

Einfluß der Stellung der Merkapto- bzw. Methylmerkapto-Gruppe auf die Farbe von monosubstituierten β -Naphtholazofarbstoffen

Von

EGON JUSA und GEORG BREUER

Aus dem Laboratorium für Chemische Technologie der Universität in Wien

(Vorgelegt in der Sitzung am 3. Mai 1934)

Mit dem Studium der bekannten farbvertiefenden Wirkung, welche der Merkapto- bzw. Methylmerkapto-Gruppe zukommt, haben sich am hiesigen Laboratorium schon frühere Arbeiten beschäftigt und dieselbe insbesondere auch an kupplungsfähigen β -Naphtholderivaten untersucht. Die erste diesbezügliche Arbeit¹ ging von der vorgefaßten Ansicht aus, daß eine um so weitergehende Farbvertiefung erzielt werden müßte, je mehr solcher Merkapto- bzw. Methylmerkapto-Gruppen in das Molekül des Naphthols eingeführt würden, und schloß ausgehend von der 2-Oxy-naphthalin-3, 6, 8-trisulfosäure mit der Gewinnung eines dunkelroten Azofarbstoffes aus 2-Oxy-3, 6, 8-trimerkapto-naphthalin bzw. eines rotviolettten Azofarbstoffes aus 2-Oxy-3, 6, 8-trimethylmerkapto-naphthalin mit diazotiertem *p*-Nitranilin ab. Eine weitere Arbeit² jedoch führte von der 2-Oxy-naphthalin-3, 6-disulfosäure ausgehend in analoger Weise zu wesentlich dunkleren Farbstoffen mit nur zwei Merkapto- bzw. Methylmerkapto-Gruppen, welches Ergebnis vermuten ließ, daß nicht so sehr die Anhäufung der genannten Gruppen für den Ausfall des Farbcharakters maßgebend ist als vielmehr ihre Stellung im Molekül und daß es ganz bestimmte Stellungen bzw. Kombinationen von solchen im Molekül zu sein scheinen, denen eine besondere Wirkung in dieser Hinsicht zukommt.

Um die Richtigkeit dieser Ansicht zu erweisen, war es also notwendig, zunächst die entsprechenden Monosubstitutionsprodukte des 2-Oxy-naphthalins systematisch dahingehend zu überprüfen,

¹ Monatsh. Chem. 50, 1928, S. 123, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b) 137, 1928, S. 599.

² Monatsh. Chem. 50, 1928, S. 139, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b) 137, 1928, S. 615.

welcher Einfluß dem Substituenten in jedem einzelnen derselben in bezug auf den Farbcharakter der aus ihnen mit Azokomponenten entwickelten Farbstoffe zukäme. Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich daher in diesem Sinne, ausgehend von der 2-Oxy-naphthalin-8-7- bzw. -6-sulfosäure mit der Neudarstellung der entsprechenden Mercaptane, soweit diese nicht schon bekannt sind. Diese Mercaptane wurden sowohl als solche, als auch nach Umwandlung in die entsprechenden Thiomethyläther mit diazotiertem *p*-Nitranilin in Substanz und auf der Faser in Azofarbstoffe übergeführt, daneben konnte noch eine Anzahl von Derivaten der drei genannten isomeren 2-Oxy-merkapto-naphthaline zu deren näherer Charakterisierung gewonnen bzw. im Falle der 2-Oxy-naphthalin-7-sulfosäure auch das 2-Karbäthoxy-oxynaphthalin-7-sulfochlorid³ nunmehr rein dargestellt werden. Über die analoge Untersuchung der noch bekannten 2-Oxy-naphthalin-monosulfosäuren soll demnächst berichtet werden.

Die als Ausgangsstoffe für die nachfolgenden Untersuchungen dienenden 2-Oxy-naphthalin-monosulfosäuren entstammen Spenden der I. G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft, welcher für die freundliche Überlassung dieser Produkte der verbindlichste Dank ausgesprochen sei.

Das nach der Vorschrift von J. POLLAK und E. BLUMENSTOCK-HALWARD⁴ aus der 2-Oxynaphthalin-8-sulfosäure durch Einführung des Karbäthoxyrestes und anschließende Behandlung mit Phosphorpentachlorid bereitete 2-Karbäthoxy-oxy-naphthalin-8-sulfochlorid (A) konnte mittels Zinkstaub und Salzsäure in alkoholischer Lösung zum 2-Karbäthoxy-oxy-8-merkapto-naphthalin (I) reduziert werden. Es erwies sich hierbei als zweckmäßig, wegen der Empfindlichkeit des Mercaptans I, welches bei der Behandlung mit verdünnten wässerigen Alkalien den Karbäthoxyrest relativ leicht abzuspalten scheint, die Reinigung des Rohproduktes nicht in der von TH. ZINCKE und Mitarbeitern^{5,6} in ähnlichen Fällen angewendeten Art vorzunehmen, sondern das bei der Reduktion gleichzeitig sich bildende, zinkhaltige, organische Nebenprodukt durch Aufnehmen des öligen Rohmercaptans in Äther abzusondern. Diese Reinigungsmethode konnte auch bei den noch zu erwähnen-

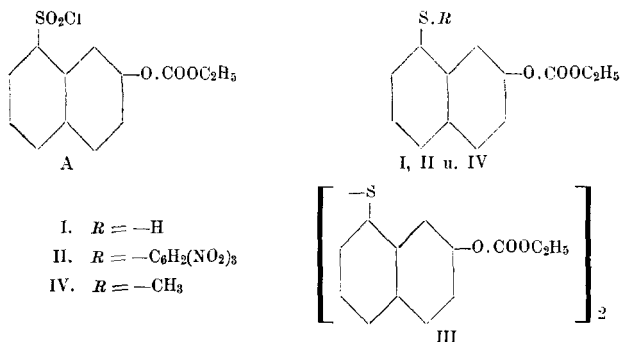
³ Dissertation H. STEHNO, Laboratorium f. Chem. Technologie d. Universität Wien, 1929.

⁴ Monatsh. Chem. 49, 1928, S. 203, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b) 137, 1928, S. 203.

⁵ TH. ZINCKE und J. RUPPERSBERG, Ber. D. ch. G. 48, 1915, S. 120.

⁶ TH. ZINCKE und R. DERESER, Ber. D. ch. G. 51, 1918, S. 353.

den isomeren Merkaptanen mit Vorteil angewendet werden. Gegenüber dem Sauerstoff der Luft erwies sich das Merkaptan I ebenso wie die meisten noch zu behandelnden Merkaptane als relativ sehr beständig, so daß von der Anwendung einer Stickstoffatmosphäre selbst beim Arbeiten in alkalischen Medien im allgemeinen Abstand genommen werden konnte.



Zur näheren Charakterisierung des Merkaptans I wurde dasselbe in das 2-Karbäthoxy-oxy-8-pikrylmerkapto-naphthalin II und in das Bis-(2, 2'-karbäthoxy-oxy-naphthalin-)-8, 8'-disulfid III übergeführt.

Die Einhaltung der im Versuchsteil näher ausgeführten Arbeitsbedingungen, welche eine wesentliche Verbesserung gegenüber der von TH. ZINCKE und R. DERESER⁶ für das 2-Karbäthoxy-oxy-6-methylmerkapto-naphthalin angegebenen Vorschrift darstellen, ergab sowohl beim 2-Karbäthoxy-oxy-8-methylmerkapto-naphthalin IV als auch bei der vorerwähnten Verbindung weitaus bessere Resultate. Von der Verfolgung der Ursachen des Entstehens wasserlöslicher Nebenprodukte in größerer Menge und der damit verbundenen weitgehenden Verringerung der Ausbeute an methyliertem Produkt bei Vornahme der Methylierung nach der ZINCKESCHEN Vorschrift wurde abgesehen. Offenbar ist das Resultat der Methylierung vom Reaktionsmedium abhängig.

