

Einfluß der Stellungsisomerie und Methylierung am Schwefel auf die Farbe von Merkapto- α -Naphtholazofarbstoffen

Von

EGON JUSA und LEO GRÜN

Aus dem Laboratorium für chemische Technologie der Universität in Wien

(Vorgelegt in der Sitzung am 3. Mai 1934)

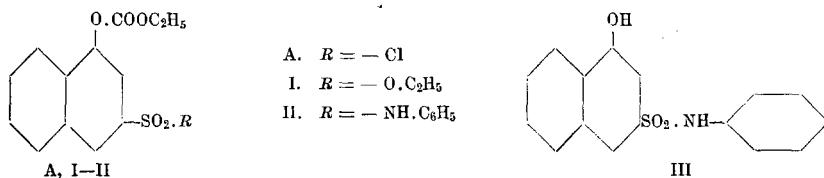
Während das Studium der farbvertiefenden Wirkung der Methylmerkapto­gruppe in Azofarbstoffen, welches am hiesigen Laboratorium bereits Gegenstand mehrerer Arbeiten¹ war, sich bisher nur mit Derivaten beschäftigte, die der Reihe des 2-Naphthols angehören, ist es Zweck der vorliegenden Arbeit, diese Untersuchungen auch auf entsprechende Verbindungen aus der Reihe des 1-Naphthols auszudehnen, welche befähigt sind, mit Azokomponenten zu wasserunlöslichen Farbstoffen zu kuppeln. Den im nachfolgenden beschriebenen Untersuchungen konnten hiebei einige bereits in der Reihe des 2-Naphthols gewonnene Erkenntnisse zugrunde gelegt werden, so z. B., daß für die Erzielung einer wirksamen Farbvertiefung häufig nicht so sehr die Einführung einer möglichst großen Anzahl von Merkapto- bzw. Methylmerkapto­gruppen ausschlaggebend ist, als vielmehr deren räumliche Anordnung im Molekül. Daher sollten in der Reihe des 1-Naphthols zunächst die Mono­produkte in Untersuchung gezogen und an ihnen der Einfluß der Stellungsisomerie und der Substitution am Schwefel auf die resultierende Farbe ermittelt werden.

Ob diese Synthesen gleichzeitig zu technisch wertvollen Produkten führen würden, konnte von vornherein nicht mit Sicherheit ausgesprochen werden, wiewohl die gerade hier als Ausgangsmaterialien verwendete 1-Oxy-naphthalin-3-, -4- bzw. auch -5-mono­sulfo­säure zu den auf dem Gebiet der Farbstoffsynthese technisch wichtigen Produkten zählen. Bei sämtlichen hier in Frage kommenden Komponenten, die sich von den genannten drei Säuren ableiten, ist in Anlehnung an die bekannten hierfür geltenden Regeln zu erwarten, daß bei der Kupplung die alkaliechten Ortho-

¹ Monatsh. Chem. 50, 1928, S. 123 und S. 139, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (IIb) 137, 1928, S. 599 und S. 615; ferner die vorstehende Arbeit.

Oxyazofarbstoffe entstehen. Die analoge Untersuchung der außerdem noch bekannten 1-Oxy-naphthalin-2-, -6- bzw. -7-monosulfosäure muß einer weiteren Arbeit vorbehalten bleiben. Bei der 1-Oxy-naphthalin-8-sulfosäure wird dies erst möglich sein, sobald es gelungen ist, aus derselben ein 1-Karbäthoxy-oxy-naphthalin-8-sulfochlorid zu bereiten. Dessen Gewinnung standen bisher, wie die Versuche von E. GEBAUER-FÜLNEGG und A. GLÜCKMANN² sowie neuerliche am hiesigen Laboratorium angestellte Versuche zeigten, insofern Schwierigkeiten im Wege, als es nicht ohneweiters gelingt, den Hydroxylrest mit einer Schutzgruppe zu besetzen, so daß bei der nachherigen Behandlung mit Phosphorpentachlorid stets das von E. GEBAUER-FÜLNEGG und A. GLÜCKMANN isolierte Produkt entsteht, welches einen Phosphoroxychloridrest an der Hydroxylgruppe enthält und bei der Reduktion nicht zu dem gewünschten 1-Oxy-8-merkpto-naphthalin führt.

Ausgehend von einer technischen 1-Oxy-naphthalin-3-sulfosäure diente zur Gewinnung der entsprechenden Merkaptoverbindung und deren Derivaten zunächst das von E. GEBAUER-FÜLNEGG und A. GLÜCKMANN² über die 1-Karbäthoxy-oxy-naphthalin-3-sulfosäure bereitete 1-Karbäthoxy-oxy-naphthalin-3-sulfochlorid A. Bei fortgesetzter Behandlung mit heißem Alkohol ging dieses all-



mählich in den 1-Karbäthoxy-oxy-naphthalin-3-sulfosäureäthylester I über, dessen Hauptmenge weiterhin zur ursprünglichen Sulfosäure verseift wurde.

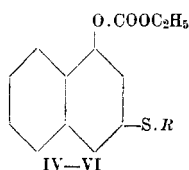
Es sei auch noch erwähnt, daß aus dem Sulfochlorid A mittels Anilin stets nur ein bei 119° konstant schmelzendes Produkt erhalten wurde, dessen Analyse das Vorliegen des normalerweise zu erwartenden 1-Karbäthoxy-oxy-naphthalin-3-sulfanilids (II) bestätigte und das seinerseits bei der Verseifung glatt das 1-Oxy-naphthalin-3-sulfanilid III vom Schmelzpunkt 172° lieferte. Dagegen gelang es nicht, die beiden von E. GEBAUER-FÜLNEGG und A. GLÜCKMANN an genannter Stelle beschriebenen Verbindungen

² Monatsh. Chem. 53/54, 1929, S. 100, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (IIb) 138 Suppl., 1929, S. 100.

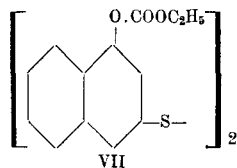
zu reproduzieren, deren Entstehung auf ein abnormales Verhalten des 1-Karbäthoxy-oxy-naphthalin-3-sulfochlorides hinsichtlich der Anilidbildung hingedeutet hatte.

Die Reduktion des 1-Karbäthoxy-oxy-naphthalin-3-sulfochlorides gelang mit Zinkstaub und Salzsäure in essigsaurer oder alkoholischer Lösung, wobei sich letztere insofern zweckmäßiger erwies, als sie eine bessere Isolierung des Merkaptans gestattete, nur war in diesem Falle die Einhaltung bestimmter Arbeitsbedingungen unerlässlich, um nicht durch längeres Erwärmen die schon oben beschriebene Umwandlung des Sulfochlorides A in den Ester I und damit bedeutende Substanzverluste herbeizuführen.

Das 1-Karbäthoxy-oxy-3-merkpto-naphthalin IV konnte außer durch Analyse noch durch eine Reihe von Derivaten charakterisiert werden. So gelang mittels Dimethylsulfat in sodaalkalisch-alkoholischer Lösung die Überführung in das wohldefinierte 1-Karbäthoxy-oxy-3-methylmerkpto-naphthalin V und mit Hilfe von Pikrylchlorid in alkoholischer Lösung die Darstellung des gleichfalls wohlcharakterisierten 1-Karbäthoxy-oxy-3-pikrylmerkpto-naphthalins VI. Ferner konnte es mit Eisenchlorid, ebenfalls in alkoholischer Lösung, zum Bis-(1, 1'-karbäthoxy-oxy-naphthalin-)-3, 3'-disulfid VII oxydiert werden, welches auch bei genügend langem Stehen, rascher beim Durchleiten eines Luftstromes durch die erwärmte Merkaptan-Lösung sich bildet.



- IV. $R = -H$
 V. $R = -CH_3$
 VI. $R = -C_6H_2(NO_2)_3$

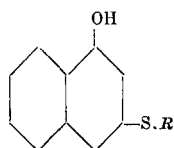


Durch Verseifung kann aus dem Merkaptan IV das 1-Oxy-3-merkpto-naphthalin VIII gewonnen werden. Obwohl dieses sowie seine weiterhin beschriebenen Stellungsisomeren relativ gut beständige Substanzen sind, so stehen sie dennoch den entsprechenden karbäthoxylierten Verbindungen sowie analogen Merkaptanen in der Reihe des 2-Naphthols an Haltbarkeit nach. Deshalb wurde im Verlauf der weiteren Arbeiten und insbesondere dort, wo mit alkalischen Lösungen der Merkaptane operiert wurde, bzw. wo Alkaliverbindungen der Merkaptane intermediär entstehen konnten, das Arbeiten in Stickstoffatmosphäre vorgezogen.

