

# Über Azofarbstoffe aus 2-Naphtholmercaptanen und 2-Naphtholthiomethyläthern

Von

E. JUSA und B. HÖNIGSFELD

Aus dem Laboratorium für Chemische Technologie des I. Chemischen  
Universitäts-Instituts in Wien

(Eingegangen am 27. 6. 1938. Vorzulegen in der Sitzung am 13. 10. 1938)

Die vorliegende Arbeit schließt an frühere Untersuchungen an stellungsisomeren Verbindungen an<sup>1</sup> und befaßt sich ausgehend von der 2-Oxynaphthalin-5-sulfosäure, der 2-Oxynaphthalin-4-sulfosäure und der 2-Oxynaphthalin-1-sulfosäure mit der Überführung derselben in Derivate mit sechs- und zweiwertigem Schwefel. An letzteren sollte wieder im Vergleich mit unsubstituiertem 2-Naphthol festgestellt werden, ob bei ihrer Kupplung zu Azofarbstoffen die Mercapto- bzw. Methylmercaptogruppe in den sich ergebenden Stellungen im 2-Naphthol-Molekül eine farbvertiefende oder farbaufhellende Wirkung ausübt.

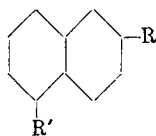
Das 2-Carbäthoxy-oxynaphthalin-5-sulfochlorid (A) konnte nach den Angaben von J. POLLAK und Mitarbeitern<sup>2</sup> durch Carbäthoxylierung des Kaliumsalzes der 2-Oxynaphthalin-5-sulfosäure und anschließende Behandlung mit Phosphorpentachlorid bereitet werden. Dieses Sulfochlorid haben die genannten Autoren bereits durch ein entsprechendes Anilid näher charakterisiert.

Seine Reduktion zum 2-Carbäthoxy-oxy-5-mercaptanaphthalin I gelang mittels Zinkstaub und Salzsäure in alkoholischer Lösung ohne Beeinträchtigung der Ausbeute durch etwaige Umsetzung mit dem Lösungsmittel zu dem nicht weiter reduzierbaren 2-Carbäthoxy-oxynaphthalin-5-sulfosäure-äthylester, falls sie in der Kälte eingeleitet und erst gegen Schluß bei Siedetemperatur durchgeführt wurde. Die Anwendung reichlicher Mengen an Lösungsmittel gestattete es dabei, das gelegentliche Auftreten eines weißen, sehr schwer löslichen Zwischenproduktes, welches wahr-

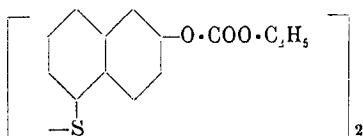
<sup>1</sup> E. JUSA und G. BREUER, S.-B. Akad. Wiss. Wien (IIb) 143 (1934) 161 bis 180 bzw. Mh. Chem. 64 (1934) 247—266.

<sup>2</sup> J. POLLAK, E. GEBAUER-FÜLNEGG und E. BLUMENSTOCK-HALWARD, Mh. Chem. 53 (1929) 86.

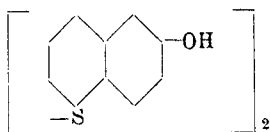
scheinlich ein Zinkmercaptid darstellt, zu vermeiden und das Mercaptan I in kristallinischer Form zu gewinnen. Außer durch Analyse konnte dieses noch durch Überführung in eine Anzahl von Derivaten näher gekennzeichnet werden.



Zu Formel A, I, II, IV bis VI und VIII bis XII.



III



VII

A . .	R = -O-COO-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	R' = -SO <sub>2</sub> Cl
I.	R = -O-COO-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	R' = -SH
II.	R = -O-COO-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	R' = -S-C <sub>6</sub> H <sub>2</sub> (NO <sub>2</sub> ) <sub>3</sub>
IV.	R = -O-COO-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	R' = -S-CH <sub>3</sub>
V.	R = -O-CH <sub>3</sub>	R' = -S-CH <sub>3</sub>
VI.	R = -OH	R' = -SH
VIII.	R = -OH	R' = -S-C <sub>6</sub> H <sub>2</sub> (NO <sub>2</sub> ) <sub>3</sub>
IX.	R = -O-CO-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	R' = -S-CO-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>
X.	R = -OH	R' = -S-CH <sub>2</sub> ·COOH
XI.	R = -O-CH <sub>2</sub> ·COOH	R' = -S-CH <sub>2</sub> ·COOH
XII.	R = -OH	R' = -S-CH <sub>3</sub>

So bildete es mit Pikrylchlorid das in orangeroten Nadeln kristallisierende 2-Carbäthoxy-oxy 5-pikrylmercapto-naphthalin II, welches sich aus Benzol ausnahmsweise in Form hellgelber Nadeln abscheidet, die Kristallbenzol enthalten, das sie beim Siedepunkt des Benzols unter Rückverwandlung in das orangerote Produkt vom Schmelzpunkt 178° wieder abgeben.

