

Versuche zur Gewinnung einiger neuer Azofarbstoffe

Von

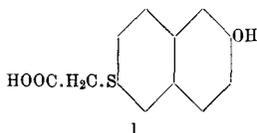
EGON JUSA und EUGEN RIESZ

Aus dem Laboratorium für chemische Technologie der Universität in Wien

(Vorgelegt in der Sitzung am 18. Juni 1931)

Im folgenden sind Versuche zur Herstellung einiger neuer Azofarbstoffkombinationen beschrieben, die zunächst von theoretischem Interesse waren, jedoch auch nicht ohne Aussicht auf eine praktische Verwertung erschienen. Unsere Versuche erstreckten sich nach zwei Richtungen. Einerseits war geplant, Azofarbstoffe bzw. Komponenten herzustellen, die gleichzeitig auch den Charakter von Küpenfarbstoffen besitzen, andererseits sollte das färberische Verhalten einiger dem bekannten Naphthol AS isomerer Stoffe studiert werden.

Zunächst wurde versucht, in den kupplungsfähigen β -Naphtholrest eine thioindigoide Atomgruppierung einzuführen. Das nach den Angaben von TH. ZINCKE und R. DERESER¹ hergestellte 2-Karbäthoxy-oxy-6-merkaptonaphthalin wurde durch Einwirkung von Monochloressigsäure in alkalischem Medium unter gleichzeitiger Verseifung des Karbäthoxylrestes in die 2-Oxy-naphthalin-6-thioglykolsäure (I) umgewandelt,

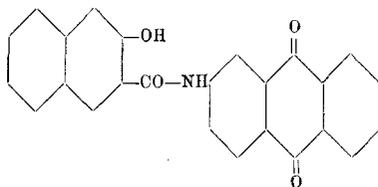


welche in einen kuppelungsfähigen Naphtholthioindigo übergeführt werden sollte. Bei der Einwirkung von Chlorsulfonsäure trat jedoch auch Sulfurierung ein unter Bildung einer Sulfosäure des β -Naphtholoxythionaphthens bzw. des β -Naphtholthioindigos, wobei der Ringschluß natürlich sowohl in Stellung 5 als auch in Stellung 7 erfolgt sein kann. Die erhaltene Verbindung zeigte das Verhalten eines Säurefarbstoffes, der Schafwolle in braunen

¹ Ber. D. ch. G. 51, 1917, S. 353.

bzw. nach seiner Umsetzung mit Kaliumferrizyanid in grünen Tönen anfärbte. Beide Arten von Ausfärbungen lieferten bei nachheriger Kuppelung mit diazotiertem *p*-Nitranilin unter Aufhellung der Farbe rötlichbraune Nuancen. Auf *Baumwolle* konnten keine wirklichen Färbungen erzielt werden, wie dies von einem *Säurefarbstoff* nicht anders zu erwarten war.

Da infolge der Bildung eines sauren Farbstoffes die Kombination zwischen einem Thioindigo-Küpen- und einem Azofarbstoff nicht gelungen war, wurde weiterhin versucht, an Stelle des Thioindigorestes den 2-Aminoanthrachinonrest in ein kuppelungsfähiges β -Naphtholderivat einzuführen. Zu diesem Behufe wurde 2,3-Oxynaphthoesäurechlorid in Nitrobenzollösung mit 2-Aminoanthrachinon kondensiert und aus dem Reaktionsgemisch eine grünlich gefärbte Substanz isoliert, welcher die Formel II zukommen dürfte.



II

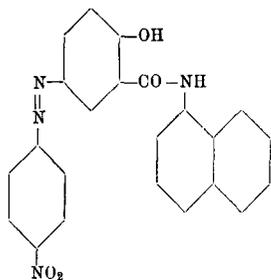
Die erhaltene Verbindung zeigte die Eigenschaften eines Küpenfarbstoffes und färbte *Baumwolle* in gelbbraunen Tönen an. Bei nachheriger Kuppelung auf der Faser mit diazotiertem *p*-Nitranilin entstanden intensive bräunlichrote bis rote Färbungen von guten Echtheitseigenschaften. Die Möglichkeit der Fixierung der naphtholischen Komponente auf der Faser durch Ausfärben nach Art der Küpenfarbstoffe hat noch den Vorteil, daß ähnlich wie beim bekannten Naphthol AS die Zwischentrocknung der Faser vor dem Entwickeln entfallen kann.