Die eben erwähnte Empfindlichkeit gegen Sauerstoff, die sich zunächst in einer Verfärbung äußert, dürfte nicht ausschließlich eine spezi-

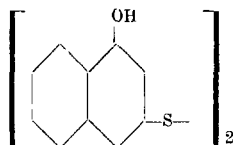
fische Eigenschaft der freien Merkapto-Gruppe darstellen, sondern fallweise durch die freie α -ständige Hydroxyl-Gruppe verursacht sein. Dies zeigt beispielsweise die Luftempfindlichkeit des 1-Oxy-3-methylmerkapto-naphthalins IX, welches durch Verseifung mit alkoholischer Kalilauge aus der entsprechenden karbäthoxylierten Verbindung V gewonnen wurde.

Noch auffallender trat die Erscheinung der Verfärbung naturgemäß beim Bis-(1, 1'-oxy-naphthalin-)-3, 3'-disulfid X hervor, dessen Darstellung sowohl ausgehend vom Disulfid VII durch Verseifung der Karbäthoxyreste, als auch durch Oxydation des Merkaptans VIII versucht wurde, ohne daß seine Isolierung und Reindarstellung möglich gewesen wäre. Beide Wege führten zu dem gleichen Produkt, das nur einen Zersetzungspunkt, aber keinen Schmelzpunkt aufweist und dessen Analysenzahlen nur annähernd auf das Vorliegen einer Verbindung von der Formel X hindeuten.



VIII-IX, XI

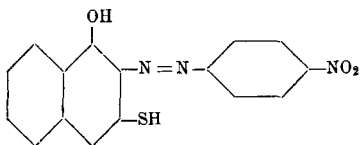
- VIII. $R = -H$
 IX. $R = -CH_3$
 XI. $R = -CH_2.COOH$



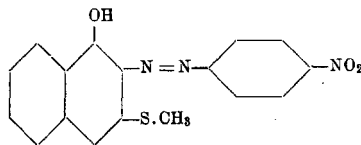
X

Weiterhin gelang, ausgehend vom Merkaptan IV, die Synthese einer 1-Oxy-naphthalin-3-thioglykolsäure XI, während es bisher auch bei Anwendung eines Überschusses von Monochlor-essigsäure nicht möglich war, analog wie bei dem noch zu besprechenden 1-Oxy-4-merkapto-naphthalin, einen zweiten Glykolsäurerest, und zwar in die Hydroxylgruppe, einzuführen. Eine Weiterverwertung dieser Verbindung sowie ihrer später beschriebenen Isomeren bleibt einer besonderen Arbeit vorbehalten.

Das 1-Oxy-3-merkapto-naphthalin VIII konnte schließlich ebenso wie das 1-Oxy-3-methylmerkapto-naphthalin IX in alkalischer Lösung zum 4'-Nitrobenzol-1', 2-azo-1-oxy-3-merkapto-naphthalin XII bzw. zum 4'-Nitrobenzol-1', 2-azo-1-oxy-3-methylmerkaptonaphthalin XIII gekuppelt werden.



XII



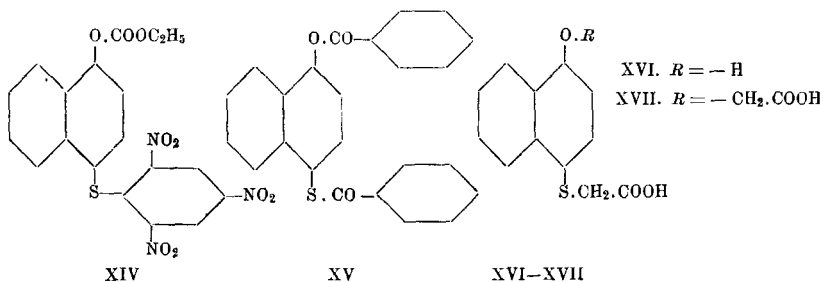
XIII

Für die Reindarstellung dieser beiden Farbstoffe zu Analysezwecken und noch mehr für deren optische Untersuchung

hinsichtlich der Extinktionskurven, worüber in einer besonderen Abhandlung Mitteilung gemacht wird, war es gleichwie bei ihnen im folgenden behandelten Isomeren unerlässlich, von allerreinsten Chemikalien und Komponenten auszugehen und die Synthesen unter besonders geeigneten Versuchsbedingungen vorzunehmen, da die einmal zur Abscheidung gebrachten Produkte sich kaum einer nachträglichen Reinigung, in welcher Form immer, unterziehen ließen.

Ausgehend von der 1-Oxy-naphthalin-4-sulfosäure haben bereits TH. ZINCKE und J. RUPPERSBERG³ neben 1-Karbäthoxy-oxy-4-merkpto-naphthalin (B, Stellungsisomeres zu IV) eine Reihe von Derivaten gewonnen, welche in vorliegender Arbeit durch Kondensation der Verbindung B mit Pikrylchlorid noch durch das 1-Karbäthoxy-oxy-4-pikrylmerkpto-naphthalin XIV erweitert werden konnte. Aus dem von den genannten Autoren gleichfalls beschriebenen 1-Oxy-4-merkpto-naphthalin (C, Stellungsisomeres zu VIII) konnte durch Behandlung mit Benzoylchlorid noch das 1-Benzoyloxy-4-benzoylmerkpto-naphthalin XV als neue Verbindung erhalten werden.

Die Versuche zur Darstellung eines Glykolsäurederivates aus 1-Karbäthoxy-oxy-4-merkpto-naphthalin (B) führten zu zwei verschiedenen Produkten, je nachdem ob die Kondensation unter Anwendung von 1 Äquivalent monochloressigsäurem Natrium oder einer überschüssigen Menge desselben stattfand. Im ersten Falle entstand eine 1-Oxy-naphthalin-4-thioglykolsäure (XVI), während es im anderen Falle gelang, auch die Hydroxylgruppe mit einem Glykolsäurerest zu besetzen und so zu einer 1-Karboxymethylen-oxy-naphthalin-4-thioglykolsäure (XVII) zu kommen.

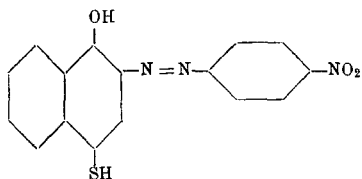


Nach den bisherigen Erfahrungen gelingt die Einführung eines Glykolsäurerestes in die Merkptogruppe wesentlich leichter

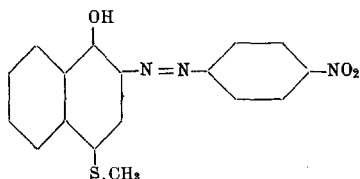
³ Ber. D. ch. G. 48, 1915, S. 120.

als die in die Hydroxylgruppe. Hiefür spricht auch die vorliegende Verbindung XVI, bei der der Glykolsäurerest gleichfalls am Schwefel und nicht am Hydroxylrest haftet, was dadurch bewiesen erscheint, daß die genannte Verbindung zum Unterschied von der di-substituierten Verbindung XVII eine sehr intensive Farbreaktion mit Eisenchloridlösung lieferte, während sie mit Bleiazetat kein unlösliches gelbes Bleimerkaptid zu bilden vermochte. Die Entstehung der Verbindung XVII erscheint deshalb bemerkenswert, weil sie in der Reihe der Monomerkapto- α -naphthole bisher noch kein Analogon aufzuweisen hat und auch in der Reihe der Monomerkapto- β -naphthole⁴ nicht allgemein zu erfolgen scheint. In der zweitgenannten Reihe konnte erst in jüngster Zeit eine 2-Karboxymethylen-oxy-naphthalin-5-thioglykolsäure in analoger Weise gewonnen werden, worüber demnächst berichtet werden soll. Nach dem bisher vorhandenen Tatsachenmaterial können naturgemäß noch keine endgültigen Schlüsse auf die Ursache dieses verschiedenen Verhaltens der Monomerkaptonaphthole gegenüber Monochloressigsäure gezogen werden.