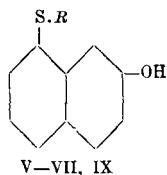
Entsprechend der leichten Abspaltbarkeit der Karbäthoxygruppe in der Verbindung I gelang es leicht, aus derselben das von E. GEBAUER-FÜLNEGG und A. SCHLESINGER⁷ nur als Bleisalz isolierte 2-Oxy-8-merkapto-naphthalin V zu gewinnen, welches auch ein charakteristisches Silbermerkaptid und mit Pikrylchlorid das 2-Oxy-8-pikrylmerkapto-naphthalin VI liefert.

Zur weiteren Charakterisierung des Merkaptans V kann auch

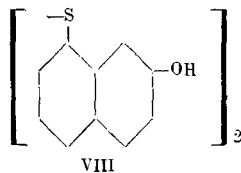
⁷ Ber. D. ch. G. 61, 1928, S. 781.

die besonders rein erhältliche 2-Oxy-naphthalin-8-thioglykolsäure VII dienen.

Das Bis-(2, 2'-oxy-naphthalin-)-8, 8'-disulfid VIII ebenso wie das 2-Oxy-8-methylmerkapto-naphthalin IX wurden durch Verseifung der entsprechenden karbäthoxylierten Verbindungen III bzw. IV erhalten. Sie gaben gemäß ihrer Konstitution die Hydroxylreaktion mit Eisenchlorid, nicht aber die Merkapthanreaktion mit Bleiazetat.

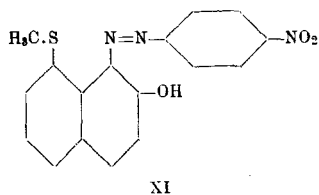
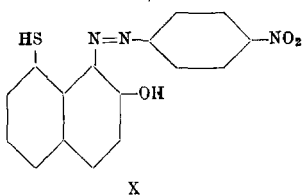


- V. $R = -H$
 VI. $R = -C_6H_4(NO_2)_3$
 VII. $R = -CH_2.COOH$
 IX. $R = -CH_3$



Aus dem 2-Oxy-8-merkapto-naphthalin V war bei Kupplung mit diazotiertem *p*-Nitranilin, die auch auf Baumwollgewebe durchgeführt wurde, ein wasserunlöslicher Eisfarbstoff in fast theoretischer Ausbeute erhältlich. Bekanntlich bereitet ganz allgemein die Reindarstellung von Azofarbstoffen, insbesondere für Analysenzwecke, Schwierigkeiten, sobald ein derartiges Produkt nicht die Eigenschaft zeigt, in Kristallen zur Abscheidung gebracht werden zu können. Da nun das vorliegende 4'-Nitrobenzol-1', 1-azo-2-oxy-8-merkapto-naphthalin X und seine Stellungsisomeren nicht zur Kristallisation neigen, war es unerlässlich, ihre Darstellung von allerreinsten Chemikalien und Komponenten ausgehend vorzunehmen. Nur unter Einhaltung der im Versuchsteil ausgeführten Arbeitsweise konnten von vornherein genügend reine Endprodukte erhalten werden, die auch für die durchgeführte optische Untersuchung hinsichtlich der Extinktionskurven entsprachen. Über letztere wird in einer besonderen Abhandlung berichtet werden.

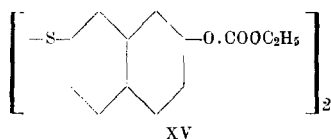
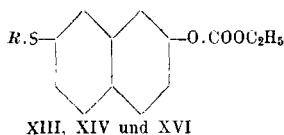
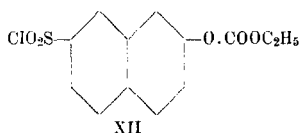
Gleiches gilt auch für die Bereitung des 4'-Nitrobenzol-1', 1-azo-2-oxy-8-methylmerkapto-naphthalins XI aus dem 2-Oxy-8-methylmerkapto-naphthalin IX mit diazotiertem *p*-Nitranilin, trotzdem dieses ebenso wie seine Stellungsisomeren sich aus der heiß-



gesättigten alkoholischen Lösung (Löslichkeit nur etwa 1 : 100.000) nach einer längeren Zeit kristallinisch abzuscheiden vermögen.

Ausgehend von der 2-Oxynaphthalin-7-sulfosäure konnte nach Einführung des Karbäthoxylrestes in deren Kaliumsalz zum Schutze der Hydroxylgruppe bei der anschließenden Behandlung mit Phosphorpentachlorid das 2-Karbäthoxy-oxy-naphthalin-7-sulfochlorid XII, wie schon erwähnt, erstmalig rein dargestellt werden, indem eine schon früher am hiesigen Laboratorium für dessen Bereitung gewonnene Vorschrift³ abgeändert wurde.

Seine Reduktion zum entsprechenden 2-Karbäthoxy-oxy-7-merkapto-naphthalin XIII bot nach der für die Darstellung der Verbindung I angewendeten Arbeitsweise keinerlei Schwierigkeiten. Zum Unterschied vom isomeren flüssigen Merkaptan I ist die Substanz XIII eine feste Verbindung, die durch das 2-Karbäthoxy-oxy-7-pikrylmerkapto-naphthalin XIV, das Bis-(2, 2'-karbäthoxy-oxy-naphthalin-)-7, 7'-disulfid XV und das 2-Karbäthoxy-oxy-7-methylmerkapto-naphthalin XVI näher charakterisiert erscheint. Für die Bereitung der letztgenannten Verbindung bewährte sich die schon früher erwähnte, für das entsprechende in Stellung 8 substituierte Produkt gefundene Arbeitsweise.

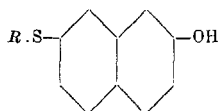


- XIII. $R = -H$
 XIV. $R = -C_6H_2(NO_2)_3$
 XVI. $R = -CH_3$

Durch Abspaltung der Karbäthoxylgruppe aus der Verbindung XIII gelang es leicht, das 2-Oxy-7-merkapto-naphthalin XVII zu gewinnen, welches seinerzeit E. ROY WATSON und SIKHIBUSHAN DUTT⁸⁾ bei ihrem Versuche, es vom 2-Oxy-7-amino-naphthalin ausgehend über das Xanthogenat herzustellen, nicht rein fassen konnten. Auch dieses Merkaptan bildete außer einer charakteristischen Blei- und Silberverbindung eine Reihe wohldefinierter Derivate, von welchen außer dem 2-Oxy-7-pikrylmerkapto-naphthalin XVIII und dem bei der Behandlung mit Benzoylchlorid sich bildenden 2-Benzoyloxy-7-benzoylmerkapto-

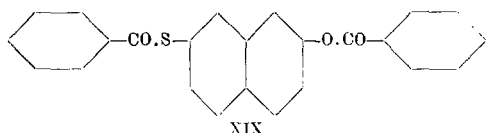
⁸ Journ. Chem. Soc. London 121, 1922, S. 2416.

naphthalin XIX die besonders rein erhältliche 2-Oxy-naphthalin-7-thioglykolsäure XX zu nennen sind. Die zuletzt angeführte Verbindung gibt mit Eisenchlorid eine positive Hydroxyreaktion, mit Bleiazetat dagegen kein Bleimerkaptid, wodurch nicht nur ihre Konstitution eindeutig festgelegt, sondern ein neuerlicher Hinweis auf die im allgemeinen größere Reaktionsfähigkeit der Merkapto-Gruppe mit Monochloressigsäure gegenüber derjenigen der Hydroxy-Gruppe in Merkaptanaphthalen gegeben ist.