Durch gelinde Oxydation konnte die Verbindung I ferner in das Bis-(2,2'-carbäthoxy-oxy-naphthalin)-5,5'-disulfid III übergeführt werden, während ihre Methylierung mittels Dimethylsulfat, je nach den Versuchsbedingungen, entweder das 2-Carbäthoxy-oxy-5-methylmercapto-naphthalin IV als alleiniges Endprodukt in guter Ausbeute entstehen ließ oder, bei langandauernder Einwirkung eines großen Überschusses an Dimethylsulfat neben bzw. aus der Verbindung IV in größerer Menge auch das 2-Methoxy-5-methylmercapto-naphthalin V bildete. Letzteres gab wie die Verbindung IV weder eine Farbreaktion mit Eisenchloridlösung noch eine Fällung mit Bleiacetat und ließ sich mit diazo-

tierten Basen nicht kuppeln. Von der Verbindung IV war das 2-Methoxy-5-methylmercapto-naphthalin leicht durch Behandlung mit alkoholischer Lauge zu trennen, wobei es zum Unterschied von jener keine Verseifung erleidet und ungelöst zurückbleibt.

Entsprechend der leichten Abspaltbarkeit des Carbäthoxylrestes konnte aus dem Mercaptan I mittels alkoholischer Kalilauge unschwer das aus Wasser in langen Nadeln kristallisierende 2-Oxy-5-mercapto-naphthalin VI gewonnen werden. Seine Darstellung, Reinigung und Weiterverarbeitung zu einer Reihe von Derivaten erfolgte wegen seiner insbesondere in alkalischer Lösung beträchtlichen Neigung zur Oxydation stets in einer Atmosphäre von Stickstoff oder sonst einem indifferenten Gase.

Das bei dieser Oxydation zu erwartende Bis-(2,2'-oxynaphthalin)-5,5'-disulfid VII konnte allerdings nicht analysenrein erhalten werden, gleichgültig, ob seine Darstellung ausgehend vom Mercaptan VI durch Oxydation oder ausgehend vom Disulfid III durch Verseifung der Carbäthoxylreste vorgenommen wurde. Nichtsdestoweniger entsprach das chemische Verhalten der auf beiden Wegen erhaltenen Endprodukte einer Verbindung von der Formel VII, indem sie durch lebhaftere Farbreaktion mit Eisenchlorid die Anwesenheit von Hydroxylgruppen erkennen ließen, während Bleiacetat keine gelbe Fällung von Bleimercaptid erzeugte.

Von den übrigen Derivaten des Mercaptans VI sei zunächst das 2-Oxy-5-pikrylmercapto-naphthalin VIII angeführt, das sich aus wasserhaltigen Lösungsmitteln (Alkohol, Essigsäure) in Form roter Kristalle, aus wasserfreien (Benzol) in Form gelber Nadeln abschied.

Mit Benzoylchlorid entstand aus dem Mercaptan VI unter Eintritt je eines Benzoylrestes in die Hydroxyl- und in die Mercaptogruppe das farblose, bei 200° schmelzende 2-Benzoyloxy-5-benzoylmercapto-naphthalin IX.

Dagegen führte die gleichfalls in Stickstoffatmosphäre durchgeführte Einwirkung von monochloressigsäurem Kalium auf das 2-Oxy-5-mercapto-naphthalin je nach Wahl der Mengenverhältnisse entweder zur 2-Oxynaphthalin-5-thioglykolsäure X oder, bei Anwendung von überschüssigem monochloressigsäurem Kalium, zur 2-Carboxymethylen-oxynaphthalin-5-thioglykolsäure XI. Ein solches Verhalten gegenüber Monochloressigsäure hatte unter allen bisher untersuchten Monomercaptoverbindungen sowohl des

1-Naphthols<sup>3</sup> als auch des 2-Naphthols<sup>1</sup> nur noch das 1-Oxy-4-mercaptanaphthalin<sup>3</sup> gezeigt. Was die Verbindung X anlangt, konnte auf Grund ihrer negativen Reaktion mit Bleiacetat und ihrer positiven mit Eisenchlorid eindeutig festgestellt werden, daß der eingetretene Methylencarbonsäurerest die Mercaptogruppe besetzt habe, die ebenso wie in allen anderen untersuchten Fällen leichter als die Hydroxylgruppe in Reaktion tritt.

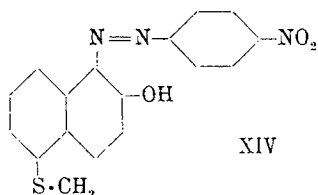
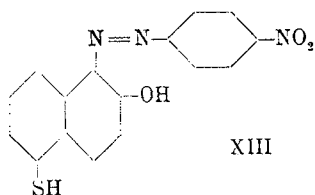
Als Derivat des Mercaptans VI ist ferner noch das 2-Oxy-5-methylmercapto-naphthalin XII anzuführen, obwohl es nicht aus diesem durch Methylierung, sondern nur aus der Verbindung IV durch Abspaltung des Carbäthoxylrestes erhalten werden kann. Von dieser seiner Stammsubstanz unterscheidet es sich durch seine positive Farbreaktion mit Eisenchlorid in alkoholischer Lösung.