Das Merkaptan C lieferte bei der Kupplung mit 4-Nitrobenzol-1-diazoniumchloridlösung das 4'-Nitrobenzol-1',2-azo-1-oxy-4-merkapto-naphthalin XVIII, während aus dem schon von TH. ZINCKE und J. RUPPERSBERG³ beschriebenen 1-Oxy-4-methylmerkaptanaphthalin (D, Stellungsisomeres zu IX) durch Kupplung mit diazotiertem *p*-Nitranilin das 4'-Nitrobenzol-1',2-azo-1-oxy-4-methylmerkaptanaphthalin XIX hergestellt werden konnte.



XVIII



XIX

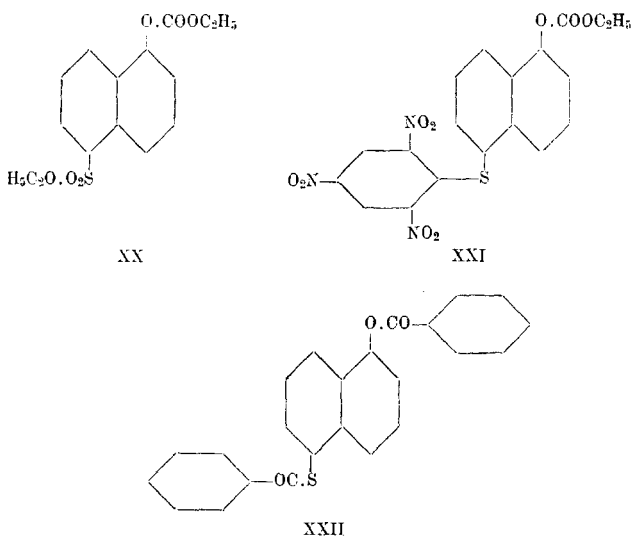
Von den schließlich noch zu behandelnden Derivaten der 1-Oxy-naphthalin-5-sulfosäure, die für die vorliegende Arbeit in Betracht gezogen werden mußten, ist bereits eine Anzahl von TH. ZINCKE und H. RENNERT⁵ beschrieben worden. So das 1-Karbäthoxy-oxy-naphthalin-5-sulfchlorid (E), das 1-Karbäthoxy-oxy-5-merkaptanaphthalin (F, Stellungsisomeres zu IV), das 1-Karbäthoxy-oxy-5-methylmerkaptanaphthalin (G, Stellungsisomeres zu V), ferner von nichtkarbäthoxylierten Verbindungen das

⁴ Vgl. die vorangehende Arbeit.

⁵ Ber. D. ch. G. 48, 1915, S. 459.

1-Oxy-5-merkapto-naphthalin (H, Stellungsisomeres zu VIII) und endlich das 1-Oxy-5-methylmerkapto-naphthalin (J, Stellungsisomeres zu IX).

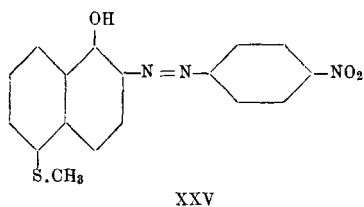
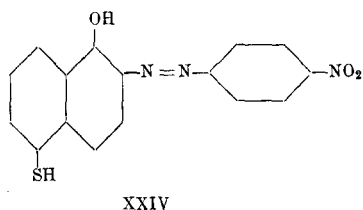
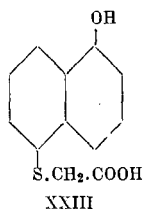
Von diesen Verbindungen konnte in vorliegender Arbeit das Sulfochlorid E, analog wie einleitend beim 1-Karbäthoxy-oxy-naphthalin-3-sulfochlorid beschrieben worden ist, durch Behandlung mit heißem Alkohol in den 1-Karbäthoxy-oxy-naphthalin-5-sulfosäureäthylester XX übergeführt werden, und gelten hier auch alle anderen im Vorherigen bereits angestellten Betrachtungen.



Aus dem Mercaptan F war als neue Verbindung nach der Kondensation mit Pikrylchlorid noch das 1-Karbäthoxy-oxy-5-pikrylmerkapto-naphthalin XXI erhältlich, das als gut kristallisierende Substanz zur weiteren Charakterisierung des ZINCKESCHEN Mercaptans dienen kann.

Auch das Mercaptan H lieferte zwei bisher noch nicht beschriebene Derivate, und zwar bei der Kondensation mit Benzoylchlorid das 1-Benzoyloxy-5-benzoylmerkapto-naphthalin XXII und bei derjenigen mit Monochloressigsäure eine 1-Oxy-naphthalin-5-thioglykolsäure (XXIII). Während bei der Synthese der letzteren Verbindung nach der Verseifung des Karbäthoxylrestes (Umwandlung von Mercaptan F in H) der Eintritt des neuen Substituenten in ein und derselben Operation angeschlossen werden kann, wird die Darstellung der Verbindung XXII besser in zwei Stufen unter Isolierung des Mercaptans H vorgenommen. Die Einführung eines zweiten Glykolsäurerestes, also in die Hydroxylgruppe des Mer-

kaptans H bzw. der Verbindung XXIII durch Anwendung eines großen Überschusses von Monochloressigsäure gelang bisher nicht.



Endlich wurden aus dem ZINCKESCHEN 1-Oxy-5-merkapto-naphthalin H und dem über die Verbindung G gewonnenen Thio-methyläther J in weiterer Verfolgung des Hauptzieles dieser Arbeit das 4'-Nitrobenzol-1', 2-azo-1-oxy-5-merkapto-naphthalin XXIV bzw. das 4'-Nitrobenzol-1', 2-azo-1-oxy-5-methylmerkapto-naphthalin XXV in Substanz und auf der Faser bereitet.

Abschließend und vergleichend kann über die erhaltenen Farbstoffe, die als Entwicklungs- oder Eisfarbstoffe nur auf pflanzlichen Fasern Anwendung finden können, gesagt werden, daß sie sämtlich in solcher Reinheit zu erhalten sind, daß ihre Lösungen in entsprechender Verdünnung zur Untersuchung ihres optischen Verhaltens ohneweiters verwendet werden konnten. Über letzteres wird, wie schon erwähnt, in einer besonderen Abhandlung berichtet. Die für jeden Farbstoff charakteristische Nuance sowohl seiner alkoholischen Lösung (1:200.000) als auch seiner Ausfärbung auf Baumwolle (1%) kann der nachstehenden Tabelle entnommen werden.

	Stellung der Sub- stituenten	Formel	Farbe der alkohol. Lösung (1:200.000)	Nuance der Baumwoll- ausfärbung (1%)
Nicht methylierte Farbstoffe	1·3	XII	rotorange	rostrot
	1·4	XVIII	orangerot	rot
	1·5	XXIV	gelb (rotst.)	braunrot
Methylierte Farb- stoffe	1·3	XIII	braungelb	braun
	1·4	XIX	rotviolett	korinth (rotviolett)
	1·5	XXV	braungelb	rotbraun

In allen Fällen führte also die Alkylierung der Merkapto-
gruppe zu tieferen Farbtönen, der jeweilige Einfluß der Stellung
des S-Substituenten ist deutlich ersichtlich. Besonders bemerkens-
wert erscheint, daß der nicht alkylierte Farbstoff mit den Sub-
stituenten in 1,4-Stellung sowohl in Lösung als auch auf der
Faser die klarste, dem Eisrot nächststehende Nuance zeigt und daß
sein Methylderivat eine violette Farbe besitzt, während die ande-
ren vier Farbstoffe sowohl in Lösung wie auch auf der Faser eine
mehr oder weniger durch Gelb nach Braun getrübe Nuance auf-
weisen.

Die als Ausgangsmaterial für die vorliegende Arbeit dienenden
1-Naphtholsulfosäuren entstammen Spenden der I. G.-Farbenindustrie-Ak-
tiengesellschaft, welcher an dieser Stelle der verbindlichste Dank ausge-
sprochen sei.

Versuchsteil.

