ebenfalls unter Gasentwicklung zersetzlich war und offenbar den entsprechenden Dithiodiazooäther darstellte.

Wurde sulfanilsaures Natrium diazotiert und in alkalischer Lösung mit Dithioresorcin gekuppelt, so resultierte ein intensiv gelb gefärbtes Produkt. Beim Erwärmen mit Wasser trat Zersetzung unter Stickstoffentwicklung ein, während konzentrierte Schwefelsäure bei gelindem Erwärmen unter Verfärbung und Schwefeldioxydentwicklung zersetzte. Diese sowie die vorher genannte Verbindung ließ sich nicht umkristallisieren, da beim Behandeln mit Lösungsmitteln stets Stickstoffabspaltung eintrat. Zur Reinigung wurde auch im vorliegenden Falle bloß mit konzentrierter Kalilauge und Eiswasser gewaschen, worauf die vakuumtrockene Substanz bei der Analyse Werte lieferte, die mit den für die Formel $C_6H_4(SN_2C_6H_4SO_3Na)_2$ eines Natriumsalzes der benzol-1,3-di-(mercaptodiazobenzolsulfosäure) berechneten in Übereinstimmung standen.

0.1587 g Substanz gaben 0.2695 g BaSO₄
 0.1677 g " " 14.5 cm³ N (14°, 746 mm)
 0.1484 g " " 0.0389 g Na₂SO₄.

Ber. für C₁₈H₁₂O₆N₄S₄Na₂: N 10.11; S 23.13; Na 8.29%.

Gef.: N 10.09; S 23.32; Na 8.49%.

b) Versuche mit Oxy-polymercaptobenzolen.

Die salzsaure Lösung von diazotiertem *p*-Nitranilin wurde zu einer Lösung von 1-Oxy-2,4-dimercaptobenzol³⁰ (in überschüssigem, verdünntem Alkali) hinzugefügt, wobei nach Vereinigung der beiden Lösungen die Mischung schwach saure Reaktion zeigen soll (eventuell nachträgliche Zugabe von verdünnter Salzsäure). Es fiel sofort ein braunroter, voluminöser Niederschlag aus, der unter Zugabe von Eis abgenutscht, chlorfrei gewaschen und dann über Chlorealcium ohne Anwendung eines Vakuums getrocknet wurde. Der Farblack war in Substanz unbeständiger als die noch zu besprechenden, vom Naphthalin sich ableitenden Derivate. Er spaltete bereits im Vakuum oder bei längerem Stehen Stickstoff ab.

Um nachzuweisen, daß der gesamte Diazostickstoff labil an Schwefel gebunden ist, wurde die Substanz zwei Stunden lang mit Alkohol gekocht, dieser abdunsten gelassen und mit dem Rückstand Stickstoffbestimmungen ausgeführt. Diese ergaben, daß der gesamte Diazostickstoff nicht mehr anwesend war.

Aus 4,6-Dimercapto-3-methylphenol und diazotiertem *p*-Nitranilin wurde ebenfalls ein Kuppelungsprodukt hergestellt^{30a}. Aus dem hiebei erhaltenen Farbstoff treten beim Kochen mit Lösungsmitteln die am Schwefel haftenden Azogruppen quantitativ aus. Der bei der Stickstoffbestimmung des hierauf zurückbleibenden Rückstandes erhaltene Wert weist auf das Austreten des Diazostickstoffes hin.

c) Versuche mit Mercaptonaphthalinen.

2-Mercaptonaphthalin wurde mit einer durch Natriumacetat abgestumpften Lösung von diazotiertem *p*-Nitranilin vorsichtig versetzt, worauf sich nach einiger Zeit der Farblack in Form eines flockigen, voluminösen Niederschlages abschied. Nach dem Waschen mit Wasser über Chlorealcium getrocknet, gab die Verbindung bei der Analyse die auf das Vorliegen eines 2-(4'-Nitrobenzoldiazomercapto)-naphthalins hinweisenden Werte.

³⁰ Siehe spätere Mitteilung.

^{30a} Nach Versuchen von Erika Neumann.

0·1097 g Substanz gaben 0·2490 g CO₂, 0·0367 g H₂O
 0·1578 g „ „ 0·1151 g BaSO₄
 0·1000 g „ „ 11·40 cm³ N (16°, 749 mm).

Ber. für C₁₆H₁₁O₂N₃S: C 62·10; H 3·59; N 13·59; S 10·37%.
 Gef.: C 61·90; H 3·74; N 13·27; S 10·02%.

Wurde das Kuppelungsprodukt während vier Stunden mit Alkohol gekocht, dieser abdunsten gelassen und der Abdampfückstand einer Stickstoffbestimmung unterworfen, so zeigte diese, daß der gesamte Diazostickstoff ausgetreten war.