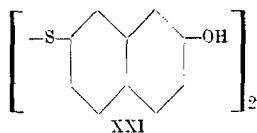


XVII, XVIII, XX und XXII

- XVII. $R = -H$
 XVIII. $R = -C_6H_2(NO_2)_3$
 XX. $R = -CH_2.COOH$
 XXII. $R = -CH_3$



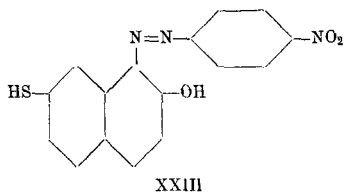
XIX



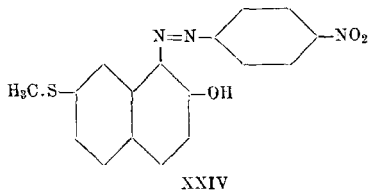
XXI

Das Bis-(2, 2'-oxy-naphthalin)-7, 7'-disulfid XXI und das 2-Oxy-7-methylmerkapto-naphthalin XXII konnten aus den entsprechenden karbäthoxylierten Verbindungen XV bzw. XVI durch Verseifung leicht erhalten werden. Sie zeigten gemäß ihrer Zusammensetzung nur positive Hydroxyreaktion mit Eisenchlorid, aber keine Bleiazetatreaktion.

Die Kuppelung des Merkaptans XVII und des ihm entsprechenden Thiomethylästers XXII mit diazotiertem *p*-Nitranilin, nach den schon geschilderten Grundsätzen vorgenommen, führte in fast theoretischer Ausbeute zum wasserunlöslichen 4'-Nitrobenzol-1', 1-azo-2-oxy-7-merkapto-naphthalin XXIII bzw. 4'-Nitrobenzol-1', 1-azo-2-oxy-7-methylmerkapto-naphthalin XXIV, auf welche beiden Farbstoffe ebenso wie auf ihre Stellungsisomeren am Schlusse näher eingegangen werden soll.



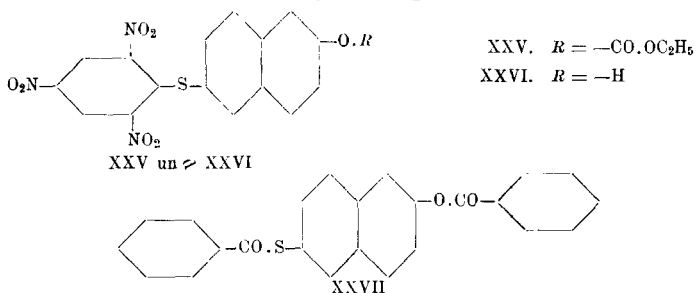
XXIII



XXIV

In der Reihe der von der 2-Oxy-naphthalin-6-sulfosäure sich ableitenden Derivate wurde die Reduktion des 2-Karbäthoxy-oxy-

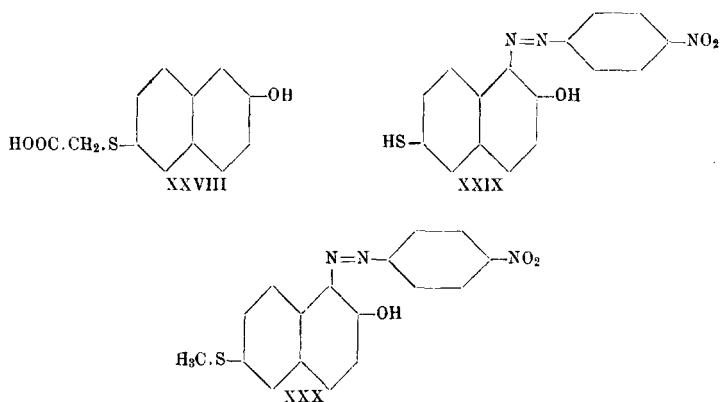
naphthalin-6-sulfochlorids zum 2-Karbäthoxy-oxy-6-merkapto-naphthalin bzw. die Reinigung und Aufarbeitung des letzteren nicht in der von TH. ZINCKE und R. DERESER angegebenen Art, sondern nach der bereits eingangs erwähnten verbesserten Methode vorgenommen. Obzwar im vorliegenden Falle keine Gefahr einer Abspaltung des Karbäthoxylrestes durch verdünnte wässrige Lauge bestand, ließ sich durch die neue Behandlungsweise mit Äther nicht nur eine solche völlig ausschließen, sondern war auch eine bessere Reinigung des Rohmercaptans zu erzielen. Den schon von TH. ZINCKE und R. DERESER beschriebenen Derivaten dieses Mercaptans konnte noch das 2-Karbäthoxy-oxy-6-pikrylmerkapto-naphthalin XXV hinzugesellt werden. Auch sei erwähnt, daß die Methylierung des 2-Karbäthoxy-oxy-6-merkapto-naphthalins mittels Dimethylsulfat nicht nach der Vorschrift von TH. ZINCKE und R. DERESER erfolgte, sondern aus den schon bei früheren Gelegenheiten auseinandergesetzten Gründen zweckmäßiger in ätherischer Lösung durchgeführt wurde.



Das von den genannten Autoren gleichfalls nebst einer Anzahl von Derivaten beschriebene 2-Oxy-6-merkapto-naphthalin konnte noch durch Überführung in das 2-Oxy-6-pikrylmerkapto-naphthalin XXVI und das 2-Benzoyloxy-6-benzoylmerkapto-naphthalin XXVII näher gekennzeichnet werden. Während bei der Benzoylierung auch der Hydroxylwasserstoff des Merkaptonaphthols Substitution erfährt, wurde mit Monochloressigsäure unter den gewählten Versuchsbedingungen ebenso wie in den bereits behandelten Fällen nur Ersatz des Merkaptowasserstoffs unter Bildung der 2-Oxy-naphthalin-6-thioglykolsäure XXVIII erzielt. Eine Weiterverwertung der letztgenannten Verbindung und ihrer Stellungsisomeren ist Gegenstand einer am hiesigen Laboratorium im Gang befindlichen besonderen Arbeit.

Die Darstellung des 4-Nitrobenzol-1', 1-azo-2-oxy-6-merkapto-naphthalins XXIX aus dem ZINCKESCHEN 2-Oxy-6-merkapto-naph-

thalin und diejenige des 4'-Nitrobenzol-1' 1-azo-2-oxy-6-methylmerkapto-naphthalins XXX aus dem vom gleichen Autor schon erhaltenen 2-Oxy-6-methylmerkapto-naphthalin mit diazotiertem *p*-Nitranilin gelangen in gleicher Weise wie die Bereitung ihrer Stellungsisomeren.



Bezüglich aller erhaltenen Farbstoffe kann gesagt werden, daß sie sowohl in Substanz wie auf der Baumwollfaser, auf welcher sie nach Art der Eisfarbstoffe ausgefärbt wurden, vollkommen wasserunlöslich sind, daß sie eine relativ gute Alkaliechtheit, aber sehr geringe Lichtechtheit besitzen. Sie entstanden sämtlich in fast theoretischer Ausbeute und solcher Reinheit, daß ihrer optischen Untersuchung hinsichtlich der Extinktionskurven, worüber gesondert berichtet wird, nichts im Wege stand. Ein geringes Kristallisationsvermögen zeigten nur die am Schwefel methylierten Farbstoffe XI, XXIV und XXX. In den Farbstoffen X, XXIII und XXIX dürfte zufolge der relativ guten Beständigkeit der ihnen zugrunde liegenden Merkapthane gegen Oxydationseinflüsse die freie Merkapto- und nicht die Disulfidgruppe enthalten sein, wofür auch die noch nicht näher studierte Erscheinung sprechen könnte, daß in Disulfiden von der im Betracht kommenden symmetrischen Konstitution trotz des Vorhandenseins zweier kuppelungsfähiger Stellungen in der Mehrzahl der Fälle nur ein Diazorest eintritt. Allerdings erscheint ein sekundärer Zusammentritt zweier präformierter Merkapto-Farbstoffmolekel zu einem disulfidischen Farbstoff mit zwei Diazoresten, eventuell unter dem oxydierenden Einfluß der überschüssig angewendeten Diazolösung, nicht ausgeschlossen.