1. Derivate der 1-Oxy-naphthalin-3-sulfosäure.

150 g einer technischen 79.9%igen 1-Oxy-naphthalin-3-sulfosäure wur-
den nach E. GEBAUER-FÜLNEGG und A. GLÜCKMANN² in das 1-karbäthoxy-
oxy-naphthalin-3-sulfosaure Natrium (110 g) und weiterhin mittels Phos-
phorpentachlorid in das in guter Ausbeute entstehende, bei 139—140° kon-
stant schmelzende 1-Karbäthoxy-oxy-naphthalin-3-sulfochlorid (A) überge-
führt. Da sich Schwefelkohlenstoff, der als Lösungsmittel für die Reinigung
dieses Produktes von den genannten Autoren angegeben wird, beim Um-
kristallisieren größerer Substanzmengen wenig eignete, wurden zwecks
Vermeidung der bei seiner Anwendung auftretenden Substanzverluste auch
andere Lösungsmittel, u. a. Äthylalkohol, herangezogen. Beim kurzen
Kochen damit entstanden nach dem Filtrieren und Erkalten farblose, bei
138° schmelzende Kristalle, deren Schmelzpunkt beim neuerlichen Umkristal-
lisieren auf 134° sank usf. Gleiches zeigte sich bei einem vorher aus
Schwefelkohlenstoff gereinigten Produkt. Wurden nun 15 g des Sulfo-
chlorides A in 100 cm³ Alkohol etwa 2 Stunden lang zum Sieden erhitzt,
so kristallisierte es wider Erwarten auch nach dem Einengen der Lösung
nicht wieder aus, wohl aber entstand bei Zugabe des doppelten Volumens
Wasser eine Trübung, aus der sich nach 24 Stunden 1 g feiner, farbloser
Nadeln abschied, welche sich in den meisten gebräuchlichen, organischen
Solventien leicht lösten, schwerer in Benzin und in Wasser unlöslich
waren. Aus Benzin kristallisierte die Verbindung in großen, farblosen,
tesseralen Prismen vom konstanten F.P. 66°. Die absolut chlorfreie Sub-
stanz gab mit Eisenchlorid keine Farbreaktion und konnte nicht zu einem
Merkaptan reduziert werden. Die Analysenzahlen des über Phosphorpen-
tachlorid getrockneten Produktes stimmten mit den für die Formel eines
1-Karbäthoxy-oxy-naphthalin-3-sulfosäureäthylesters (I) berechneten gut
überein.

4·213 mg Substanz gaben 8·560 mg CO₂ und 1·976 mg H₂O

5·501 mg „ „ 4·010 mg BaSO₄.

Ber. für C₁₅H₁₆O₆S: C 55·52, H 4·98, S 9·89%.

Gef.: C 55·41, H 5·24, S 10·01%.

Eine Reinigung des Sulfochlorides A durch Umkristallisieren aus Alkohol gelang nur bei kurzem und mäßigem Erwärmen.

1 g reines 1-Karbäthoxy-oxy-naphthalin-3-sulfochlorid (A) wurde durch längeres Erwärmen in 60 cm³ Äther gelöst und mit einer Lösung der 2·5-molaren Menge Anilin in 20 cm³ Äther versetzt, wobei eine vorübergehende Trübung auftrat. Der nach 2—3stündigem Kochen und Abdestillieren des Lösungsmittels verbleibende ölige Rückstand erstarrte schließlich nach mehrfacher Digerieren mit kalter, verdünnter Salzsäure zu hellbraunen Krusten, welche nur aus Schwefelkohlenstoff umkristallisiert werden konnten und nach mehrfacher Reinigung grobe, weiße, bei 119° konstant schmelzende Kristalle bildeten. Die qualitative Prüfung ergab Anwesenheit von Stickstoff und Schwefel, Abwesenheit von Chlor. Über Phosphorpentoxyd im Vakuum zur Gewichtskonstanz gebracht, ergab die Verbindung Analysenzahlen, welche mit den für die Formel eines 1-Karbäthoxy-oxy-naphthalin-3-sulfanilids (II) berechneten übereinstimmen.

4·494 mg Substanz gaben 10·076 mg CO₂ und 1·947 mg H₂O

4·221 mg „ „ 9·510 mg CO₂.

Ber. für C₁₉H₁₇O₅NS: C 61·42, H 4·62%.

Gef.: C 61·15, 61·45; H 4·84%.

0·5 g der Verbindung II wurden in kochender überschüssiger alkoholischer Kalilauge gelöst und nach 2stündigem Sieden die vorher erkaltete Lösung in verdünnte Salzsäure eingetragen. Die zunächst sich ölig abscheidende Substanz erstarrte allmählich zu fast farblosen Nadeln, welche nach dem Waschen mit verdünnter Salzsäure, Trocknen und Umkristallisieren aus Benzin unter Zusatz von etwas Tierkohle eine rein weiße Farbe und einen konstanten Schmelzpunkt von 172° zeigten. Die erhaltene Verbindung war schwer löslich in Benzin, leicht löslich in Eisessig, Benzol und Alkohol, ihre alkoholische Lösung verfärbte sich auf Zusatz von Eisenchlorid nach Grün. Das im Vakuum über Phosphorpentoxyd getrocknete Produkt gab bei seiner Analyse Werte, welche auf das Vorliegen eines 1-Oxy-naphthalin-3-sulfanilids (III) hinweisen.

5·130 mg Substanz gaben 12·148 mg CO₂ und 2·217 mg H₂O

4·772 mg „ „ 0·206 cm³ N (20·5°, 744 mm Hg).

Ber. für C₁₆H₁₃O₃NS: C 64·18, H 4·38, N 4·68%.

Gef.: C 64·58, H 4·84, N 4·91%.

Die Reduktion des 1-Karbäthoxy-oxy-naphthalin-3-sulfochlorids (A) gelang mittels Zinkstaub und Salzsäure, führte jedoch beim Arbeiten in essigsaurem Medium zu Produkten, die nur unvollständig isoliert und von der beim Ausschütteln mit Äther mitaufgenommenen Essigsäure schwer getrennt werden konnten. Bei Durchführung der Reduktion in alkoholischem Medium durfte das Sulfochlorid A nicht durch vorheriges Erhitzen in

Lösung gebracht werden, sondern es empfahl sich zwecks Vermeidung einer Umsetzung des Sulfochlorids A zum nicht reduzierbaren 1-Karbäthoxy-oxy-naphthalin-3-sulfosäureäthylester I, wie folgt zu verfahren: 10 g des rohen Sulfochlorids A wurden gemeinsam mit 15 g Zinkstaub unter gutem Schütteln in 100 cm³ kaltem Alkohol suspendiert, und die Reaktion durch Zugabe von 5 cm³ konzentrierter Salzsäure eingeleitet. Das schon nach wenigen Minuten heller werdende Reaktionsgemisch wurde nun innerhalb drei Viertelstunden allmählich bis zum Sieden erwärmt und in der gleichen Zeit weitere 25 cm³ konzentrierte Salzsäure durch den Rückflußkühler zutropfen gelassen. Nach insgesamt 1stündigem Erhitzen und nochmaliger Zugabe kleiner Mengen von Zinkstaub und Salzsäure zur Vervollständigung der Reduktion wurde heiß durch ein Filter gegossen und das nach einem intensiven Gelb sich verfärbende Filtrat unter Kühlung und Schütteln mit 500 cm³ Wasser vermengt, wobei sich reichliche Mengen eines scheinbar flockigen Niederschlages abschieden, der sich beim Absaugen als ölig erwies. Nach dem Absitzen und Dekantieren der überstehenden Lösung, welche Operationen nach neuerlicher Zugabe von reinem Wasser vorteilhaft wiederholt wurden, konnte die entstandene Verbindung mit Äther aufgenommen und nach Trocknen der ätherischen Lösung über entwässertem Natriumsulfat durch Vakuumdestillation gereinigt werden. Zunächst ging ohne Erwärmung von außen der Äther über und zeigte sich infolge der hierbei auftretenden Verdunstungskälte bei etwa -10° die Ausbildung schöner Kristalle, die jedoch nach vollständigem Vertreiben des Äthers wieder schmolzen. Das Merkaptan ging unter starkem Stoßen unter 15 mm Druck bei 190° bzw. unter einem Druck von 4 mm bei 178° über. Es stellte ein wasserhelles, ziemlich viskoses Öl von penetrantem, charakteristischem Geruch dar und löste sich außer in wässrigen Alkalihydroxyden leicht in Alkohol und Benzol, schwerer in Äther, sehr schwer in Benzin. In der alkoholischen Lösung erzeugte Bleiazetat eine schwere gelbe Fällung, Eisenchlorid einen grünlichen Niederschlag. Die Ausbeute betrug 5—6 g. Die erhaltenen Analysenzahlen bestätigten das Vorliegen eines 1-Karbäthoxy-oxy-3-merkpto-naphthalins (IV).

4·755 mg Substanz gaben 11·019 mg CO₂ und 2·169 mg H₂O

5·627 mg „ „ 5·522 mg BaSO₄.

Ber. für C₁₃H₁₂O₃S: C 62·86, H 4·88, S 12·92%

Gef.: C 63·20, H 5·10, S 13·48%.