Mit diazotiertem p-Nitranilin bildete das 2-Oxy-5-mercapto-naphthalin VI in schwach alkalischer Lösung einen Azofarbstoff, der wasserunlöslich und gelbstichiger als Eisrot ist. Er entspricht in seinem Farbton unter den analogen aus Monomercapto-2-naphtholen mit Diazo-p-nitranilin bereiteten Azofarbstoffen am ehesten dem aus 2-Oxy-6-mercaptanaphthalin<sup>1</sup> gewonnenen. Größere Schwierigkeiten als seine technische Herstellung auf baumwollenem Gewebe bereitete seine Reindarstellung in Substanz, die ausgehend von allerreinsten Farbstoffkomponenten und Chemikalien vorgenommen werden mußte, da der einmal ausgefällte Farbstoff durch Umkristallisieren kaum zu reinigen war. Ferner reichte, unabhängig davon, ob die Kupplung in Gegenwart von viel oder wenig Alkali vorgenommen wurde, die berechnete Menge an Diazo-p-nitranilin nicht aus, um alles Mercaptan in Farbstoff zu verwandeln. Dieses schied sich vielmehr beim Ansäuern des Reaktionsgemisches neben den roten Farbstoff-Flocken als weiße milchige Trübung mit ab und die Ausbeute an Farbstoff lag in diesem Falle weit unter der theoretisch zu erwartenden. Vollständige Kupplung konnte erst bei Anwendung des Dreifachen der berechneten Menge an Diazo-p-nitranilin und bei längerer Einwirkung desselben in alkalischer Lösung erzielt werden, wobei das im Überschuß angewendete diazotierte p-Nitranilin im Filtrat des Farbstoffs nachweisbar blieb. Auf Grund der Analyseergebnisse ist dem Farbstoff die Formel XIII eines 4'-Nitro-

---

<sup>3</sup> E. JUSA und L. GRÜN, S.-B. Akad. Wiss. Wien (IIb) 143 (1934) 181—200 bzw. Mh. Chem. 64 (1934) 267—286.

benzol-1',1-azo-2-oxy-5-mercaptanaphthalins zuzuschreiben. Wie seine gelbstichig rote Ausfärbung auf Baumwolle im Vergleich mit gewöhnlichem Eisrot erkennen läßt, übt somit der Eintritt einer Mercaptogruppe in Stellung 5 des 2-Naphthols eine deutliche hypsochrome Wirkung aus.

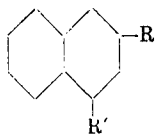


Zwecks Feststellung des Einflusses einer Alkylierung dieser Mercaptogruppe auf den Farbton wurde ein analoger Farbstoff aus dem 2-Oxy-5-methylmercapto-naphthalin XII in Substanz und auf der Faser bereitet. Seine Darstellung gelang unter ähnlichen Bedingungen wie die des vorher beschriebenen, nur genügten für eine vollständige Kupplung im vorliegenden Falle bereits zwei Äquivalente Diazo-p-nitranilin. Der Farbstoff, dem auf Grund seiner Analyse die Formel XIV eines 4'-Nitrobenzol-1',1-azo-2-oxy-5-methylmercapto-naphthalins zukommt, zeigte auf Baumwolle ausgefärbt ein Dunkelrot, dessen Tönung wesentlich bläustichiger als diejenige des gewöhnlichen Eisrot ist. Somit wirkt die Alkylierung der in Stellung 5 befindlichen Mercaptogruppe erheblich farbvertiefend.

Zur Zeit der Durchführung der vorliegenden Arbeit (im Jahre 1932) stand für die analoge Bearbeitung der 2-Oxynaphthalin-4-sulfosäure nur ein unreines, technisches Ausgangsprodukt in Form einer tiefbraunen, etwa 7%igen wässrigen Lösung zur Verfügung, die zwar die Gewinnung ähnlicher Derivate gestattete, wie sie aus den anderen 2-Naphtholsulfosäuren erhalten wurden, doch gelang deren Reindarstellung nicht. Dies war erst jüngst nach Herstellung einer genügend reinen 2-Oxynaphthalin-4-sulfosäure möglich und wird hierüber ehestens gesondert berichtet werden.

Ausgehend von der erwähnten wässrigen Lösung einer 2-Oxynaphthalin-4-sulfosäure, die viele Ballaststoffe enthielt, konnte über das nur im Rohzustande gefaßte Kaliumsalz der 2-Carbäthoxy-oxynaphthalin-4-sulfosäure XV das 2-Carbäthoxy-oxynaphthalin-4-sulfochlorid XVI gewonnen werden. Obwohl es durchaus entsprechende Analysenergebnisse lieferte und sein

Schmelzpunkt (117°) trotz oftmaligem Umkristallisieren unverändert blieb, lag es dennoch nicht in völlig reinem Zustande vor und zersetzte sich im Gegensatz zu allen isomeren Verbindungen meist schon nach kurzer Zeit. Es vermochte auch nur ein unreines Anilid unter gleichzeitiger Abspaltung des Carbäthoxyrestes zu bilden. Mit Zink und Salzsäure in alkoholischer Lösung reduziert gab es das 2-Carbäthoxy-oxy-4-mercaptanphthalin XVII, eine nichtkristallisierende Verbindung, die auch durch Vakuumdestillation nicht zum Erstarren zu bringen war.