Es sei darauf hingewiesen, daß bereits nach Abschluß der betreffenden Versuche ein Patent der I. G. Farbenfabriken erschien, welches die Herstellung gleicher Farbstoffe schützt². Es wird jedoch nicht ausgesagt, ob die Naphtholkomponente aus Aminoanthrachinon und Naphthoesäurechlorid oder aus Chloranthrachinon und Naphthoesäureamid hergestellt wurde.

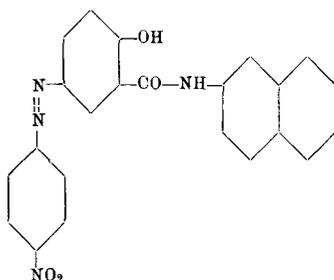
² Frz. P. 673.619 vom 20. April 1929; Chem. Centr. (I) 1930, S. 2317.

Im Anschluß an den zuletzt beschriebenen Versuch wurde außerhalb des Rahmens dieser Arbeit 2-Aminoanthrachinon auch mit 2-Anthrachinonsulfochlorid kondensiert, wobei ein schwarzbrauner Körper von Küpenfarbstoffcharakter erhalten werden konnte³.

In Fortsetzung unseres Arbeitsplanes untersuchten wir zunächst solche dem Naphthol AS (2, 3-Oxynaphthoesäureanilid) isomere Verbindungen auf ihr Verhalten bei der Kuppelung, bei welchen die Hydroxyl- und Karboxylgruppe nicht im Naphthalinkern, sondern im Benzolkern, die Aminogruppe hingegen im Naphthalinkern sich befindet. Diese Komponenten konnten durch Kondensation von Salizylsäurechlorid mit α - bzw. β -Naphthylamin gewonnen werden⁴. Beim Kuppeln dieser Amide mit diazotiertem *p*-Nitranilin entstanden sowohl auf der Faser als auch in Substanz braune Farbstoffe (III, IV), die bei Behandlung mit wässrigen Alkalien tief dunkelrot gefärbte, von der Faser abwaschbare Alkalisalze lieferten, weshalb sie für Textilveredlungszwecke nicht in Betracht kommen.



III



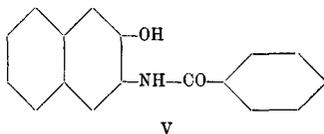
IV

Schließlich wurde aus 2, 3-Aminonaphthol und Benzoylchlorid die bereits bekannte Verbindung⁵ von der Formel V hergestellt, welche nur die Karboxylgruppe im Benzolkern, dagegen die Hydroxylgruppe in *o*-Stellung zur Aminogruppe im Naphthalinkern enthält.

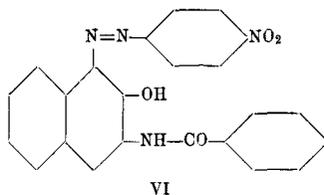
³ Vgl. hiezu E. RIESZ und R. FEIKS, Monatsh. Chem. 52, 1929, S. 372, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (IIb) 138, 1929, S. 508.

⁴ Journ. Chem. Soc. London 95, 1909, S. 444. Ber. D. ch. G. 60, 1927, S. 324.

⁵ F. SACHS, Ber. D. ch. G. 39, 1906, S. 3024.



Diese Verbindung unterscheidet sich demnach nur durch die umgekehrte Reihenfolge der Atomgruppierung —CO.NH— im Molekül vom Naphthol AS. Mit diazotiertem *p*-Nitranilin entstand sowohl in Substanz als auch auf der Faser ein leuchtend roter, unlöslicher, in der Patentliteratur⁶ bereits beschriebener Azofarbstoff, dem offenbar die Formel VI zukommt.



Der erhaltene Farbstoff zeigte zwar sehr gute Echtheitseigenschaften, doch ist bei seiner Herstellung auf baumwollenem Gewebe eine Zwischentrocknung vor der Entwicklung vorteilhaft. Das 2-Oxy-3-benzoylamino-naphthalin zeigt also in dieser Hinsicht nicht ganz die dem Naphthol AS eigentümlichen, vorteilhaften Eigenschaften.

Versuchsteil.

(Mitbearbeitet von LILLY STEINHARDT.)