7 g frisch bereitetes, reines 1-Karbäthoxy-oxy-3-merkpto-naphthalin wurden behufs Bereitung des Methyläthers in einer Stöpselflasche in 70 cm³ Alkohol rasch gelöst und sofort mit 50—60 cm³ 2 n-Sodalösung und 7 g Dimethylsulfat versetzt. Beim 1stündigen Schütteln erfolgte alsbald unter charakteristischer Verfärbung und Selbsterwärmung Abscheidung eines rötlichen Öles, das nach dem Abgießen der geklärten überstehenden Lösung nacheinander durch Dekantation mit verdünnter Salzsäure und mit Wasser gewaschen und sodann in Äther aufgenommen wurde. Die über entwässertem Natriumsulfat getrocknete ätherische Lösung wurde sodann der Vakuumdestillation unterworfen, wobei zunächst infolge der auftretenden Verdunstungskälte die Substanz vorübergehend erstarrte. Schließlich gingen bei

einer Temperatur von 200° und einem Druck von 15 mm 4 g einer gelben, viskosen, stark lichtbrechenden Flüssigkeit von äußerst unangenehmem Geruch über, die in Alkohol und Benzol leicht, in Äther schwerer, in Benzin fast unlöslich war. Bleiazetat oder Eisenchlorid ergaben keine Fällungen, kalte Kalilauge löste die Verbindung nur schwer, warme allmählich. Bei der Analyse wurden Werte erhalten, welche mit den für die Formel eines *1-Karbäthoxy-oxy-3-methylmerkapto-naphthalins* (V) berechneten gut übereinstimmen.

4·857 mg Substanz gaben 11·418 mg CO₂ und 2·405 mg H₂O

5·518 mg „ „ 4·991 mg BaSO₄.

Ber. für C₁₄H₁₄O₃S: C 64·08, H 5·38, S 12·23%.

Gef.: C 64·11, H 5·54, S 12·42%.

Eine Lösung von 1 g reinem Merkaptan IV in 60 cm³ Alkohol änderte auf Zusatz einer alkoholischen Lösung von etwas mehr als der berechneten Menge Pikrylchlorid bei Siedehitze sofort die Farbe nach Orange. Nach 1stündigem Kochen unter Rückflußkühlung schied sich beim langsamen Erkalten die Substanz fast quantitativ in feinen gelben Nadeln ab, welche aus Alkohol mehrmals umkristallisiert, bei 167° konstant schmolzen, in den meisten organischen Solventien leicht, in kaltem Alkohol schwer und in Benzin unlöslich waren. Die beim Erhitzen verpuffende Verbindung ergab nach dem Trocknen im Vakuum über Phosphorpentoxyd Analysenzahlen, welche mit den für die Formel eines *1-Karbäthoxy-oxy-3-pikrylmerkapto-naphthalins* (VI) berechneten in Einklang standen.

4·833 mg Substanz gaben 8·806 mg CO₂ und 1·253 mg H₂O

4·805 mg „ „ 0·399 cm³ N (22°, 750 mm).

Ber. für C₁₉H₁₃O₉N₃S: C 49·65, H 2·85, N 9·15%.

Gef.: C 49·69, H 2·90, N 9·48%.

1·5 g reines 1-Karbäthoxy-oxy-3-merkapto-naphthalin wurden in 70 cm³ Alkohol gelöst und durch portionsweise Zugabe von starker Eisenchloridlösung unter jedesmaligem Umschwenken und Erwärmen behufs Wiederauflösung eines sich dabei vorübergehend abscheidenden grünlichen Niederschlages so lange oxydiert, bis eine dunkelgelbe Färbung bestehen blieb. Beim Erkalten schieden sich 1·3 g weiße Nadeln ab, die, aus Alkohol mehrfach gereinigt, bei 113° konstant schmolzen, in Benzol und Eisessig leicht, in heißem Alkohol etwas schwerer, in kaltem Alkohol und Benzin kaum löslich waren. Mit Bleiazetat erfolgte keine Reaktion. Die Analysenzahlen der im Vakuum über Phosphorpentoxyd getrockneten Substanz ergaben das Vorliegen eines *Bis-(1,1'-karbäthoxy-oxy-naphthalin-)-3,3'-disulfids* (VII).

4·084 mg Substanz gaben 9·417 mg CO₂ und 1·860 mg H₂O

4·812 mg „ „ 4·552 mg BaSO₄.

Ber. für C₂₆H₂₂O₆S₂: C 63·12, H 4·49, S 12·98%.

Gef.: C 62·88, H 5·09, S 12·99%.

Oxydationsversuche des Merkaptans IV zum Disulfid durch den Sauerstoff der Luft ergaben, daß beim offenen Verdunsten einer alkoholi-

schen Lösung des Merkaptans nach drei Tagen ein Öl hinterblieb, das alle Reaktionen des Merkaptans zeigte und erst nach zwei Monate langem Stehen in Alkohol quantitativ in Disulfid übergang.

Wurde ein rascher Luftstrom durch eine alkoholische Lösung des Merkaptans geleitet, so bildeten sich in der Wärme schon nach wenigen Stunden beträchtliche Mengen Disulfid, erkenntlich durch den Schmelzpunkt von 113° und Mischschmelzpunkt mit dem vorher beschriebenen Disulfid, während in der Kälte nach 24 Stunden noch kein Disulfid isolierbar war.

Eine Reduktion des Disulfids VII zum Merkaptan nach der von M. CLAASZ⁶ angegebenen Methode mittels Traubenzucker in alkoholisch-alkalischem Medium gelang nur unvollständig. Beim Ansäuern mit verdünnter Salzsäure schied sich stets ein Gemisch von Disulfid und Merkaptan ab.

7 g rohes, in 70 cm^3 Alkohol gelöstes 1-Karbäthoxy-oxy-3-merkaptanaphthalin (IV) lieferten nach mehrstündigem Kochen mit der vierfach äquivalenten Menge Kalilauge 1 : 1 in einer Stickstoffatmosphäre, Erkaltenlassen und Ausgießen in etwa 350 cm^3 verdünnte Salzsäure 4.5 g kristallinisches, rohes 1-Oxy-3-merkaptanaphthalin. Die Reinigung desselben wurde durch mehrmaliges Umkristallisieren aus Benzol-Benzin (1 : 2) durchgeführt, bis die monoklinen, farblosen, an der Luft rasch sich bräunenden Nadeln konstant bei 108° schmolzen. Sie waren leicht löslich in Alkohol, Benzol und Eisessig, schwer in Benzin und gaben mit Bleiazetat eine gelbe, mit Eisenchlorid nach vorübergehender Verfärbung eine weißliche Fällung. Die Analysenzahlen der im Vakuum über Schwefelsäure getrockneten Substanz stimmten auf die Formel eines 1-Oxy-3-merkaptanaphthalins (VIII).

4.344 mg Substanz gaben 10.915 mg CO_2 und 1.888 mg H_2O

4.665 mg „ „ 6.019 mg BaSO_4 .

Ber. für $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{OS}$: C 68.13, H 4.58, S 18.21%.

Gef.: C 68.52, H 4.86, S 17.72%.

4 g reines 1-Karbäthoxy-oxy-3-methylmerkaptanaphthalin (V) wurden nach dem Lösen in 70 cm^3 Alkohol und Zugabe einer konz. wässrigen Lösung der 3—4fach molaren Menge Ätzkali behufs Verseifung des Karbäthoxylrestes drei bis vier Stunden zum Sieden erhitzt. Aus der erkalteten, filtrierten Lösung schied verdünnte Salzsäure ein unangenehm riechendes, nach etwa einer Stunde kristallin erstarrendes Öl ab. Das mit Salzsäure gewaschene Produkt schmolz nach öfterem Umkristallisieren aus Benzin (Kp. 40°) konstant bei 62° , löste sich außer in wässrigen Alkalien leicht in Alkohol, Eisessig, Benzol und Äther, gab mit Bleiazetat keine Fällung, mit Eisenchlorid eine Grünfärbung und bildete weiße, zur Verfärbung neigende Nadeln. Die Analysen der im Vakuum über Phosphorpentoxyd getrockneten Substanz stimmten gut auf die Formel eines 1-Oxy-3-methylmerkaptanaphthalins (IX).

4.623 mg Substanz gaben 11.710 mg CO_2 und 2.232 mg H_2O

5.406 mg „ „ 6.598 mg BaSO_4 .

Ber. für $\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{OS}$: C 69.42, H 5.30, S 16.87%.

Gef.: C 69.09, H 5.40, S 16.76%.