Hinsichtlich des Farbtones der erhaltenen Farbstoffe und

seiner Beeinflussung durch Art und Stellung des Schwefel enthaltenden Substituenten kann an Hand der nachstehenden Tabelle vergleichend gesagt werden, daß der Farbstoff X mit der Merkapto-Gruppe in Stellung 8 eine bläustichigere Nuance ergibt, als

Konstitution	Stellung des S-haltigen Substituenten	Nr.	Nuance der Ausfärbung auf Baumwollgewebe
Farbstoffe mit freier Merkapto-Gruppe	8	X	bläulichrot orange rot (wie Eisrot, jedoch etwas braunstichiger)
	7	XXIII	
	6	XXIX	
Farbstoffe mit Methylmerkapto-Gruppe	8	XI	granatroter orangerot bordeaux
	7	XXIV	
	6	XXX	

sie das gewöhnliche Eisrot besitzt, während die isomere Verbindung XXIII mit der Merkapto-Gruppe in Stellung 7 nur eine orange Farbe aufzuweisen hat. Der vom 2-Oxy-6-merkapto-naphthalin sich ableitende Farbstoff XXIX endlich steht hinsichtlich seines Farbtones dem Eisrot am nächsten.

Die am Schwefel methylierten Farbstoffe zeigen ausnahmslos tiefere Farbtöne wie die nichtmethylierten, doch bleibt der Farbstoff XXIV, welcher die Methylmerkapto-Gruppe in Stellung 7 trägt, noch immer bedeutend gelbstichiger als das Eisrot, während die beiden Stellungsisomeren XI und XXX durch eine weitgehende Vertiefung des Farbtones diesem gegenüber gekennzeichnet erscheinen.

Es konnte somit in der Reihe der durch zweiwertigen Schwefel monosubstituierten 2-Naphthol-Azofarbstoffe tatsächlich ein bedeutender, lediglich durch die Stellung des Substituenten im Molekül bedingter Einfluß auf den Farbton erwiesen werden.

Versuchsteil.

1. Derivate der 2-Oxy-naphthalin-8-sulfosäure.

50 g 2-Karboxy-oxy-naphthalin-8-sulfochlorid⁴ wurden bei etwa 30° in 200 cm³ Äthylalkohol, in welchem 50 g Zinkstaub suspendiert waren, unter gutem Schütteln gelöst. Durch einen aufgesetzten Rückflußkühler wurden nach und nach 100 cm³ konzentrierte Salzsäure so zufließen gelassen, daß das infolge der Reaktionswärme eingetretene Sieden ständig erhalten blieb. Nach Beendigung der Reaktion durch einstündiges Erhitzen

am Wasserbad wurde durch ein Filter in stark verdünnte Salzsäure ausgegossen und durch gelindes Schütteln und darauffolgendes Stehenlassen die spezifisch schwerere ölige Schichte fast vollkommen zum Absitzen gebracht. Nach dem Abgießen der überstehenden wässerigen Schichte und Aufnehmen des Öles in Äther konnte eine fallweise entstandene, zinkhaltige Verunreinigung des rohen Merkaptans durch neuerliche Filtration leicht entfernt werden. Aus der nunmehr erst über entwässertem Natriumsulfat getrockneten Merkaptanlösung konnte dieses nach Abdampfen des Äthers durch Vakuumdestillation rein erhalten werden, wobei es bei einem Druck von 20 mm und einem Siedepunkt von 225—235° als klares, leicht gelblich gefärbtes Öl überging. Die Ausbeute an rohem Produkt betrug etwa 70% der theoretischen.

Bei der Analyse gab die erhaltene Verbindung einen Schwefelwert, welcher mit dem für die Formel eines *2-Karbäthoxy-oxy-8-merkpto-naphthalins* (I) berechneten in Einklang stand.

5·645 mg Substanz gaben 5·499 mg BaSO₄.

Ber. für C₁₃H₁₂O₃S: S 12·92%.

Gef.: S 13·38%.

Wurden 0·2 g des eben beschriebenen Merkaptans in Alkohol gelöst und nach Vereinigung mit einer alkoholischen Lösung von 0·25 g Pikrylchlorid zwei Stunden hindurch zum Sieden erhitzt, so schieden sich beim Erkalten der etwas eingeengten Lösung feine, gelbe Kristalle in theoretischer Ausbeute ab. Nach dem Umkristallisieren aus Alkohol schmolz das Produkt konstant bei 164°. Die Analysenwerte der bei 60° im Vakuum über Phosphorpentoxyd zur Gewichtskonstanz getrockneten Verbindung stimmten mit den für die Formel eines *2-Karbäthoxy-oxy-8-pikrylmerkpto-naphthalins* (II) berechneten überein.

4·652 mg Substanz gaben 8·514 mg CO₂ und 1·431 mg H₂O

4·686 mg „ „ 0·383 cm³ N (22°, 752 mm).

Ber. für C₁₉H₁₃O₃N₃S: C 49·65, H 2·85, N 9·15%.

Gef.: C 49·91, H 3·44, N 9·36%.

Beim Versetzen einer alkoholischen Lösung von *2-Karbäthoxy-oxy-8-merkpto-naphthalin* mit einer möglichst neutralen, konzentrierten Ferrichloridlösung bildete sich eine vorübergehende grünlich gefärbte Trübung. Sobald diese bei weiterem Zusatz durch bloßes Umschwenken nicht mehr in Lösung gebracht werden konnte, wurde leicht erwärmt und schließlich unter fortwährender Zugabe von Eisenchlorid fast bis zum Sieden erhitzt. Nach dem Verschwinden des charakteristischen Merkaptangeruches und dem Erkalten konnte durch Filtration ein Produkt gefaßt werden, das nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Alkohol unter Zusatz von Tierkohle konstant bei 95° schmolz und in glänzenden, fächerförmigen Aggregaten von Nadeln vorlag. Mit Bleiazetat gab es keine Reaktion mehr. Der bei der Analyse der im Vakuum über Chlorkalzium getrockneten Verbindung erhaltene Schwefelwert ergab das Vorliegen eines *Bis-(2,2'-karbäthoxy-oxy-naphthalin)-8,8'-disulfids* (III).

5·480 mg Substanz gaben 5·054 mg BaSO₄.

Ber. für C₂₆H₂₂O₆S₂: S 12·98%.

Gef.: S 12·67%.

Behufs Darstellung des Thiomethyläthers aus 2-Karbäthoxy-oxy-8-merkpto-naphthalin wurde, da die von TH. ZINCKE und Mitarbeitern^{5, 6} angewendete Methode zur Gewinnung analoger Thiomethyläther im vorliegenden Falle stets nur minimale Ausbeuten gab, folgender Weg eingeschlagen: 1 g des Merkptans (I) wurde in Äther gelöst, mit 3 g Dimethylsulfat versetzt und nach Zugabe einer wässerigen Lösung von 2 g Soda das Gemenge bis zur Beendigung der Reaktion tüchtig geschüttelt. Die abgetrennte ätherische Schichte wurde mit Wasser gewaschen und über entwässertem Natriumsulfat getrocknet. Das nach dem Abdunsten des Äthers in etwa 80%iger Ausbeute vorliegende Rohprodukt lieferte bei der Destillation im Vakuum ein unter 25 mm Druck bei 235—245° siedendes, leicht grünlichgelb gefärbtes, klares Öl, welches in alkoholischer Lösung weder Merkptan- noch Hydroxylreaktion zeigte. Der bei der Analyse erhaltene Schwefelwert stimmte gut mit dem für die Formel eines 2-Karbäthoxy-oxy-8-methylmerkpto-naphthalins (IV) berechneten überein.