Zu Formel XV bis XXI.

XV.	R = — O · COO · C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	R' = — SO <sub>3</sub> K
XVI.	R = — O · COO · C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	R' = — SO <sub>2</sub> Cl
XVII.	R = — O · COO · C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	R' = — SH
XVIII.	R = — O · COO · C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	R' = — S · C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> (NO <sub>2</sub> ) <sub>3</sub>
XIX.	R = — O · COO · C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	R' = — S · CH <sub>3</sub>
XX.	R = — OH	R' = — SH
XXI.	R = — OH	R' = — S · CH <sub>3</sub>

Unter den Derivaten des Mercaptans XVII ist das 2-Carbäthoxy-oxy-4-pikrylmercaptanphthalin XVIII zwar der Analyse unterworfen worden, gab aber keine scharfen Werte und war im Gegensatz zu den stellungsisomeren Verbindungen nicht kristallisierbar, sondern konnte vorläufig nur durch Umfällen teilweise gereinigt werden. Bei der Methylierung des Mercaptans XVII entstand das 2-Carbäthoxy-oxy-4-methylmercapto-naphthalin XIX, eine dicke, ölige Substanz. Während eine 2-Oxynaphthalin-4-thioglykolsäure in entsprechender Reinheit nicht zu gewinnen war, ließ sich das Mercaptan XVII noch zum 2-Oxy-4-mercaptanphthalin XX verseifen, in gleicher Weise ergab der Thiomethyläther XIX, der übrigens beim Versuche, ihn durch Vakuumdestillation zu reinigen, verkohlte, das 2-Oxy-4-methylmercapto-naphthalin XXI. Die Verbindungen XX und XXI waren ebenfalls ölig und lagen nur in technischer Reinheit vor, gestatteten aber immerhin die Herstellung von Ausfärbungen auf Baumwollgewebe nach Art der Eisfarbstoffe.

Nach ihrer Kupplung mit diazotiertem p-Nitranilin lieferte die Verbindung XX auf der Faser ein Orangerot, das gelbstichiger als Eisrot war und fast vollkommen der mit dem stellungsisomeren Farbstoff XIII erzielten Nuance ähnelte. In gleicher Weise auf der Faser gekuppelt, lieferte das 2-Oxy-4-methylmercapto-naphthalin XXI nur ein Orange, das dem Farbton des isomeren Azofarbstoffes mit der Methylmercaptogruppe in Stellung 7 entspricht<sup>1</sup>.

Somit übt die Mercaptogruppe in Stellung 4 des 2-Naphthols eine farbaufhellende Wirkung aus, die durch Alkylierung noch verstärkt wird.

Eine analoge Bearbeitung der 2-Oxynaphthalin-1-sulfosäure schien insbesondere vom farbstoffchemischen Gesichtspunkte aus interessant, weil die entsprechenden, für die Kupplung mit diazotierten Basen heranzuziehenden Derivate nach den allgemein anerkannten Gesetzmäßigkeiten für die Bildung von 2-Naphthol-azofarbstoffen entweder überhaupt keine Kupplungsprodukte oder höchstens unbeständige Oxyazoäther liefern bzw. unter Eliminierung des in Stellung 1 befindlichen Substituenten in gewöhnliches Eisrot übergehen sollten.

Aus dem Kaliumsalz der 2-Oxynaphthalin-1-sulfosäure konnte mittels Chlorkohlensäureäthylester das bisher noch nicht beschriebene Kaliumsalz der 2-Carbäthoxy-oxynaphthalin-1-sulfosäure XXII und hieraus mit Phosphorpentachlorid das 2-Carbäthoxy-oxynaphthalin-1-sulfochlorid XXIII bereitet werden. Dieses erscheint charakterisiert durch das in üblicher Weise mittels Anilin daraus entstehende 2-Carbäthoxy-oxynaphthalin-1-sulfanilid XXIV, das bei 129° schmilzt und seinerseits nach Verseifung des Carbäthoxylrestes das bei 183° schmelzende 2-Oxynaphthalin-1-sulfanilid XXV ergab.

Ein abweichendes Verhalten gegenüber allen bisher untersuchten stellungsisomeren Verbindungen zeigte das 2-Carbäthoxy-oxynaphthalin-1-sulfochlorid (XXIII) bei seiner Reduktion mit Zink und Salzsäure in Alkohol. Es entstand nämlich hierbei nicht das erwartete 2-Carbäthoxy-oxy-1-mercaptanaphthalin, sondern unter Abspaltung von Alkohol zwischen den in dieser Verbindung in o-Stellung befindlichen Substituenten das 2-Naphthylen-1-thiolcarbonat XXVI, eine bei 107° schmelzende Verbindung, die bereits von H. A. STEVENSON und S. SMILES<sup>4</sup> auf anderem Wege erhalten und beschrieben wurde und die es nicht mehr gestattete, substituierte Mercaptanaphthole, in denen die Hydroxylgruppe durch den Carbäthoxylrest besetzt ist, also Isomere zu den oben beschriebenen Verbindungen II, III oder IV, zu gewinnen. Das durch Analyse bestätigte Vorliegen der Verbindung XXVI äußerte sich auch in deren Unfähigkeit mit Bleiacetat ein Bleimercaptid zu bilden. In ihrer Stellung zwischen dem Schwefel- und dem Sauerstoffatom gab die Carbonylgruppe keine der für Ketone