1. Versuch zur Darstellung eines kupplungsfähigen Naphtholthioindigos.

Zur Darstellung der *2-Naphthol-6-thioglykolsäure* (I), welche als Ausgangsmaterial für die nachfolgenden Versuche dienen sollte, wurden 62·4 g 2-Karbäthoxy-oxy-6-merkapto-naphthalin⁷ in etwa 400 cm³ Wasser suspendiert, durch Zugabe von 42·2 g KOH (= 3 Mol.) unter Erwärmen in Lösung gebracht und nach dem Versetzen mit einer Lösung von 23·7 g Monochloressigsäure (= 1 Mol.) und 14·1 g KOH (= 1 Mol.) in 100 cm³ Wasser etwa eine halbe Stunde zum Sieden erhitzt. Das

⁶ D. R. P. 281.448, Friedländer XII, S. 380.

⁷ Ber. D. ch. G. 51, 1917, S. 353.

nach dem Ansäuern in nahezu theoretischer Ausbeute erhaltene Rohprodukt konnte aus kochendem Wasser unter Zusatz von etwas verdünnter Salzsäure oder aus Alkohol umkristallisiert werden, wobei es sich in seidenglänzenden Blättchen vom konstanten Schmelzpunkt 156° abschied.

0·1393 g Substanz gaben 0·3083 g CO_2 und 0·0587 g H_2O

0·1218 g „ „ 0·1194 g BaSO_4 .

Ber. für $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{O}_3\text{S}$: C 61·50, H 4·31, S 13·70%.

Gef.: C 60·36, 4·72, S 13·46%.

Zur Darstellung thioindigoider Verbindungen aus der obigen Verbindung wurde dieselbe mit Chlorsulfonsäure behandelt, wobei sowohl die Menge der Säure als auch die Reaktionsdauer und -temperatur verschiedentlich abgeändert wurden. Bei allen Versuchen von verhältnismäßig kurzer Reaktionsdauer konnten jedoch trotz Variation der Temperatur- und der Mengenverhältnisse keine bei der Zersetzung der Reaktionsgemenge durch Eis sich abscheidenden Produkte gefaßt werden.

Wurde hingegen die Versuchsdauer bedeutend verlängert und bei Zimmertemperatur gearbeitet, so konnten nach dem Ausgießen auf Eis unlösliche Verbindungen gefaßt werden. Als optimale Reaktionsbedingungen ergab sich eine fünftägige Einwirkungsdauer von 50 Mol. Chlorsulfonsäure bei Zimmertemperatur und nachheriges Ausgießen auf möglichst wenig Eis. Das Rohprodukt war schwarzbraun bis violett-schwarz gefärbt, löste sich nicht in organischen Solventien, wohl aber in Wasser in der Wärme bzw. in wässrigen Alkalien schon bei Zimmertemperatur, und zwar mit brauner Farbe. Bei Zusatz von Natriumhydrosulfit färbte sich die Lösung orange, nach Reoxydation kehrte die ursprüngliche Farbe zurück.

Zur Reinigung des Produktes wurde 1 g desselben in etwa 100 cm^3 heißem Wasser gelöst, durch Zugabe von Salzsäure 1:1 wieder ausgefällt und nach Aufkochen filtriert. Die abgesaugte und gut abgepreßte Substanz wurde im Vakuum bei 100° getrocknet; sie zeigte keinen Schmelzpunkt, wohl aber einen bei hoher Temperatur liegenden Zersetzungspunkt, bei welchem sie unter Aufblähen verkohlte. Vor wie nach dem Ausfällen der Substanz durch Salzsäure aus der wässrigen Lösung zeigte sie einen Chlorgehalt, der auch nach dem Trocknen im Vakuum bei 100° über Ätzkali festgestellt werden konnte. Die Analysenwerte gestatten es vorläufig noch nicht, über die Zusammensetzung der Verbindung etwas Eindeutiges auszusagen, der Schwefelgehalt, die Wasserlöslichkeit und die Verküpfungsfähigkeit deuten darauf hin, daß sowohl Thionaphthenringschluß als auch Sulfurierung erfolgt sein dürfte.

6·661 mg Substanz gaben 11·142 mg CO_2 und 2·104 mg H_2O

4·574 mg „ „ 7·980 mg CO_2 und 1·500 mg H_2O

6·382 mg „ „ 0·795 mg AgCl

8·800 mg „ „ 9·890 mg BaSO_4 .

Gef.: C 45·62, 47·58, H 3·54, 3·67, Cl 3·08, S 15·44%.