5·680 mg Substanz gaben 4·950 mg BaSO₄.

Ber. für C₁₄H₁₄O₃S: S 12·23%.

Gef.: S 11·97%.

2-Karbäthoxy-oxy-8-merkpto-naphthalin wurde unter Zusatz der 4-molaren Menge Ätzkali in verdünntem Alkohol gelöst und nach längerem Kochen in die berechnete Menge 2*n*-Salzsäure ausgegossen. Das durch kurzes Rühren zusammengeballte Rohprodukt, dessen Ausbeute 90% der theoretischen betrug, lieferte nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Alkohol unter Zusatz von wenig Zink und Salzsäure eine farblose kristalline Substanz, die bei 92° konstant schmolz und sowohl Merkptan- als auch Hydroxylreaktion zeigte. Nach dem Trocknen über Chlorkalzium im Vakuum ergab die Analyse das Vorliegen eines 2-Oxy-8-merkpto-naphthalins (V).

5·600 mg Substanz gaben 7·320 mg BaSO₄.

Ber. für C₁₀H₈OS: S 18·21%.

Gef.: S 17·95%.

Eine alkoholische Lösung des letztgenannten Merkptans schied beim Erhitzen mit einer Suspension der berechneten Menge Silberazetat in Alkohol unlösliches, graugelb gefärbtes Silbermerkptid in theoretischer Ausbeute ab: nach dem Waschen mit Alkohol und verdünnter heißer Essigsäure gab es im Vakuum über Ätzkali getrocknet einen Analysenwert, der mit dem für die Formel eines 2-Oxy-naphthalin-8-silbermerkptids berechneten in Übereinstimmung stand.

0·1725 g Substanz gaben 0·0880 g AgCl.

Ber. für C₁₀H₇OSAg: Ag 38·12%.

Gef.: Ag 38·39%.

Zur weiteren Charakterisierung des 2-Oxy-8-merkapto-naphthalins wurden 0.2 g desselben in konzentriert alkoholischer Lösung mit 0.25 g Pikrylchlorid 2 Stunden zum Sieden erhitzt, der beim Abdunsten erhaltene Rückstand in Benzol aufgenommen und vorsichtig mit Benzin gefällt. Die erhaltene gelbe, kristallinische Substanz schmolz nach mehrmaliger Behandlung mit Benzol-Benzin konstant bei 179°. Nach dem Trocknen bei 60° im Vakuum über Phosphorpentoxyd ergab ihre Analyse das Vorliegen eines 2-Oxy-8-pikrylmerkapto-naphthalins (VI).

5.060 mg Substanz gaben 0.490 cm³ N (23°, 750 mm).

Ber. für C₁₆H₉O₇N₃S: N 11.11%.

Gef.: N 11.02%.

0.3 g 2-Oxy-8-merkapto-naphthalin wurden in einer konzentrierten, wässrigen Lösung von 0.3 g Ätzkali gelöst und nach Zugabe einer wässrigeren, neutralisierten Lösung von 0.18 g Monochloressigsäure 2 Stunden lang zum Sieden erhitzt. Aus dem erkalteten Reaktionsgemisch konnte beim Ansäuern mit 5 n-Salzsäure die entstandene Naphtholthioglykolsäure abgeschieden werden, deren Rohausbeute 90% der theoretischen betrug. Nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Wasser unter Zusatz von wenig Tierkohle bildete sie feine, farblose, bei 146° konstant schmelzende Nadeln. Die nach dem Trocknen im Vakuum über Chlorkalzium erhaltenen Analysenzahlen stimmten auf die Formel einer 2-Oxy-naphthalin-8-thioglykolsäure (VII).

4.968 mg Substanz gaben 11.246 mg CO₂ und 2.060 mg H₂O

6.380 mg „ „ 6.372 mg BaSO₄.

Ber. für C₁₂H₁₀O₃S: C 61.49, H 4.30, S 13.69%.

Gef.: C 61.74, H 4.64, S 13.72%.

Zwecks Abspaltung des Karbäthoxylrestes aus Bis-(2,2'-kרבäthoxy-oxy-naphthalin)-8,8'-disulfid wurde dieses mit der 4fach äquivalenten Menge in Wasser gelöstem Ätzkali unter Zusatz von Alkohol 2 Stunden zum Sieden erhitzt. Nach dem Erkalten und Ausgießen in die berechnete Menge 2 n-Salzsäure ließ sich das hierbei abgeschiedene Rohprodukt in einer Ausbeute von etwa 80% fassen. Nach dem Waschen mit Salzsäure und Umkristallisieren aus Eisessig unter Zugabe von etwas Tierkohle schmolzen die erhaltenen farblosen Prismen schließlich konstant bei 196°. Die Analyse der über Ätzkali getrockneten, gepulverten Substanz ergab das Vorliegen eines Bis-(2,2'-oxy-naphthalin)-8,8'-disulfids (VIII).

5.510 mg Substanz gaben 7.175 mg BaSO₄.

Ber. für C₂₀H₁₄O₂S₂: S 18.31%.

Gef.: S 17.89%.

In analoger Weise wurde die Entkרבäthoxylierung des 2-Karbäthoxy-oxy-8-methylmerkapto-naphthalins durchgeführt. Das nach dem 2stündigen Kochen mit der 4fach äquivalenten Menge Ätzkali und verdünntem Alkohol durch Ansäuern mit 2 n-Salzsäure gewonnene, zunächst

ölige Rohprodukt erstarrte bei längerem Stehen unter Wasser zu langen Prismen. Die Ausbeute betrug ungefähr 90% der theoretischen. Die Reinigung des Produktes gelang durch mehrfaches Kochen der benzolischen Lösung mit Tierkohle und Versetzen des Filtrates mit Benzin, wonach die nunmehr farblosen Prismen konstant bei 96° schmolzen. Der erhaltene Analysenwert des über Chlorkalzium und Paraffin getrockneten Produktes stand in Übereinstimmung mit dem für die Formel eines *2-Oxy-8-methylmerkpto-naphthalins* (IX) berechneten.

5·665 mg Substanz gaben 6·860 mg BaSO₄.

Ber. für C₁₁H₁₀OS: S 16·87%.

Gef.: S 16·63%.

Zwecks Gewinnung eines Azofarbstoffes aus *2-Oxy-8-merkpto-naphthalin* in einem für Zwecke der Analyse und quantitativen optischen Untersuchung entsprechenden Reinheitsgrade wurde wie folgt verfahren: 0·2 g reinstes Merkptan V wurden in 15 cm³ 2 n-Kalilauge gelöst und nach dem Filtrieren durch eine Sinternutsche und Verdünnen mit 100 cm³ destilliertem Wasser unter gutem Rühren mit einer Lösung von diazotiertem *p*-Nitranilin versetzt. Zur Herstellung der letzteren wurden 0·6 g reinstes *p*-Nitranilin mit etwa 1 cm³ konzentrierter Salzsäure und etwas Wasser heiß in Lösung gebracht, durch 40 g Eis in feinsten Verteilung rasch wieder ausgefällt und mit einer Lösung von 0·3 g reinstem Natriumnitrit in Eiswasser in einem Guß versetzt. Nach einer halben Stunde wurde die eiskalte Lösung filtriert. Beim Zutropfen derselben zur Lösung des Alkali-merkptids erfolgte rasch Kupplung. Sobald die Diazolösung eingetragen war, wurde der wasserunlösliche Farbstoff durch vorsichtiges Neutralisieren mit 2 n-Salzsäure abgeschieden und auf einer Nutsche der Reihe nach mit verdünnter Salzsäure, destilliertem Wasser und Alkohol gründlich ausgewaschen, wobei das Hauptaugenmerk darauf gerichtet wurde, daß der voluminöse Niederschlag stets etwas von Flüssigkeit bedeckt blieb. Erst zum Schluß durfte scharf abgesaugt werden. Der in fast theoretischer Ausbeute erhaltene Farbstoff wurde zunächst über Chlorkalzium vortrocknet und nach dem Pulverisieren im Vakuum über Phosphorpentoxyd zur Gewichtskonstanz gebracht. Seine Analyse ergab das Vorliegen eines *4'-Nitrobenzol-1', 1-azo-2-oxy-8-merkpto-naphthalins* (X).