<sup>4</sup> J. chem. Soc. London 1930, 1740—45 bzw. Chem. Zbl. 1930, II, 2383.

eigentümlichen Reaktionen. Weder erfolgte mit Semicarbazid oder Phenylhydrazin trotz vielfacher Änderung der Versuchsbedingungen eine Umsetzung in der erwarteten Richtung. noch ließ sich die Carbonylgruppe, wie übrigens schon aus der Entstehungsweise der Verbindung XXVI hervorgeht, durch naszierenden Wasserstoff in die Methylen­gruppe überführen, was beispielsweise bei Benzophenonderivaten leicht gelingt. Auch eine Substitution des Carbonylsauerstoffs durch Halogen, wie sie J. BECKMANN beim Benzophenondisulfochlorid<sup>5</sup> durchgeführt, war nicht zu bewerkstelligen. In diesem Falle, sowie auch beim Erhitzen der Verbindung XXVI mit Chlorzink und Ammonchlorid zwecks Gewinnung eines Ketonimins<sup>6</sup> konnte stets eine lebhaft­e Schwefelwasserstoffentwicklung und Bildung schwefelärmerer Verbindungen<sup>4</sup> beobachtet werden.

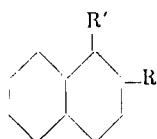
Dagegen geht die Verbindung XXVI mit alkoholischer Kalilauge leicht in das 2-Oxy-1-mercapt­onaphthalin XXVII über, falls in Stickstoffatmosphäre gearbeitet wird. STEVENSON und SMILES<sup>4</sup> erhielten ohne diese Vorsichtsmaßregel das entsprechende Disulfid XXVIII und hieraus durch reduktive Spaltung erst das Mercaptan XXVII. Letzteres ist insbesondere in alkalischer Lösung schon durch den Sauerstoff der Luft leicht oxydierbar, wobei es in das intensiv gelbe, bei 169° schmelzende Bis-(2,2'-oxynaphthalin)-1,1'-disulfid XXVIII übergeht, das sich übrigens langsam auch aus dem 2-Naphthyl­en-1-thiolcarbonat beim Stehen seiner alkoholischen Lösung an der Luft bildet. Aus dem Mercaptan XXVII kann es rasch und einfach durch Oxydation mit Eisenchlorid in alkoholischer Lösung erhalten werden.

Während das 2-Oxy-1-mercapt­onaphthalin XXVII mit Bleiacetat ein intensiv gelborange gefärbtes, wasserunlösliches Bleimercaptid und mit Silbersalzen ein entsprechendes Silbermercaptid in normaler Weise bildete, lieferte es ebenso wie die Verbindung XXVI kein gut kristallisierendes Pikrylderivat. An dessen Stelle bildeten sich, wahrscheinlich unter Mitwirkung der ortho­ständigen Hydroxylgruppe stets schwarze, harzige Körper. Gut kristallisierende Substanzen konnten dagegen bei der Einwirkung von Benzoylchlorid erhalten werden. Fand diese auf einwandfrei reines, in Stickstoffatmosphäre bereitetes Mercaptan XXVII statt, so war das alleinige Endprodukt das 2-Benzoyloxy-1-benzoyl-

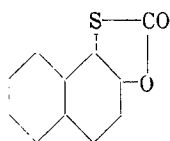
<sup>5</sup> Ber. dtsh. chem. Ges. 6 (1873) 1112 bzw. 8 (1875) 992.

<sup>6</sup> D. R. P. 29060, FRIEDLÄNDER, Fortschr. Teerfarb. I, 99 ff.

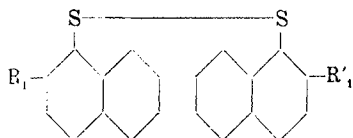




Zu Formel XXII—XXV, XXVII, XXIX, XXXI und XXXII.



XXVI



Zu Formel XXVIII, XXX und XXXIII.

XXII.	R = -O·COO·C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	R' = -SO <sub>3</sub> K
XXIII.	R = -O·COO·C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	R' = -SO <sub>2</sub> Cl
XXIV.	R = -O·COO·C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	R' = -SO <sub>2</sub> ·NH·C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>
XXV.	R = -OH	R' = -SO <sub>2</sub> ·NH·C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>
XXVII.	R = -OH	R' = -SH
XXVIII.	R <sub>1</sub> = -OH	R' <sub>1</sub> = -OH
XXIX.	R = -O·CO·C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	R' = -S·CO·C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>
XXX.	R <sub>1</sub> = -O·CO·C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	R' <sub>1</sub> = -O·CO·C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>
XXXI.	R = -OH	R' = -S·CH <sub>2</sub> ·COOH
XXXII.	R = -O·CH <sub>3</sub>	R' = -S·CH <sub>3</sub>
XXXIII.	R <sub>1</sub> = -OH	R' <sub>1</sub> = -O·CH <sub>3</sub>

mercapto-naphthalin XXIX, während stark disulfidhaltiges Mercaptan daneben noch das ebenfalls wohldefinierte Bis-(2,2'-benzoyloxy-naphthalin)-1,1'-disulfid XXX ergab.