⁶ Ber. D. ch. G. 45, 1912, S. 2424.

Behufs Darstellung des Bis-(1,1'-oxy-naphthalin-)-3,3'-disulfids wurde zunächst reinstes Karbäthoxyprodukt VII in alkoholischem Medium mit überschüssiger Kalilauge 1:1 mehrere Stunden gekocht, wobei schließlich eine intensiv blaugrüne Lösung entstand, aus der verdünnte Salzsäure ein dunkelrotes, nach einigen Tagen amorph erstarrendes Öl abschied. Nach mehrfachem Kochen einer benzolischen Lösung dieses Produktes mit Tierkohle und Ausfällen der Verbindung mit Benzin erhielt man schließlich unter großen Substanzverlusten eine hellgelbe, amorphe, beim Erhitzen über 240° ohne vorheriges Schmelzen verkohlende Substanz, die in Alkohol, Eisessig und Benzol leicht, in Benzin schwer löslich war und aus keinem Lösungsmittel kristallisiert erhalten werden konnte. Die Analysenzahlen des im Vakuum über Schwefelsäure getrockneten Produktes wiesen wohl auf Entkarbäthoxylierung unter Entstehung eines *Bis-(1,1'-oxy-naphthalin-)-3,3'-disulfids* (X) hin, ohne jedoch mit den berechneten Werten genügende Übereinstimmung zu zeigen.

4·843 mg Substanz gaben 12·012 mg CO₂ und 1·898 mg H₂O

5·773 mg „ „ „ 7·048 mg BaSO₄.

Ber. für C₂₀H₁₄O₂S₂: C 68·52, H 4·03, S 18·31 %.

Gef.: C 67·64, H 4·38, S 16·77 %.

Auch beim Versetzen einer alkoholischen Lösung von reinem 1-Oxy-3-merkpto-naphthalin mit einer konzentrierten, alkoholischen Lösung von Ferrichlorid, bis diese nach einer vorübergehenden Trübung klar und gelb blieb, resultierte beim starken Verdünnen mit Wasser eine Substanz, die hinsichtlich ihres weiteren Verhaltens völlig der soeben geschilderten glich.

1·5 g reines 1-Karbäthoxy-oxy-3-merkpto-naphthalin wurden in Wasser suspendiert, sodann die Luft im Kolben durch Stickstoff verdrängt und nacheinander 5 Äquival. Ätznatron, 1:1 gelöst, sowie genau 1 Äquival. neutralisierte Monochloressigsäure durch einen Tropftrichter zugegeben. Nach mehrstündigem Kochen schied sich aus der allmählich verfärbten Lösung beim Ansäuern mit 1:1 verdünnter Salzsäure ein helles Öl aus, das bald erstarrte. Nach dreimaligem Umkristallisieren aus Wasser schmolz die Substanz konstant bei 133°. Die weißen, an der Luft sich verfärbenden Nadeln waren sehr schwer löslich in kaltem Wasser, Alkohol, Eisessig, unlöslich in den meisten anderen organischen Solventien. Bei Zusatz von Eisenchlorid trat vorübergehende Verfärbung nach Grün ein. Die Analyse der im Vakuum über Schwefelsäure getrockneten Verbindung stimmte auf die Formel einer *1-Oxy-naphthalin-3-thioglykolsäure* (XI).

4·442 mg Substanz gaben 10·027 mg CO₂ und 1·806 mg H₂O.

Ber. für C₁₂H₁₀O₃S: C 61·50, H 4·30 %.

Gef.: C 61·56, H 4·55 %

Bei einem analog mit der 6fach äquivalenten Menge neutralisierter Monochloressigsäure durchgeführten Versuch erstarrte das nach 6stündiger Kondensation mittels Salzsäure abgeschiedene Öl bald zu einem aus Wasser kristallisierenden, bei 132° konstant schmelzenden festen Produkt, das durch Mischschmelzpunkt mit dem obigen (XI) als identisch erkannt wurde.

0.2 g reines 1-Oxy-3-merkapto-naphthalin (VIII) wurden in einem 1-Liter-Kolben nach Verdrängung der Luft durch Stickstoff in 16 cm³ 2 n-Natronlauge gelöst. Nach dem Verdünnen mit 500 cm³ ausgekochtem, nachher eisgekühltem Wasser, wobei die Flüssigkeit eine stetig intensiver werdende, hellblaue Färbung annahm, wurde eine Lösung von diazotiertem *p*-Nitranilin unter Umschwenken zugetropft. Zur Herstellung derselben wurden 0.5 g reines, kristallisiertes *p*-Nitranilin heiß mit 4 cm³ Salzsäure (1:1) in Lösung gebracht, durch 180 g Eis und Eiswasser in feinsten Verteilung wieder ausgefällt und mit 0.25 g Natriumnitrit, in wenigen Kubikzentimeter Wasser gelöst, in einem Guß versetzt. Nach 25 Minuten wurde die eiskalte Lösung filtriert. Beim Zutropfen derselben zur Lösung des Alkalimerkaptids schlug die Farbe augenblicklich, ohne daß es zur Bildung eines Niederschlages kam, in Rubinrot um. Nach 5 Minuten wurde der Farbstoff durch 30 cm³ 2 n-Salzsäure in tiefroten Flocken ausgefällt. Ohne ihn in der hellgelben Lösung absitzen zu lassen, wurde er leicht abgesaugt und mit 50° warmer, verdünnter Salzsäure gewaschen, in einer Schale damit 15 Minuten lang digeriert, auf der Nutsche neuerlich mit verdünnter Salzsäure und schließlich mit Wasser gewaschen, worauf erst scharf abgesaugt werden durfte. Nach dem Trocknen im Vakuum über Phosphorpentoxyd lag ein dunkelrotes Pulver vor, das beim Erhitzen unter Auftreten violetter Dämpfe verkohlte. In Alkalilauge löste es sich jetzt nur sehr schwer, ebenso in Benzin, wenig in Alkohol, ziemlich gut in Benzol, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Nitrobenzol und Eisessig. Mit 1-Oxy-3-merkapto-naphthalin imprägniertes Baumwollgewebe lieferte beim Entwickeln mit einer sauren Lösung von diazotiertem *p*-Nitranilin auf der Faser eine rostrote Färbung. Der Stickstoffwert stimmte auf die Formel eines 4'-Nitrobenzol-1', 2-azo-1-oxy-3-merkapto-naphthalins (XII).

3.992 mg Substanz gaben 0.428 cm³ N (16°, 757 mm).

Ber. für C₁₆H₁₁O₃N₃S: N 12.93%.

Gef.: N 12.61%.

0.2 g reines 1-Oxy-3-methylmerkapto-naphthalin (IX) wurden ohne Anwendung einer Stickstoffatmosphäre nach dem beim vorstehenden Farbstoff beschriebenen Verfahren gekuppelt und gereinigt. Das braunstichig rote, amorphe Pulver zeigte beim Erhitzen violette Dämpfe unter gleichzeitiger Verkohlung. Die Löslichkeit entspricht im wesentlichen der des vorstehenden Farbstoffes, ist jedoch speziell in Alkohol etwas größer. Eine nach Art der Eisfarbstoffe auf Baumwollgewebe hergestellte Ausfärbung zeigte eine braune Nuance. Der Stickstoffwert der im Vakuum über Phosphorpentoxyd getrockneten Substanz stimmte auf die Formel eines 4'-Nitrobenzol-1', 2-azo-1-oxy-3-methylmerkapto-naphthalins (XIII).

4.324 mg Substanz gaben 0.463 cm³ N (21°, 750 mm).

Ber. für C₁₇H₁₃O₃N₃S: N 12.39%.

Gef.: N 12.27%.

2. Derivate der 1-Oxy-naphthalin-4-sulfosäure.

150 g einer technischen, 72.4%igen 1-Oxy-naphthalin-4-sulfosäure wurden auf dem von Th. ZINCKE und J. RUPPERSBERG³ angegebenen Wege über das Natriumsalz der 1-Karbäthoxy-oxy-naphthalin-4-sulfosäure (137 g)

in das 1-Karbäthoxy-oxy-naphthalin-4-sulfochlorid (113 g) übergeführt und dieses portionenweise reduziert, wobei die Ausbeute aus je 30 g des Sulfochlorides durch Anwendung der schon für die Gewinnung des 1-Karbäthoxy-oxy-3-merkpto-naphthalins beschriebenen Methode an Stelle der ZINCKESCHEN auf 11 g 1-Karbäthoxy-oxy-4-merkpto-naphthalin (B) gesteigert werden konnte.