4·582 mg Substanz gaben: 0·536 cm³ N (23°, 750 mm).

Ber. für C₁₆H₁₁O₃N₃S: N 12·93%.

Gef.: N 13·31%.

Auf der Baumwollfaser wurde dieser sowie die noch folgenden Azofarbstoffe nach Art der Eisfarbstoffe hergestellt, indem unappretiertes Gewebe mit 1% der betreffenden naphtholischen Komponente imprägniert und nach Zwischentrocknung in das eventuell durch Natriumazetat abgestumpfte Entwicklungsbad gebracht wurde.

Die Kupplung des *2-Oxy-8-methylmerkpto-naphthalins* wurde analog durchgeführt. Der gleichfalls in fast theoretischer Ausbeute erhaltene, wasserunlösliche Azofarbstoff zeigte, auf der Faser hergestellt, eine granat-

rote Farbe, konnte jedoch, wenn auch in sehr geringen Mengen, beim Erkalten seiner heißgesättigten Lösung in Alkohol (Löslichkeit nur etwa 1:100.000) kristallisiert erhalten werden, was beim vorher beschriebenen Farbstoff nicht möglich war. Der bei der Analyse erhaltene Stickstoffwert stand in sehr guter Übereinstimmung mit dem für die Formel eines *4-Nitrobenzol-1',1-azo-2-oxy-8-methylmerkapto-naphthalins* (XI) berechneten Wert.

4·594 mg Substanz gaben 0·504 cm³ N (21°, 740 mm).

Ber. für C₁₇H₁₃O₃N₃S: N 12·39%.

Gef.: N 12·40%.

2. Derivate der 2-Oxy-naphthalin-7-sulfosäure.

Das Kaliumsalz der 2-Karbäthoxy-oxy-naphthalin-7-sulfosäure³ wurde mit der gleichen Gewichtsmenge Phosphorpentachlorid in einer Reibschale verrieben und hierauf in einem mit eingeschlifftem Steigrohr versehenen Kolben 1 Stunde auf dem Wasserbad erhitzt. Das nach dem Ausgießen des Reaktionsgemisches auf Eis sich ölig abscheidende Sulfochlorid erstarrte bei genügend häufigem Dekantieren mit frischem Wasser stets innerhalb 36 Stunden völlig zu einer grauen, kristallinischen Masse, welche abgesaugt und zwecks Befreiung von eingeschlossenen Phosphorchloriden usw. mit Wasser fein verrieben wurde. Die Ausbeute an Rohprodukt belief sich auf 80% der theoretischen. Beim Umkristallisieren aus Schwefelkohlenstoff resultierten große, farblose Platten vom konstanten Schmelzpunkt 69°. Die Analyse der im Vakuum über Phosphoroxoxyd getrockneten Verbindung ergab das Vorliegen eines *2-Karbäthoxy-oxy-naphthalin-7-sulfochlorids* (XII).

4·670 mg Substanz gaben 8·384 mg CO₂ und 1·566 mg H₂O

6·064 mg „ „ 2·810 mg AgCl.

Ber. für C₁₃H₁₁O₆SCl: C 49·58, H 3·52, Cl 11·27%.

Gef.: C 48·96, H 3·75, Cl 11·46%.

Die Reduktion des eben beschriebenen Sulfochlorides zum Mercaptan wurde in gleicher Weise durchgeführt wie diejenige des isomeren Produktes mit dem Substituenten in Stellung 8. Auch hier wurde im Falle der Abscheidung eines hellgefärbten Zwischenproduktes der Salzsäurezufluß unterbrochen und zwecks Wiederauflösung desselben von außen erwärmt. Das Rohmercaptan schied sich im vorliegenden Falle beim Ausgießen in verdünnte Salzsäure in fester Form ab; es wurde nach dem Waschen mit Wasser und Abpressen durch Aufnehmen in Äther von fremden Beimengungen abgetrennt und schließlich aus Alkohol unter Zusatz von Zink und einem Tropfen Salzsäure umkristallisiert. Die Ausbeute entsprach 80% der theoretischen, der Schmelzpunkt des farblosen, kristallinischen Produktes lag konstant bei 109°. Bei der Analyse gab die Substanz einen Schwefelwert, der mit dem für die Formel eines *2-Karbäthoxy-oxy-7-merkapto-naphthalins* (XIII) berechneten in Einklang stand.

6·955 mg Substanz gaben 6·284 mg BaSO₄.

Ber. für C₁₃H₁₃O₃S: S 12·92%.

Gef.: S 12·41%.

Die vereinigten alkoholischen Lösungen von 0.2 g 2-Karbäthoxy-oxy-7-merkpto-naphthalin und 0.25 g Pikrylchlorid wurden 2 Stunden zum lebhaften Sieden erhitzt. Beim Erkalten schieden sich glänzende, gelbe Kristallnadeln in fast theoretischer Ausbeute ab, deren konstanter Schmelzpunkt nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Alkohol bei 152° lag. Nach dem Trocknen im Vakuum über Phosphorperoxyd bei etwa 60° ergab die Substanz einen Stickstoffwert, der das Vorliegen eines 2-Karbäthoxy-oxy-7-pikrylmerkpto-naphthalins (XIV) anzeigte.

4.750 mg Substanz gaben 0.408 cm³ N (24°, 746 mm).

Ber. für C₁₉H₁₃O₃N₃S: N 9.15 %.

Gef.: N 9.69 %.

Die Oxydation des 2-Karbäthoxy-oxy-7-merkpto-naphthalins mit Eisenchlorid gelang nach der schon für das stellungsisomere Produkt angegebenen Vorschrift. Das im vorliegenden Fall resultierende Disulfid war schon nach dem Abfiltrieren und Waschen mit verdünntem Alkohol fast rein und lag in 95%iger Ausbeute vor. Aus Alkohol unter Zusatz von etwas Tierkohle umkristallisiert, schmolzen die farblosen, feinen Nadeln konstant bei 129°. Der Analysenwert der im Vakuum über Chlorkalzium getrockneten Verbindung stand in guter Übereinstimmung mit dem für die Formel eines Bis-(2,2'-karbäthoxy-oxy-naphthalin)-7,7'-disulfids (XV) berechneten.

5.534 mg Substanz gaben 5.240 mg BaSO₄.

Ber. für C₂₆H₂₂O₆S₂: S 12.98 %.

Gef.: S 13.00 %.

Die Methylierung des 2-Karbäthoxy-oxy-7-merkpto-naphthalins konnte mittels Dimethylsulfat in ätherischer Lösung mit gleich gutem Erfolg durchgeführt werden wie beim analogen Derivat der 2-Oxy-naphthalin-8-sulfosäure. Der vorliegende Thiomethyläther, welcher in einer 80% der theoretischen entsprechenden Ausbeute entstand, stellte nach öfterem Umkristallisieren aus Eisessig feine, glänzende Kristalle vom konstanten Schmelzpunkt 87° dar. Die Verbindung gab weder Merkptan- noch Hydroxyreaktion und lieferte nach dem Trocknen über Ätzkali im Vakuum bei der Analyse einen Schwefelwert, der mit dem für die Formel eines 2-Karbäthoxy-oxy-7-methylmerkpto-naphthalins (XVI) berechneten übereinstimmte.

5.702 mg Substanz gaben 5.340 mg BaSO₄.