Während mit dem beschriebenen Produkte auf Baumwolle keine wasserechten Färbungen zu erzielen waren, lieferte es, nach der Methode der sauren Wollfarbstoffe angewendet, auf tierischer Faser wasch- und kochechte Ausfärbungen von dunkelbraunen Tönen, die aber nicht besonders alkaliecht waren. In Substanz wurden durch Kochen mit verschiedenen Metallsalzen charakteristisch gefärbte, unlösliche, lackartige Verbindungen hergestellt, so entstand z. B. ein schwarzbrauner Niederschlag beim Kochen mit $K_2Cr_2O_7$ oder $FeCl_3$ oder ein violettschwarzer Niederschlag mit $CuSO_4$, ein mattgrünlicher mit Ferrozyankalium u. a. Von Interesse scheint eine durch einstündiges Kochen mit überschüssiger Ferrizyankaliumlösung erhaltliche relativ schwer lösliche, grünblaue Verbindung zu sein, die — gleichfalls nach der Methode der sauren Wollfarbstoffe angewendet — tierische Fasern in prächtigen, blaugrünen Tönen anfärbte; auch letztere sind vollständig koch- und wasserecht, nicht aber alkalibeständig. Sowohl die braunen als auch die grünen Ausfärbungen ließen sich auf der Faser mit diazotierten Basen zu neuen Farbstoffen entwickeln, wobei z. B. diazotiertes *p*-Nitranilin in beiden Fällen hellrotbraune Töne hervorbrachte.

2. Versuch zur Darstellung eines kupplungsfähigen Aminoanthrachinonderivates.

1 Äquivalent 2-Oxy-3-naphthoesäurechlorid und 2 Äquivalente 2-Aminoanthrachinon wurden in trockenem Nitrobenzol suspendiert und 8 Stunden lang im Ölbad auf 160° erhitzt. Nach dem Erkalten wurde alles Nitrobenzol durch Wasserdampf entfernt und der braune, pulverige Rückstand wiederholt mit verdünnter Kalilauge und dann mit Eisessig ausgekocht, wobei etwas Oxynaphthoesäure und überschüssiges Aminoanthrachinon sich lösten. Der Rückstand bildete ein olivgrünes, in organischen Solventien unlösliches Produkt vom Schmelzpunkt von 275 bis 280° . Eine vollständige Reinigung durch Verküpen der Verbindung mit alkalischen Natriumhydrosulfidlösungen und Wiederausfällen durch darauffolgende Reoxydation gelang nicht, die Analysenergebnisse machen jedoch die Formel $C_{25}H_{15}O_4N$ eines 2-Oxy-3-naphthoesäure-2'-anthrachinonimids (II) wahrscheinlich.

4.474 mg Substanz gaben 12.020 mg CO_2 und 1.640 mg H_2O

4.001 mg „ „ 0.106 cm^3 N (24° , 734 mm)

4.680 mg „ „ 0.206 mg Asche.

Ber. für $C_{25}H_{15}O_4N$: C 76.31, H 3.85, N 3.56%.

Gef.: C 73.27, H 4.10, N 2.94, Asche 4.40%.

Bei Annahme eines analogen Aschengehaltes wie bei der Verbrennung und Berücksichtigung desselben bei der Berechnung des Stickstoffwertes würde sich dieser auf 3.08% erhöhen.

Aus der Hydrosulfitküpe färbte die genannte Verbindung Baumwolle in gelbbraunen Tönen an und lieferte bei nachheriger Kupplung mit 4-Nitrobenzol-1-diazoniumchloridlösung rote Färbungen von guten Echtheitseigenschaften.

In analoger Weise wurden 2 Äquivalente 2-Aminoanthrachinon auch mit 1 Äquivalent 2-Anthrachinonsulfochlorid kondensiert. Nach der Extraktion des Rohproduktes mit Kalilauge und nachher mit Eisessig lag ein in allen organischen Lösungsmitteln unlösliches, schwarzes Pulver vom Schmelzpunkt 335 bis 338° vor. Die Analysen weisen offenbar auf die Bruttoformel $C_{28}H_{14}O_6N_2S$ hin, demnach müßten zwei Anthrachinonreste durch zwei Imino- und eine Sulfogruppe miteinander verknüpft sein und sich mindestens ein Anthrachinonrest bei der Reaktion abgespalten haben.