Mit Monochloressigsäure bildete das Mercaptan XXVII nur die 2-Oxynaphthalin-1-thioglykolsäure XXXI, die Hydroxylgruppe blieb bisher damit unter allen Umständen unbesetzt.

Die Darstellung eines 2-Oxy-1-methylmercapto-naphthalins, das der Kupplung mit diazotierten Basen hätte unterzogen werden sollen, gelang bisher weder ausgehend von der Verbindung XXVI noch vom Mercaptan XXVII aus. Während die erstere gegen Dimethylsulfat allein äußerst widerstandsfähig war, reagierte sie damit in Gegenwart von Alkali in der Weise, daß unter Aufspaltung des Fünferinges gleichzeitig Methylierung am Schwefel und Sauerstoff erfolgte. Die hierbei erhaltenen öligen Substanzen, die infolge ihrer Empfindlichkeit auch durch Vakuumdestillation in einer Stickstoffatmosphäre kaum zu reinigen waren, ergaben bei der Analyse in der Hauptsache das Vorliegen von 2-Methoxy-1-methylmercapto-naphthalin XXXII. Die gegenüber der Theorie meist etwas höher ausfallenden Werte für Kohlenstoff und Wasserstoff lassen übrigens eine außerdem eintretende Kernmethylierung vermuten. Bei Vermeidung eines Überschusses an Dimethylsulfat war bei einigen der in großer Anzahl durchgeführten Versuche ferner gelegentlich das Auftreten des Disulfids XXVIII eindeutig

zu beobachten, von dem sich eine weitere Verbindung, die zwar gleichfalls positive Eisenchlorid- und negative Bleiacetatreaktion gab, durch ihre ölige Beschaffenheit unterschied. Möglicherweise handelt es sich um das 2-Oxy-2'-methoxy-bis-(naphthalin)-1,1'-disulfid XXXIII, doch konnte dessen tatsächliches Vorliegen nicht sicher erwiesen werden. Es kann auch hier Kernmethylierung eingetreten sein. Ein vollkommen einheitliches Produkt scheint überhaupt nicht zu entstehen. Die gleichen Substanzen und Substanzgemische waren zu beobachten, wenn die Methylierung ausgehend vom Mercaptan XXVII durchgeführt wurde.

Gleichfalls ergebnislos blieben Versuche das Silbersalz des 2-Oxy-1-mercaptanaphthalins mit Jodmethyl oder das Bleisalz desselben mit Dimethylsulfat umzusetzen. Im ersten Falle trat keinerlei Reaktion ein, im zweiten Falle verlief sie trotz Fernhaltung jeglicher Feuchtigkeit so, daß unter Hinzutritt von Wasser Bildung von Bleisulfat, Methylalkohol und freiem Mercaptan erfolgte.

Die ausgehend von der 2-Oxynaphthalin-1-sulfosäure hergestellten Derivate lieferten mit diazotierten Basen keine normalen Kupplungsprodukte. Beim Mercaptan XXVII entstand zwar bei der Behandlung mit diazotiertem p-Nitranilin sowohl in Substanz als auch auf der Faser ein matt-rotorange gefärbtes Produkt, doch ergab seine quantitative Untersuchung, daß es nur etwa ein Drittel des für einen normalen Azofarbstoff zu erwartenden Stickstoffgehaltes aufwies. Da die Entstehung von gewöhnlichem Eisrot unter Austritt des in Stellung 1 befindlichen Substituenten nicht nachgewiesen werden konnte, ist teilweise Bildung von Thio- oder Oxyazoäthern anzunehmen.

## Experimenteller Teil.

### A) Derivate der 2-Oxynaphthalin-5-sulfosäure.

Die Reduktion des aus Alkohol bei mäßiger Wärme gereinigten 2-Carboäthoxy-oxynaphthalin-5-sulfochlorids<sup>2</sup> mit Zinkstaub und Salzsäure gelingt in essigsaurer oder alkoholischer Lösung. Aus alkoholischen Reaktionsgemischen läßt sich jedoch das entstehende Mercaptan besser gewinnen.

In eine Mischung von 15 g Zinkstaub und 50 cm<sup>3</sup> Alkohol trägt man 10 g des Sulfochlorids A und von insgesamt anzuwendenden 24 cm<sup>3</sup> konzentrierter Salzsäure zunächst 2 cm<sup>3</sup> in der Kälte ein. Nach bald eingetretener Lösung des Sulfochlorids wird die anteilweise Zugabe der Salzsäure unter späterem Erhitzen bis zum Sieden fortgesetzt und gegebenenfalls das Auftreten eines weißen, kristallinen Zwischenprodukts (Zinkmercaptid) durch Zugabe von mehr Alkohol verhindert. Die nach zweistündiger Dauer schließlich vorliegende hellgelbe Lösung

scheidet, falls sie genügend Alkohol enthält, beim Eingießen durch ein Filter in eine größere Menge salzsäurehaltigen Eiswassers ein kristallinisches, andernfalls ein zunächst öliges, später erstarrendes Produkt ab. Dieses löst sich in den meisten organischen Lösungsmitteln leicht und kann aus Alkohol, worin es mit Eisenchlorid keine Farbreaktion, aber mit Bleiacetat ein intensiv gelbes Bleisalz gibt, nach dem vorherigen Abfiltrieren von eventuell ausgeschiedenem, schwer löslichem Disulfid nach längerem Stehen in großen, rhombischen, bei 50° schmelzenden Kristallen von charakteristischem Mercaptangeruch erhalten werden. Die Ausbeute beträgt etwa 70% der theoretischen.