Ber. für C₁₄H₁₄O₃S: S 12.23 %.

Gef.: S 12.86 %.

Bei der Verseifung mit der 4fach äquivalenten Menge Ätzkali in alkoholischer Lösung lieferte das 2-Karbäthoxy-oxy-7-merkpto-naphthalin eine farblose, aus Alkohol unter Zusatz von Zink und Salzsäure kristallinisch erhaltene Verbindung vom konstanten Schmelzpunkt 148°. Das in etwa 80%iger Ausbeute gefaßte Produkt zeigte sowohl Merkptan- als auch Hydroxyreaktion und gab bei der Analyse einen Schwefelwert, der das Vorliegen eines 2-Oxy-7-merkpto-naphthalins (XVII) anzeigte.

7·589 mg Substanz gaben 10·260 mg BaSO₄.

Ber. für C₁₀H₈OS: S 18·21%.

Gef.: S 18·57%.

Das Silbersalz des eben genannten Mercaptans konnte in gleicher Weise bereitet werden wie dasjenige des 2-Oxy-8-merkapto-naphthalin und entstand ebenfalls in fast theoretischer Ausbeute. Das im Vakuum über Ätzkali getrocknete Produkt ergab einen mit der Formel eines *2-Oxy-naphthalin-7-silbermercaptids* in Einklang stehenden Silberwert.

0·1448 g Substanz gaben 0·0739 g AgCl.

Ber. für C₁₀H₇OSAg: Ag 38·12%.

Gef.: Ag 38·41%.

Zur weiteren Charakterisierung wurde das 2-Oxy-7-merkapto-naphthalin (0·2 g) in alkoholischer Lösung mit Pikrylchlorid (0·25 g) kondensiert. Nach 2stündigem Kochen wurde der Alkohol abgedampft, der Rückstand mehrmals in Benzol gelöst und durch Benzin langsam ausgefällt. Die so erhaltene gelbe, kristalline Substanz schmolz bei 203°. Die Ausbeute entsprach fast genau der theoretischen. Die in der Wärme im Vakuum über Phosphorpentoxyd getrocknete Verbindung lieferte Analysenzahlen, die gut mit den für die Formel eines *2-Oxy-7-pikrylmerkapto-naphthalins* (XVIII) berechneten Werten übereinstimmten.

4·660 mg Substanz gaben 8·446 mg CO₂ und 1·160 mg H₂O

4·824 mg „ „ 0·480 cm³ N (19°, 739 mm).

Ber. für C₁₆H₉O₇N₃S: C 49·59, H 2·34, N 11·11%.

Gef.: C 49·43, H 2·79, N 11·31%.

Wurde eine benzolische Lösung von 2-Oxy-7-merkapto-naphthalin mit der 2·2-molaren Menge Benzoylchlorid versetzt und nach 2 Stunden langem Kochen das Lösungsmittel abgedampft, so verblieb ein fester Rückstand, der nach dem Digerieren mit 2*n*-Natronlauge eine weiße kristallinische Masse bildete. Das in einer Ausbeute von 90% der Theorie vorliegende Produkt kristallisierte aus Eisessig in farblosen Prismen und schmolz schließlich konstant bei 159°. Die Analysenwerte der im Vakuum über Ätzkali zur Gewichtskonstanz getrockneten Substanz standen in Übereinstimmung mit den für die Formel eines *2-Benzoyloxy-7-benzoylmerkapto-naphthalins* (XIX) berechneten.

4·776 mg Substanz gaben 13·030 mg CO₂ und 2·032 mg H₂O.

Ber. für C₂₄H₁₆O₃S: C 74·96, H 4·20%.

Gef.: C 74·41, H 4·76%.

Eine Thioglykolsäure konnte aus dem 2-Oxy-7-merkapto-naphthalin analog hergestellt werden, wie dies beim isomeren 2-Oxy-8-merkapto-naphthalin bereits beschrieben wurde. Die Ausbeute an rohem Produkt betrug rund 90% der theoretischen. Aus Wasser unter Zusatz von Tierkohle umkristallisiert, bildete die Substanz feine, farblose Kristalle vom konstanten Schmelzpunkt 149°. Die Analyse der im Vakuum über Phosphorpentoxyd zur Gewichtskonstanz getrockneten Verbindung ergab Über-

einstimmung mit den für die Formel einer *2-Oxy-naphthalin-7-thioglykolsäure* (XX) berechneten Werten.

4·736 mg Substanz gaben 10·490 mg CO₂ und 1·996 mg H₂O

5·764 mg „ „ 5·618 mg BaSO₄.

Ber. für C₁₃H₁₀O₃S: C 61·49, H 4·30, S 13·69%.

Gef.: C 60·41, H 4·72, S 13·39%.

Durch Verseifen des Bis-(2,2'-karbäthoxy-oxy-naphthalin)-7,7'-disulfids mit der 4fach äquivalenten Menge Ätzkali in wässrig-alkoholischem Medium konnte in einer Rohausbeute von etwa 80% der theoretisch zu erwartenden das in farblosen Nadeln vom Schmelzpunkt 205° aus Eisessig kristallisierende *Bis-(2,2'-oxy-naphthalin)-7,7'-disulfid* (XXI) erhalten werden. Die Analyse ergab einen Schwefelwert, der mit dem für die Formel C₂₆H₁₄O₂S₂ berechneten in Einklang stand.

5·440 mg Substanz gaben 7·050 mg BaSO₄.

Ber. für C₂₆H₁₄O₂S₂: S 18·31%.

Gef.: S 17·80%.

Der dem 2-Oxy-7-merkapto-naphthalin entsprechende Thiomethyläther wurde durch Verseifen des 2-Karbäthoxy-oxy-7-methylmerkapto-naphthalins hergestellt und seine Reinigung wie beim analogen Derivat der 2-Oxy-naphthalin-8-sulfosäure vorgenommen, wobei sich jedoch die Substanz sofort in fester Form abschied. Das in einer Rohausbeute von zirka 90% erhaltene Produkt kristallisierte aus Benzol-Benzin in farblosen Nadeln vom konstanten Schmelzpunkt 109°. Der Analysenwert der im Vakuum über Chlorkalzium und Paraffin zur Gewichtskonstanz gebrachten Substanz stand in Übereinstimmung mit dem für die Formel eines *2-Oxy-7-methylmerkapto-naphthalins* (XXII) berechneten Schwefelwert.

5·790 mg Substanz gaben 7·030 mg BaSO₄.

Ber. für C₁₁H₁₀OS: S 16·87%.

Gef.: S 16·68%.

Die Kupplung des 2-Oxy-7-merkapto-naphthalins mit diazotiertem *p*-Nitranilin wurde in Substanz und auf der Faser genau so ausgeführt, wie bei dem in Stellung 8 substituierten Produkt angegeben, und hierbei der orangefarbene, wasserunlösliche Azofarbstoff in nahezu theoretischer Ausbeute gefaßt. Der Analysenwert der im Vakuum über Chlorkalzium zur Gewichtskonstanz getrockneten Substanz stand in Übereinstimmung mit dem für die Formel eines *4'-Nitrobenzol-1',1-azo-2-oxy-7-merkapto-naphthalins* (XXIII) berechneten.

5·040 mg Substanz gaben 0·579 cm³ N (27°, 744 mm).

Ber. für C₁₆H₁₁O₃N₃S: N 12·93%.

Gef.: N 12·79%.

Nach der gleichen Methode wurde die Kupplung des 2-Oxy-7-methylmerkapto-naphthalins durchgeführt, wobei mit Diazo-*p*-nitranilin ein wasserunlöslicher Farbstoff in theoretischer Ausbeute entstand, der, auf

der Baumwollfaser erzeugt, eine orangerote Nuance zeigte. Der Stickstoffwert der im Vakuum über Chlorkalzium zur Gewichtskonstanz getrockneten Verbindung ergab das Vorliegen eines *4-Nitrobenzol-1',1-azo-2-oxy-7-methylmerkapto-naphthalins* (XXIV).