0·0770 g Substanz gaben 2·40 cm³ N (20°, 744 mm).

Ber. für C₁₆H₁₁O₂NS: N 4·98%.
 Gef.: N 3·56%.

Zur färbereichemischen Prüfung wurde ein baumwollenes Gewebe mit einer alkalischen Lösung des 2-Mercaptonaphthalins geklotzt und das derart vorbehandelte Material durch eine essigsäure Lösung von diazotiertem *p*-Nitroanilin gezogen, wobei auf der Faser eine intensiv gelbe Färbung entstand.

Aus einer alkalischen Lösung des 1,5-Dimercaptonaphthalins (Darstellung siehe weiter unten) fällt bei Zugabe einer mit Natriumacetat abgestumpften Lösung von diazotiertem *p*-Nitranilin ein gelber, grobflockiger Niederschlag aus, der sich als beständiger erwies als der vorgeschriebene Farbstoff.

Die Analysen der mit Eiswasser gewaschenen, über Chlorcalcium ohne Anwendung von Vakuum zur Konstanz gebrachten Substanz ergaben Werte, die auf das Vorliegen eines 1,5-Di-(4'-nitrobenzoldiazomercaptonaphthalins hinwiesen.

0·1043 g Substanz gaben 0·2059 g CO₂, 0·0272 g H₂O
 0·0902 g „ „ 12·50 cm³ N (18°, 755 mm)
 0·0888 g „ „ 12·20 cm³ N (16°, 755 mm).

Ber. für C₂₂H₁₄O₄N₂S₂: C 53·84; H 2·88; N 17·14%.
 Gef.: C 53·84; H 2·92; N 16·15, 16·12%.

Wurde diese Verbindung mit Alkohol gekocht, so gab der nach dem Verdunsten zurückbleibende Rückstand einen Stickstoffwert, der auf die erfolgte Abspaltung des gesamten Diazostickstoffes hinwies.

0·0632 g Substanz gaben 3·00 cm³ N (17°, 744 mm).

Ber. für C₂₂H₁₄O₄N₂S₂: N 6·45%.
 Gef.: N 5·47%.

III. Zur Kenntnis des 1,5-Dimercaptonaphthalins.

(Bearbeitet von Paul Pollak und Friedrich Becker.)

32 g Naphthalin-1,5-disulfochlorid wurden mit 80 g Zinkstaub und einer Mischung von 90 g konzentrierter Schwefelsäure und 110 g Wasser allmählich versetzt, dann sofort gespannter Wasserdampf von 250–280° ca. vier Stunden lang hindurchgeschickt; das mit Wasserdampf übergehende Mercaptan schied sich teilweise im Kühler ab, teils wurde es aus dem Destillat mit Bleiacetat als Mercaptid in Form eines hellgelben, voluminösen, flockigen Niederschlages abgeschieden. Nach je vier Stunden fügte man wieder 40 g Zinkstaub und 45 g konzentrierte Schwefelsäure zu, bis auf einen neuerlichen Zusatz von Zinkstaub und konzentrierter Schwefelsäure kein Mercaptan mehr übergeht. Die Substanz war in Alkohol, Äther, Benzol, salzsäurehaltigem Wasser, sowie Lauge leicht löslich, kristallisierte aus den genannten organischen Lösungsmitteln in weißen.

silberglänzenden Blättchen, die bei längerem Liegen gelblich wurden; sie zeigte, aus den erwähnten organischen Lösungsmitteln umkristallisiert, den konstanten F. P. von 119°, während von L. Braun und B. Ebert³¹ ein F. P. von 103° angegeben wurde.

Die Analyse der über Chlorcalcium im Vakuum zur Konstanz gebrachten Substanz ergab Werte, welche mit den für die Formel $C_{10}H_8S_2$ eines 1,5-Dimercaptonaphthalins berechneten in guter Übereinstimmung standen.

0·1134 g Substanz gaben 0·2610 g CO_2 , 0·0437 g H_2O .

Ber. für $C_{10}H_8S_2$: C 62·44; H 4·20 %.

Gef.: C 62·77; H 4·31 %.

1 g 1,5-Dimercaptonaphthalin wurde in 10 g Acetylchlorid gelöst, etwa 10 Minuten zum Sieden erhitzt, dann das überschüssige Acetylchlorid und die entstandene Salzsäure langsam vertrieben. Sobald die Lösung zum größten Teil eingeeengt war, schied sich das Acetylprodukt in schönen Kristallen ab. In Wasser ausgegossen, abgenutscht, mit Wasser bis zum Verschwinden der sauren Reaktion nachgewaschen, dann aus Eisessig oder Alkohol umkristallisiert, zeigte die Verbindung den konstanten F. P. von 187—189°. Die Analyse der im Vakuum über Chlorcalcium zur Konstanz gebrachten Substanz ergab Werte, welche mit den für die Formel $C_{14}H_{12}O_2S_2$ eines 1,5-Di-(acetylmercapto)-naphthalins berechneten in guter Übereinstimmung standen.