Die erwähnte Bildung von Disulfid ließ sich bei Durchführung der geschilderten Operationen in einer Stickstoffatmosphäre sicher vermeiden. Die Analysenzahlen der über Chlorcalcium im Vakuum getrockneten Verbindung ergaben eindeutig das Vorliegen von *2-Carbäthoxy-oxy-5-mercaptanaphthalin (I)*.

4'001 mg Sbst.: 9'220 mg CO<sub>2</sub>, 1'795 mg H<sub>2</sub>O. — 3'852 mg Sbst.: 8'850 mg CO<sub>2</sub>, 1'695 mg H<sub>2</sub>O. — 4'158 mg Sbst.: ergaben ein Äquivalent von 1'54 cm<sup>3</sup> n/45-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

C<sub>13</sub>H<sub>11</sub>O<sub>3</sub>S. Ber.: C 62'86, H 4'88, S 12,92.

Gef.: „ 62'85, 62'66, „ 5'02, 4'92, „ 13'20.

Erhitzt man 1 g Mercaptan I in Alkohol nach Zusatz einer alkoholischen Lösung von 1 g Pikrylchlorid zwei Stunden lang zum Sieden, so scheiden sich schon aus der warmen Lösung orangefarbige Nadeln aus, die bei 178° schmelzen und bei höherer Temperatur verpuffen. Aus Benzol umkristallisiert liefert die Verbindung gelbe, nadelige Kristalle, die beim Erwärmen über 80° unter Abgabe von Benzol wieder in die orangeroten übergehen. Die Analyse der im Vakuum bei 100° getrockneten Substanz zeigte das Vorliegen des in nahezu theoretischer Ausbeute entstandenen *2-Carbäthoxy-oxy-5-1-pikrylmercapto-naphthalins (II)* an.

4'720 mg Sbst.: 0'402 cm<sup>3</sup> N (24°, 743 mm).

C<sub>19</sub>H<sub>13</sub>O<sub>9</sub>N<sub>3</sub>S. Ber.: N 9'15.

Gef.: „ 9'57.

Zu einer warmen Lösung von Mercaptan I in Alkohol setzt man tropfenweise eine starke wässrige Eisenchloridlösung solange zu als noch ein Niederschlag entsteht, filtriert diesen nach dem Erkalten ab und kristallisiert das graugelbe pulverige Produkt unter Zugabe von Tierkohle mehrmals aus Alkohol um. Das auf diese Weise fast quantitativ in Form silberglänzender, bei 120° schmelzender Blättchen erhaltene *Bis-(2,2'-carbäthoxy-oxy-naphthalin)-5,5'-disulfid (III)* gab mit Bleiacetat kein gelbes Bleisalz mehr und lieferte bei der Analyse folgenden Schwefelwert:

6'270 mg Sbst.: 6'010 mg BaSO<sub>4</sub>.

C<sub>26</sub>H<sub>22</sub>O<sub>6</sub>S<sub>2</sub>. Ber.: S 12'98.

Gef.: „ 13'16.

Zwecks Bereitung eines entsprechenden Thiomethyläthers werden 8'5 g Mercaptan I nebst 25'5 g Dimethylsulfat in Äther gelöst und nach längerem Schütteln mit einer wässrigen Lösung von 17 g Natriumcarbonat die abgetrennte, mit Wasser gewaschene und über entwässertem Natriumsulfat getrocknete ätherische Schichte verdunsten gelassen. Neben einem späterhin gleichfalls kristallisierbaren öligen Anteil enthält der Rückstand unregelmäßige, schwach gelbgefärbte,

im Rohzustande bei 61° schmelzende Kristalle, die sich in wenig Eisessig unter sehr vorsichtigem Erwärmen gelöst nach Wasserzugabe bis zur eben bleibenden Trübung und raschem Filtrieren aus der erkaltenden Lösung als nadelförmige Kristalle wiederabscheiden. Bei stärkerem Erhitzen färbt sich die eisessigsäure Lösung gelb und liefert auf Wasserzusatz keine Kristalle, sondern öliges Produkt.

Die Gesamtausbeute an *2-Carbäthoxy-oxy-5-methylmercapto-naphthalin (IV)*, das mehrmals wie oben beschrieben umkristallisiert schießlich bei 64° schmolz, betrug etwa 80—90% der theoretischen. Folgende Analysenzahlen wurden erhalten:

4'247 mg Sbst.: 9'961 mg CO<sub>2</sub>, 2'028 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>14</sub>H<sub>14</sub>O<sub>3</sub>S. Ber.: C 64'08, H 5'38.