4·904 mg Substanz gaben 0·545 cm³ N (21°, 744 mm).

Ber. für C₁₇H₁₃O₃N₃S: N 12·39%.

Gef.: N 12·63%.

Analog der beschriebenen stellungsisomeren Verbindung schied sich auch der vorliegende methylierte Farbstoff in sehr geringer Menge kristallinisch ab, wenn seine heiß gesättigte alkoholische Lösung (Löslichkeit nur etwa 1 : 100.000) längere Zeit stehenblieb.

3. Derivate der 2-Oxy-naphthalin-6-sulfosäure.

Die vereinigten alkoholischen Lösungen von 0·2 g 2-Karbäthoxy-oxy-6-merkapto-naphthalin⁶ und 0·25 g Pikrylchlorid wurden 2 Stunden zum Sieden erhitzt. Nach dem Erkalten schieden sich große, gelbe Nadeln in fast theoretischer Ausbeute ab, die, aus Alkohol mehrfach umkristallisiert, konstant bei 159° schmolzen. Der bei der Analyse erhaltene Stickstoffwert wies auf das Vorliegen eines *2-Karbäthoxy-oxy-6-pikrylmerkapto-naphthalins* (XXV) hin.

4·680 mg Substanz gaben 0·406 cm³ N (28°, 745 mm).

Ber. für C₁₉H₁₃O₉N₃S: N 9·15%.

Gef.: H 9·64%.

Der besseren Ausbeute wegen wurde das *2-Karbäthoxy-oxy-6-methylmerkapto-naphthalin* nicht nach der von TH. ZINCKE und R. DERESER⁶ angegebenen Vorschrift, sondern nach dem bei den beiden isomeren Derivaten beschriebenen Verfahren hergestellt. Nach dem Verdunsten des Äthers blieben farblose, glänzende, fast analysenreine Blättchen in einer Ausbeute von etwa 85% der theoretischen zurück. Der Schmelzpunkt der aus Eisessig unter Zusatz von wenig Tierkohle umkristallisierten Verbindung lag bei 98°. Eine Analyse der im Vakuum über Ätzkali zur Gewichtskonstanz getrockneten Substanz ließ auf große Reinheit derselben schließen.

5·522 mg Substanz gaben 4·905 mg BaSO₄.

Ber. für C₁₄H₁₁O₃S: S 12·23%.

Gef.: S 12·20%.

Das Silbersalz des 2-Oxy-6-merkapto-naphthalins⁶ konnte genau wie dasjenige der isomeren Merkaptonaphthole bereitet werden.

Aus dem 2-Oxy-6-merkapto-naphthalin⁶ wurde ein Pikrylderivat gewonnen, indem die vereinigten alkoholischen Lösungen von 0·2 g Merkaptan und 0·25 g Pikrylchlorid 2 Stunden lang unter Rückflußkühlung gekocht wurden. Nach dem Erkalten schieden sich große, rote Kristalle in fast theoretischer Ausbeute ab, die, aus Alkohol gereinigt, den kon-

stanten Schmelzpunkt 243° zeigten. Die Analysenwerte der im Vakuum bei 60° über Phosphorpentoxyd zur Gewichtskonstanz getrockneten Kristalle stimmten mit den für die Formel eines *2-Oxy-6-pikrylmerkpto-naphthalins* (XXVI) berechneten gut überein.

4·660 mg Substanz gaben 8·466 mg CO₂ und 1·026 mg H₂O

4·274 mg „ „ 0·427 cm³ N (14°, 731 mm).

Ber. für C₁₆H₉O₇N₃S: C 49·59, H 2·34, N 11·11%.

Gef.: C 49·55, H 2·46, N 11·43%.

In Benzol gelöstes 2-Oxy-6-merkpto-naphthalin⁶ wurde ferner nach Zugabe der 2·2-molaren Menge Benzoylchlorid 2 Stunden zum Sieden erhitzt und der nach Vertreiben des Lösungsmittels verbleibende Rückstand mit 2*n*-Natronlauge digeriert. Das im Rohzustande in 90%iger Ausbeute vorliegende Produkt bildete nach dem Umkristallisieren aus Eisessig unter Zusatz von etwas Tierkohle farblose Kristalle vom konstanten Schmelzpunkt 211°. Die Analyse der im Vakuum über Ätzkali zur Gewichtskonstanz getrockneten Verbindung ergab das Vorliegen eines *2-Benzoyloxy-6-benzoylmerkpto-naphthalins* (XXVII).

4·621 mg Substanz gaben 12·600 mg CO₂ und 1·845 mg H₂O

6·599 mg „ „ 3·916 mg BaSO₄.

Ber. für C₂₄H₁₆O₈S: C 74·96, H 4·20, S 8·35%.

Gef.: C 74·36, H 4·47, S 8·15%.

Zur Gewinnung einer Thioglykolsäure aus 2-Oxy-6-merkpto-naphthalin wurden 0·25 g des letzteren mit 0·15 g Monochloressigsäure in der schon früher beschriebenen Art in Reaktion gebracht und das in 90%iger Ausbeute entstandene rohe Kondensationsprodukt aus Wasser umkristallisiert. Der Schmelzpunkt der hierbei erhaltenen farblosen Nadeln lag schließlich konstant bei 157°. Die nach dem Trocknen im Vakuum über Chlorkalzium bei der Analyse erhaltenen Werte ergaben das Vorliegen einer *2-Oxy-naphthalin-6-thioglykolsäure* (XXVIII).

4·695 mg Substanz gaben 10·480 mg CO₂ und 1·930 mg H₂O.

Ber. für C₁₂H₁₀O₃S: C 61·49, H 4·30%.

Gef.: C 60·88, H 4·60%.

Der Azofarbstoff aus 2-Oxy-6-merkpto-naphthalin und diazotiertem *p*-Nitramilin, welcher in genau gleicher Weise gewonnen wurde wie seine Stellungsisomeren, entstand in einer der Theorie entsprechenden Ausbeute und zeigte, auf der Faser hergestellt, eine rote Farbe. Die Analyse der im Vakuum über Chlorkalzium getrockneten Substanz ergab das Vorliegen eines *4'-Nitrobenzol-1',1-azo-2-oxy-6-merkpto-naphthalins* (XXIX).

4·656 mg Substanz gaben 9·940 mg CO₂ und 1·470 mg H₂O

4·624 mg „ „ 0·5096 cm³ N (22°, 739 mm).

Ber. für C₁₆H₁₁O₃N₃S: C 59·04, H 3·42, N 12·93%.

Gef.: C 58·23, H 3·53, N 12·40%.

Auch der Farbstoff aus dem von TH. ZINCKE und R. DERESER⁶ erstmalig beschriebenen 2-Oxy-6-methylmerkpto-naphthalin und diazotiertem

p-Nitranilin wurde nach derselben bewährten Vorschrift bereitet. Er konnte hierbei in fast theoretischer Ausbeute erhalten werden und schied sich ebenso, wie dies bei seinen Stellungsisomeren beobachtet wurde, nach langem Stehen aus der heiß bereiteten, gesättigten Lösung in Alkohol in ganz kleinen Mengen kristallinisch ab. Bei der Analyse des im Vakuum über Chlorkalzium getrockneten, nicht kristallisierten Produktes wurde ein Stickstoffwert erhalten, der auf das Vorliegen eines *4'*-Nitrobenzol-*1'*, *1'*-azo-2-oxy-6-methylmerkapto-naphthalins (XXX) hindeutete.

4·765 mg Substanz gaben 0·556 cm³ N (24°, 751 mm).

Ber. für C₁₇H₁₃O₃N₃S: N 12·39 %.

Gef.: N 13·26 %.