0·1144 g Substanz gaben 0·2543 g CO_2 , 0·0424 g H_2O

0·1367 g „ „ 0·2352 g $BaSO_4$.

Ber. für $C_{14}H_{12}O_2S_2$: C 60·82; H 4·38; S 23·22 %.

Gef.: C 60·62; H 4·15; S 23·63 %.

1 g 1,5-Dimercaptonaphthalin wurde in einer Lösung von 0·9 g Ätzkali in 5 cm^3 Wasser gelöst und mit 0·75 g Dimethylsulfat geschüttelt. Es schieden sich sofort schöne, nadelförmige, seidenglanzende, weiße Kristalle aus. Abgenutscht, mit Wasser nachgewaschen, über Chlorcalcium getrocknet, dann aus Chloroform umkristallisiert, zeigte die Substanz den konstanten F. P. von 150°. Die Analyse des über Chlorcalcium im Vakuum zur Konstanz gebrachten Produktes ergab Werte, welche mit den für die Formel $C_{12}H_{12}S_2$ eines 1,5-Di-(methylmercapto)-naphthalins berechneten in guter Übereinstimmung standen.

0·1521 g Substanz gaben 0·3629 CO_2 , 0·0708 H_2O .

Ber. für $C_{12}H_{12}S_2$: C 65·38; H 5·49 %.

Gef.: C 65·07; H 5·21 %.

1 g 1,5-Dimercaptonaphthalin vom F. P. 119° wurde mit 20 g Benzoylchlorid versetzt und im Ölbad eine halbe Stunde auf 150—160° erhitzt. Nach dem Erkalten schieden sich schöne, seidenglanzende, rosa Kristallblättchen ab. In Wasser ausgegossen, abgenutscht und säurefrei gewaschen, über Chlorcalcium getrocknet und aus Chloroform umkristallisiert, wurden weiße, seidenglanzende Kristallblättchen erhalten, die den konstanten F. P. 232° zeigten und in heißem Chloroform leicht, in heißem Alkohol dagegen schwer löslich waren. Die Ausbeute war nahezu theoretisch. Die Analysen der über Chlorcalcium im Vakuum zur Konstanz gebrachten Substanz ergaben Werte, welche mit den für die Formel $C_{24}H_{18}O_2S_2$ eines 1,5-Di-(benzoylmercapto)-naphthalins berechneten in guter Übereinstimmung standen.

³¹ Ber. 25, 2735 (1892).

0 1021 g Substanz gaben 0·2701 g CO₂, 0·0346 g H₂O
 0·0998 g " " 0·2642 g CO₂, 0·0345 g H₂O.

Ber. für C₂₄H₁₆O₂S₂: C 71·95; H 4·03.

Gef.: C 72·15, 72·20; H 3·79, 3·87.

5 g Naphthalin-1, 5-disulfochlorid wurden in 50 g Essigsäureanhydrid und 50 g Eisessig gelöst und 6–7 Stunden unter Hinzufügen von Natriumacetat und 50 g Zinkstaub im Ölbad zum Sieden erhitzt³². Hierauf wurde in der Hitze abgesaugt, der Rückstand noch einmal mit Eisessig ausgezogen und die vereinigten Filtrate in Wasser ausgegossen. Hierbei schieden sich 2 g eines Produktes aus, welches, aus Alkohol oder Eisessig umkristallisiert, schließlich den konstanten F. P. von 187–189° zeigte und durch einen Mischschmelzpunkt mit dem aus dem Dimercaptonaphthalin hergestellten 1, 5-Di-(a c e t y l m e r c a p t o)-naphthalin identifiziert werden konnte.

Wurden 3·5 g dieser Verbindung in 25 cm³ 30%iger Kalilauge unter Zusatz von 86 cm³ Alkohol heiß gelöst und das nach dem Erkalten klar gebliebene Reaktionsgemenge mit 7 cm³ Dimethylsulfat versetzt, so schied sich sofort ein gelber, flockiger Niederschlag ab, der nach dem Umkristallisieren aus Benzol oder Chloroform den konstanten F. P. von 150° zeigte und durch einen Mischschmelzpunkt mit dem aus dem Dimercaptonaphthalin hergestellten 1, 5-Di-(m e t h y l m e r c a p t o)-naphthalin identifiziert werden konnte.

³² Nach Versuchen von R. Kolm.