4·540 mg Substanz gaben 11·170 mg CO_2 , 1·336 mg H_2O und 0·010 mg Asche
 6·941 mg „ „ 0·353 cm^3 N (21°, 725 mm)
 4·971 mg „ „ 0·235 cm^3 N (24°, 744 mm)
 6·908 mg „ „ 3·011 mg $BaSO_4$.

Ber. für $C_{28}H_{14}O_6N_2S$: C 66·38, H 2·79, N 5·54, S 6·34%.

Gef. C 67·10, H 3·29, N 5·63, 5·32, S 5·99%.

Aus der Hydrosulfitküpe färbte die Verbindung Baumwolle in echten dunkelbraunen Tönen an.

3. Versuche zur Herstellung von Azofarbstoffen aus Isomeren des 2,3-Oxynaphthoesäureanilids.

α - und β -Naphthylamin wurden in benzolischer Lösung mit Salizylsäurechlorid kondensiert und hiebei das Salizylsäure- α -naphthylamid vom F. P. 187°⁸ bzw. das Salizylsäure- β -naphthylamid vom F. P. 188—189°⁹ erhalten.

Beim alkalischen Kuppeln der angeführten Naphthylamide sowohl auf der Faser wie in Substanz bildeten sich tiefrote alkalilösliche Verbindungen, die beim Neutralisieren bzw. Ansäuern in unlösliche braun gefärbte Produkte übergingen.

Die Ausfärbungen zeigten orange bis braune Töne, die natürlich gegen Alkalien empfindlich waren.

⁸ Journ. Chem. Soc. London 95, 1909, S. 444; Beilst. XII., S. 1248 wird hiefür der Schmelzpunkt mit 182—183° angegeben.

⁹ Vgl. Ber. D. ch. G. 60, 1927, S. 324; Chem. Centr. (I) 1927, 1677.

Die in Substanz hergestellten Kupplungsprodukte ließen sich aus Nitrobenzol sehr gut umkristallisieren, wobei gelbbraune, körnigkristallinische Pulver erhalten wurden, die mit Benzol zur Entfernung des ihnen anhaftenden Nitrobenzols nachgewaschen wurden. Das durch oftmaliges Umkristallisieren schließlich rein erhaltene Kupplungsprodukt aus diazotiertem *p*-Nitranilin und Salizylsäure- α -naphthylamid zeigte einen konstanten Fusionspunkt bei 264—265°, das aus Salizylsäure- β -naphthylamid einen solchen bei 274—275°.

Bei der Analyse lieferte die erstgenannte Verbindung Werte, welche auf die Formel $C_{23}H_{16}O_4N_4$ eines *4'*-Nitrobenzol-4-azosalizylsäure- α -naphthylamids (III) hinwiesen.

4·460 mg Substanz gaben 10·820 mg CO_2 und 1·704 mg H_2O

4·104 mg „ „ 0·500 cm^3 N (29°, 743 mm).

Ber. für $C_{23}H_{16}O_4N_4$: C 66·96, H 3·91, N 13·59%.

Gef.: C 66·17, H 4·28, N 13·46%.

Das aus Salizylsäure- β -naphthylamid mit diazotiertem *p*-Nitroanilin erhaltene Kupplungsprodukt lieferte nach dem Trocknen im Vakuum bei 100° bei der Analyse Werte, welche mit den für die Formel $C_{23}H_{16}O_4N_4$ eines *4'*-Nitrobenzol-4-azosalizylsäure- β -naphthylamids (IV) berechneten in guter Übereinstimmung standen.

4·560 mg Substanz gaben 11·100 mg CO_2 und 1·704 mg H_2O

0·1434 g „ „ 0·3518 g CO_2 und 0·0543 g H_2O

3·150 mg „ „ 0·392 cm^3 N (29°, 745 mm).

Ber. für $C_{23}H_{16}O_4N_4$: C 66·96, H 3·91, N 13·59%.

Gef.: C 66·39, 66·91, H 4·18, 4·24, N 13·78%.

Schließlich sollte noch das dem 2-Oxy-3-naphthoesäureanilid isomere 2-Oxy-3-benzoylaminonaphthalin (V) hergestellt werden, welches die Atomgruppierung —CO·NH— gegenüber der erstgenannten Verbindung in umgekehrter Reihenfolge enthält.