1 g des Merkaptans B lieferte beim Versetzen seiner Lösung in 35 cm³ Alkohol mit 1·2 g Pikrylchlorid in 25 cm³ Alkohol nach sofortiger Orangefärbung einen reichlichen Niederschlag von feinen, gelben Nadeln. Nach längerem Kochen und Erkaltenlassen wurde das in einer Menge von 1·3 g entstandene Produkt mit kaltem Alkohol gewaschen, worauf es, aus heißem Alkohol mehrmals umkristallisiert, konstant bei 160° schmolz. Außer in kaltem Alkohol und in Benzin löste es sich in den meisten organischen Solventien leicht, beim Erhitzen trat Verpuffung ein.

Die Analysenzahlen stimmten mit den für die Formel eines 1-Karbäthoxy-oxy-4-pikrylmerkpto-naphthalins (XIV) berechneten gut überein.

4·298 mg Substanz gaben 7·858 mg CO₂ und 1·209 mg H₂O

4·275 mg „ „ „ 0·3577 cm³ N (19°, 750 mm).

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

Gef.: C 49·86, H 3·15, N 9·65%.

Die Darstellung des 1-Oxy-4-merkpto-naphthalins durch Verseifung der entsprechenden karbäthoxylierten Verbindung nach Th. ZINCKE³ wurde zweckmäßig in einer Stickstoffatmosphäre vorgenommen. 1 g des hiebei in großer Reinheit erhaltenen Merkaptans wurde direkt in 8 g Benzoylchlorid (Überschuß) gelöst, nach mehrstündigem Erwärmen im Wasserbad mit 100 cm³ 2 n-Natronlauge zur Zerstörung des überschüssigen Benzoylchlorides über Nacht geschüttelt und die dabei in Form harter Kügelchen abgeschiedene Substanz (1 g) nach dem Pulverisieren und nochmaligem Waschen mit verdünnter Lauge abwechselnd aus Eisessig und Alkohol unter Zusatz von Tierkohle umkristallisiert. Es lagen schließlich fast farblose, bei 154° konstant schmelzende Kristallnadeln von charakteristischem, pfefferminzartigem Geruch vor, die sich leicht in Benzol, Äther und Essigester, schwerer in Alkohol und Eisessig, sehr schwer in Benzin lösten und bei der Analyse Werte ergaben, die sehr gut auf die Formel eines 1-Benzoyloxy-4-benzoyl-merkpto-naphthalins (XV) stimmten.

4·263 mg Substanz gaben 11·677 mg CO₂ und 1·579 mg H₂O.

Ber. für C₂₄H₁₆O₃S: C 74·96, H 4·20%.

Gef.: C 74·71, H 4·15%.

Zu 1 g in 10 cm³ Wasser suspendiertem 1-Karbäthoxy-oxy-4-merkpto-naphthalin wurde nach Verdrängung der Luft durch Stickstoff überschüssige Kalilauge und die genau molare Menge (0·4 g) neutralisierter Monochlor-essigsäure zugegeben und eine halbe Stunde einwirken gelassen. Nach darauffolgendem einstündigem Erhitzen und Eintragen in verdünnte Salzsäure schied sich ein Öl ab, das sich in der Wärme in Wasser unter Hinterlassung eines geringen harzigen Rückstandes löste. Aus der wässrigen Lösung gelang es, beim Einengen derselben und starken Abkühlen

Büschel von farblosen Nadeln abzuschneiden. Aus anderen Lösungsmitteln konnte die bei 125° konstant schmelzende Substanz nicht kristallisiert erhalten werden; ihre Lösung in Alkohol gab mit Eisenchloridlösung versetzt eine intensive Blaufärbung. Die Analyse der im Vakuum über Schwefelsäure zur Gewichtskonstanz gebrachten Verbindung zeigte das Vorliegen einer *1-Oxy-naphthalin-4-thioglykolsäure* (XVI) an.

4·611 mg Substanz gaben 10·455 mg CO₂ und 1·901 mg H₂O

5·708 mg „ „ 5·482 mg BaSO₄.

Ber. für C₁₂H₁₀O₃S: C 61·50, H 4·30, S 13·70%.

Gef.: C 61·83, H 4·61, S 13·20%.

Bei analoger Behandlung des 1-Karbäthoxy-oxy-4-merkpto-naphthalins mit der fünffach molaren Menge neutralisierter Monochloressigsäure resultierte dagegen, wenn nach zweistündigem Kochen mit 200 cm³ verdünnter Salzsäure angesäuert wurde, ein durchaus fester, zunächst amorpher Körper von bläulicher Farbe. Nach dem Waschen mit Wasser und Umkristallisieren aus verdünnter Essigsäure stellte er ein mikrokristallines Pulver von schwach gelblicher Farbe dar, das leicht in Eisessig löslich war, bei 223° konstant schmolz und mit Eisenchlorid keine Farbreaktion zeigte. Die Analysenzahlen der in guter Ausbeute entstandenen Verbindung ergaben das Vorliegen einer *1-Karboxymethylen-oxy-naphthalin-4-thioglykolsäure* (XVII).

4·749 mg Substanz gaben 9·961 mg CO₂ und 1·812 mg H₂O

5·218 mg „ „ 4·226 mg BaSO₄.

Ber. für C₁₄H₁₂O₅S: C 57·50, H 4·14, S 10·98%.

Gef.: C 57·21, H 4·27, S 11·12%.

0·2 g reines 1-Oxy-4-merkpto-naphthalin wurden unter genau gleichen Versuchsbedingungen wie das 1-Oxy-3-merkpto-naphthalin (VIII) mit diazotiertem *p*-Nitranilin gekuppelt. Beim Zutropfen des letzteren zur alkalischen in einer Stickstoffatmosphäre befindlichen Lösung des Merkaptans färbte sich diese intensiv blaurot. Nach dem Ausfällen mit Salzsäure und der weiteren Aufarbeitung in der schon geschilderten Art lagen 0·370 g eines dunkelroten, amorphen Pulvers vor, entsprechend der theoretischen Ausbeute von 0·369 g. Der Farbstoff löste sich mäßig in Chloroform, Benzol, Nitrobenzol, Schwefelkohlenstoff und Eisessig, schwerer in Benzin, Alkohol und wässrigen Alkalien. Auf Baumwolle ausgefärbt, lieferte er ein Rot. Der Stickstoffwert der Substanz stimmte auf die Formel eines *4'-Nitrobenzol-1', 2-azo-1-oxy-4-merkpto-naphthalins* (XVIII).

4·347 mg Substanz gaben 0·4704 cm³ N (15°, 744 mm).

Ber. für C₁₆H₁₁O₃N₃S: N 12·93%.

Gef.: N 12·56%.

Bei der Kupplung von 0·2 g reinem 1-Oxy-4-methylmerkpto-naphthalin (D), welche in stark alkalischer Lösung gleichfalls mit diazotiertem *p*-Nitranilin — ohne Anwendung einer Stickstoffatmosphäre — durchgeführt wurde, bildete sich zunächst eine Lösung von tiefblauer Färbung. Der in gleicher Weise wie früher aufgearbeitete, durch Ansäuern mit ver-

dünnter Salzsäure in Form violetter, voluminöser Flocken abgeschiedene Farbstoff stellte nach dem Trocknen im Vakuum über Phosphorpentoxyd ein violettes, amorphes Pulver dar, das beim Erhitzen unter Abgabe violetter Dämpfe verkohlte. Die Ausbeute betrug 0·354 g entsprechend der theoretisch zu erwartenden von 0·357 g. Der Farbstoff war löslich in warmem Benzol, Chloroform, Eisessig, Schwefelkohlenstoff und Nitrobenzol, schwer löslich in Alkohol und Lauge, in letzterer mit rein blauer Farbe. Auf Baumwolle nach Art der Eisfarbstoffe entwickelt, ergab er eine korinthfarbige Nuance.

Die Analyse des in Substanz gewonnenen Farbstoffes ergab Werte, welche gut mit den für die Formel eines *4'-Nitrobenzol-1',2-azo-1-oxy-4-methylmerkpto-naphthalins* (XIX) berechneten übereinstimmten.

5·130 mg Substanz gaben 11·289 mg CO₂ und 1·843 mg H₂O

4·342 mg „ „ „ 0·4704 cm³ N (15°, 734 mm).

Ber. für C₁₇H₁₃O₃N₃S: C 60·14, H 3·86, N 12·39%.

Gef.: C 60·01, H 4·02, N 12·40%.

3. Derivate der 1-Oxy-naphthalin-5-sulfosäure.

Nach TH. ZINCKE und H. RENNERT⁵ wurden ausgehend von 150 g einer technischen, 62·2%igen 1-Oxy-naphthalin-5-sulfosäure 141 g Natriumsalz der 1-Karbäthoxy-oxy-naphthalin-5-sulfosäure und weiterhin mit Phosphorpentachlorid 102 g 1-Karbäthoxy-oxy-naphthalin-5-sulfochlorid (E) gewonnen.

1 g des letzteren lieferte nach längerem Kochen in Alkohol und Verdünnen mit Wasser beim längeren Stehen 0·15 g feiner Kristallblättchen, die mehrmals umkristallisiert konstant bei 77° schmolzen. Aus Benzin kristallisierte die Substanz in großen Prismen, aus verdünnter Essigsäure in sehr feinen, prächtig glitzernden Nadeln, aus Alkohol in Blättchen. Die Analysenwerte des über Phosphorpentoxyd im Vakuum getrockneten Produktes stimmten gut auf die Formel eines *1-Karbäthoxy-oxy-naphthalin-5-sulfosäureäthylesters* (XX).

4·352 mg Substanz gaben 8·840 mg CO₂ und 2·007 mg H₂O.

Ber. für C₁₅H₁₆O₆S: C 55·52, H 4·98%.

Gef.: C 55·40, H 5·16%.

Nach längerem Kochen einer Lösung von 1 g frischbereitetem 1-Karbäthoxy-oxy-5-merkpto-naphthalin (F) in 50 cm³ Alkohol mit einer alkoholischen Lösung von 1·2 g Pikrylchlorid schieden sich beim Wiedererkalten des orange gefärbten Reaktionsgemisches feine, kurze Kristallnadeln ab, welche nach dreimaligem Umkristallisieren aus Alkohol konstant bei 158° schmolzen. Das orangefarbige Produkt, welches hinsichtlich seiner Eigenschaften völlig den bereits beschriebenen Karbäthoxy-oxy-pikrylmerkpto-naphthalinen entsprach, gab nach dem Trocknen im Vakuum über Phosphorpentoxyd Analysenzahlen, welche das Vorliegen eines *1-Karbäthoxy-oxy-5-pikrylmerkpto-naphthalins* (XXI) erkennen ließen.

4·726 mg Substanz gaben 8·643 mg CO₂ und 1·288 mg H₂O

5·185 mg „ „ „ 0·436 cm³ N (18°, 744 mm).

Ber. für C₁₉H₁₃O₉N₃S: C 49·65, H 2·85, N 9·15%.

Gef.: C 49·88, H 3·05, N 9·66%.

1 g frisch dargestelltes 1-Oxy-5-merkpto-naphthalin (H) wurde mit 8 g Benzoylchlorid 2 Stunden am Wasserbad erhitzt und das ölige, offenbar infolge einer Nebenreaktion intensiv karminrot gefärbte Reaktionsprodukt 20 Stunden lang mit 100 cm³ 2 n-Natronlauge geschüttelt, wobei es erstarrte. Nach dem Pulverisieren und gründlichen Auslaugen mit Natronlauge und Wasser lagen 2.1 g Rohprodukt vor, welches beim Umkristallisieren aus Alkohol (Lösung gelb gefärbt) oder aus Eisessig (Lösung rot gefärbt) unter Zusatz von etwas Tierkohle farblose, bei 193° konstant schmelzende Nadeln lieferte. Die Analyse der im Vakuum über Phosphor-pentoxyd getrockneten Verbindung ergab Zahlen, welche mit den für die Formel eines 1-Benzoyloxy-5-benzoylmerkpto-naphthalins (XXII) berechneten in Übereinstimmung standen.

4.058 mg Substanz gaben 11.109 mg CO₂ und 1.623 mg H₂O.

Ber. für C₂₄H₁₆O₃S: C 74.96, H 4.20%.

Gef.: C 74.66, H 4.48%.

1 g reines Merkaptan F oder die entsprechende Menge Merkaptan H wurde in Wasser suspendiert, unter Anwendung einer Stickstoffatmosphäre durch überschüssige Natronlauge (5fach äquivalente Menge) in Lösung gebracht und nun 0.4 g neutralisierte Monochloressigsäure ½ Stunde in der Kälte und weitere 1½ Stunden bei Siedehitze einwirken gelassen. Nach dem Filtrieren des erkalteten Reaktionsgemisches konnten durch Ansäuern mit 1:1 verdünnter Salzsäure 0.25 g eines grünlichen, amorphen Produktes abgeschieden werden, welches nach mehrmaligem Umkristallisieren aus zirka 50 cm³ heißem, leicht angesäuertem Wasser unter Zusatz von etwas Tierkohle 0.2 g weiße Nadeln vom konstanten Schmelzpunkt 135° lieferte. An der Luft verfärbte sich die Verbindung nach einiger Zeit, in alkoholischer Lösung mit Eisenchlorid versetzt, gab sie eine grünliche Fällung. Die Analysenzahlen der im Vakuum über Schwefelsäure getrockneten Substanz stimmten gut auf die Formel einer 1-Oxy-naphthalin-5-thioglykolsäure (XXIII).

5.379 mg Substanz gaben 12.069 mg CO₂ und 2.198 mg H₂O

5.203 mg " " 5.209 mg BaSO₄.

Ber. für C₁₂H₁₀O₃S: C 61.50, H 4.30, S 13.70%.

Gef.: C 61.19, H 4.57, S 13.76%.

Bei der Einwirkung eines fünfmaligen Überschusses von neutralisierter Monochloressigsäure auf das Merkaptan F konnte auch nach Ausdehnung der Versuchsdauer auf 6 Stunden nur das bei 135° schmelzende Produkt gefaßt und mit dem oben beschriebenen durch Schmelz- und Mischschmelzpunkt identifiziert werden.

Aus 0.2 g reinstem 1-Oxy-5-merkpto-naphthalin (H) wurde in Stickstoffatmosphäre in gleicher Weise, wie dies beim isomeren 1-Oxy-3-merkpto-naphthalin (VIII) schon eingehend beschrieben worden ist, mit diazotiertem *p*-Nitranilin ein Azofarbstoff bereitet. Aus der hierbei zunächst erhaltenen rubinroten Lösung des Farbsalzes konnte dieser durch Salzsäure in Form dunkelroter, voluminöser Flocken abgeschieden werden; nach dem Trocknen bildete er ein stumpfrot Pulver, das in warmem

Benzol, Chloroform und Nitrobenzol gut, in Alkohol viel weniger und in Benzin unlöslich war. Auf Baumwollgewebe nach Art der Eisfarbstoffe erzeugt, gab das Produkt eine braunstichige, rote Nuance. Der bei der Analyse der im Vakuum über Phosphorperoxyd getrockneten Substanz erhaltene Stickstoffwert stimmte genau auf die Formel eines *4'-Nitrobenzol-1', 2-azo-1-oxy-5-merkpto-naphthalins* (XXIV).

3·846 mg Substanz gaben 0·4341 cm³ N (20°, 747 mm).

Ber. für C₁₆H₁₁O₃N₃S: N 12·93%.

Gef.: N 12·93%.

Bei der analog, jedoch ohne Anwendung einer Stickstoffatmosphäre durchgeführten Darstellung des Azofarbstoffes aus 0·2 g reinstem 1-Oxy-5-methylmerkpto-naphthalin (J) mit diazotiertem *p*-Nitranilin entstand zunächst eine blaue Lösung des Farbsalzes, aus der durch Salzsäure der wasserunlösliche Farbstoff abgeschieden wurde. In trockenem Zustande war dieser ein amorphes, roststichig braun gefärbtes Pulver; auf Baumwollgewebe erzeugt, erteilte er der Faser eine rotbraune Färbung. Die Substanz zeigte die nämlichen Löslichkeitsverhältnisse wie die vorstehend beschriebene Verbindung XXIV. Der Stickstoffwert des im Vakuum über Phosphorperoxyd getrockneten Produktes stimmte mit dem für die Formel eines *4'-Nitrobenzol-1', 2-azo-1-oxy-5-methylmerkpto-naphthalins* (XXV) berechneten überein.

4·556 mg Substanz gaben 0·4763 cm³ N (19°, 746 mm).

Ber. für C₁₇H₁₃O₃N₃S: N 12·39%.

Gef.: N 12·00%.