Das für diesen Zweck erforderliche 2,3-Aminonaphthol, welches mit Benzoylchlorid in Reaktion gebracht werden sollte, konnte, ausgehend von der 2-Oxy-3-naphthoesäure über deren Äthylester¹⁰, das Hydrazid¹¹, Azid¹² und den Isozyansäureester¹² durch schließliche Verseifung desselben erhalten werden.

¹⁰ ROSENBERG, Ber. D. ch. G. 25, 1892, S. 3634.

¹¹ FRANZEN, J. prakt. Chem. 78, 1908, S. 164.

¹² FRIES, Ber. D. ch. G. 58, 1924, S. 2849.

1 g 2, 3-Aminonaphthol wurde mit der äquivalenten Menge Benzoylchlorid in benzolischer Lösung zwei Stunden lang zum Sieden erhitzt, hierauf das Lösungsmittel abdestilliert, der Rückstand mit verdünnter Kalilauge aufgenommen und aus dem Filtrat 1·5 g Rohprodukt vom Schmelzpunkt 189° durch Salzsäure ausgefällt. Nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Benzol (Entfernung von Spuren beigemengter Benzoesäure) schmolz das 2-Oxy-3-benzoylaminonaphthalin (V) konstant bei 231°¹³.

4·090 mg Substanz gaben 11·590 mg CO₂ und 1·846 mg H₂O

3·994 mg „ „ 0·192 cm³ N (21°, 747 mm)

3·901 mg „ „ 0·190 cm³ N (28°, 746 mm).

Ber. für C₁₇H₁₃O₂N: C 77·53, H 4·98, N 5·33%.

Gef.: C 77·29, H 5·05, N 5·48, 5·42%.

Wurde die beschriebene Verbindung in der erforderlichen Menge Alkali gelöst und diese Lösung mit einer solchen von diazotiertem *p*-Nitranilin versetzt, so entstand momentan ein unlöslicher, roter Eisfarbstoff, der bei Anwesenheit von viel überschüssigem Alkali eine tief dunkelrote Farbe aufwies. In sehr schwach alkalischer oder neutraler Lösung entstand dagegen sofort ein hellroter leuchtender Farbstoff. Letzterer ist vollständig unlöslich in Wasser, verdünnten Mineralsäuren sowie den meisten organischen Solventien. Der durch wiederholtes Ausfällen mit Wasser aus seiner Lösung in Eisessig nach Möglichkeit gereinigte, über Ätzkali und nachher über Phosphorpentoxyd im Vakuum zur Gewichtskonstanz gebrachte Eisfarbstoff gab bei der Analyse Werte, welche zwar auf die Formel C₂₃H₁₆O₄N₄ eines 4'-Nitrobenzol-1', 1-azo-2-oxy-3-benzoylaminonaphthalins (VI) hinweisen, aber offenbar infolge geringer Verunreinigungen mit den berechneten Zahlen nicht vollständig übereinstimmen.

0·1541 g Substanz gaben 0·3706 g CO₂ und 0·0568 g H₂O

4·508 mg „ „ 0·538 cm³ N (24°, 740 mm).

Ber. für C₂₃H₁₆O₄N₄: C 66·96, H 3·91, N 13·59%.

Gef.: C 65·59, H 4·13, N 13·36%.

Von drei Proben Baumwollgewebe wurden zwei (A und B) mit der 20fachen Menge einer 1%igen schwach alkalischen Lösung von 2-Oxy-3-benzoylaminonaphthalin eine Viertelstunde erwärmt und dann abgequetscht, die dritte (C) hingegen mit obiger Lösung unter Zusatz von Glaubersalz eine Stunde bei 70° nach Art von Direktfarbstoffen behandelt. Die Probe A und ein Teil von C

¹³ F. SACHS, Ber. D. ch. G. 39, 1906, S. 3024.

wurden sofort, *B* hingegen nach erfolgter Zwischentrocknung mit diazotiertem *p*-Nitranilin entwickelt. Ein weiterer von *C* abgetrennter Teil *D* wurde vor der Entwicklung 15 Minuten lang in fließendem Wasser gespült. Von den erhaltenen Ausfärbungen zeigten *A*, *B* und *C* eine genügend satte rote Nuance, wobei jedoch *B* hinsichtlich Egalität und Reibeichtheit *A* und *C* übertraf. *D* zeigte eine ganz blasse Nuance, da durch das Wässern die Hauptmenge der nicht substantiv anhaftenden naphtholischen Komponente ausgewaschen worden war. Die Chlorechtheit des Farbstoffes ist eine gute.