Gef.: „ 63'97, „ 5'34.

Blieb eine Lösung der Verbindung IV in Gegenwart eines Überschusses an Dimethylsulfat etwa 2 Wochen bei Zimmertemperatur stehen, so bildete sich ein Produkt, das zum Unterschied vom vorigen weder in wässriger noch in alkoholischer Lauge löslich war. Es gab in alkoholischer Lösung weder eine Reaktion mit Eisenchlorid noch mit Bleiacetat und kristallisierte aus diesem Lösungsmittel in strahlig angeordneten Blättchen vom Schmp. 71°. Wie die Analysenzahlen der im Vakuum über Chlorcalcium getrockneten Substanz zeigen, ist unter Anstausch des Carbäthoxylrestes gegen die Methylgruppe das *2-Methoxy-5-methylmercapto-naphthalin (V)* entstanden.

4'603 mg Sbst.: 11'839 mg CO<sub>2</sub>, 2'390 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>12</sub>H<sub>12</sub>OS. Ber.: C 70'53, H 5'93.

Gef.: „ 70'15, „ 5'81.

Die Abspaltung des Carbäthoxylrestes des Mercaptans I gelingt leicht, wenn man eine alkoholische Lösung desselben (4 g) nach Zugabe von überschüssigem Ätzkali (3'6 g), das in wenig Wasser gelöst ist, zwei Stunden zum Sieden erhitzt. Die Reaktion ist zwecks Vermeidung einer Disulfidbildung unbedingt in einer Stickstoffatmosphäre auszuführen. Aus der rasch von Gelb nach Braunorange verfärbten Lösung scheidet nach dem Erkalten Salzsäure das rohe Mercaptan ab, das positive Reaktionen mit Bleiacetat und Eisenchlorid gibt, sich in Benzol, Alkohol, Essigester und Eisessig leicht, in Chlorform, Schwefelkohlenstoff und Benzin dagegen nicht löst. Beim Versuch das Mercaptan aus verdünntem Alkohol umzukristallisieren, erfolgt stets sehr leicht Oxydation, wie aus dem gelegentlich beobachteten, plötzlichen Ansteigen des Schmelzpunktes bis gegen 187° geschlossen werden kann. Am besten kristallisiert man es in einer Stickstoffatmosphäre aus einer reichlichen Menge Wasser um, wobei man es rein in farblosen, langen, bei 82° schmelzenden Nadeln erhält. Ausbeute 90% der theoretischen. Die Analysenzahlen stehen in guter Übereinstimmung mit den für die Formel C<sub>10</sub>H<sub>8</sub>OS eines *2-Oxy-5-mercapto-naphthalins (VI)* berechneten Werten.

4'677 mg Sbst.: 11'677 mg CO<sub>2</sub>, 1'860 mg H<sub>2</sub>O. — 4'870 mg Sbst.: 6'516 mg BaSO<sub>4</sub>.

C<sub>10</sub>H<sub>8</sub>OS. Ber.: C 68'13, H 4'58, S 18'21.

Gef.: „ 68'10, „ 4'45, „ 18'38.

Das bei der Oxydation des Mercaptans VI sich bildende Disulfid konnte nicht in reinem Zustande erhalten werden. Sowohl bei der Oxydation des Mercaptans VI in alkoholischer Lösung mit Eisenchlorid als auch bei der Verseifung

des Disulfids III mit heißer alkoholischer Lauge bildete sich ein in Lauge lösliches, durch Säuren fällbares, graugelbes, pulveriges Produkt, das nach langwierigem Umkristallisieren aus verdünntem Alkohol schließlich konstant bei 197° schmolz. Unter dem Mikroskop waren jedoch neben schön ausgebildeten sechseckigen Blättchen immer noch Anteile eines graugelben amorphen Körpers feststellbar. Die negative Reaktion mit Bleiacetat sowie die erhaltene Farbreaktion mit Eisenchlorid sprechen für das Vorliegen des *Bis-(2,2'-oxynaphthalin)-5,5'-disulfids (VII)*.

Wird 1 g Mercaptan VI in etwas Alkohol gelöst und mit einer alkoholischen Lösung von 1·25 g Pikrylchlorid vereinigt, so scheiden sich schon während eines zweistündigen Kochens rote Kristalle aus. Aus verdünnter Essigsäure liefert die in einer Ausbeute von 1·6 g entstehende Verbindung Kristalle von gleicher Farbe, während sie aus Benzol, worin sie weniger leicht löslich ist, gelbe Kristalle bildet, die jedoch ebenso wie die roten unter Zersetzung bei 185—190° schmelzen. Die Analyse der über Schwefelsäure im Vakuum getrockneten Substanz ergab das Vorliegen des *2-Oxy-5-pikrylmercapto-naphthalins (VIII)*.

4·800 mg Sbst.: 0·478 cm<sup>3</sup> N (27°, 742·5 mm).

C<sub>16</sub>H<sub>9</sub>O<sub>7</sub>N<sub>3</sub>S. Ber.: N 10·86.

Gef.: „ 11·07.

Nach zweistündigem Kochen von 0·3 g 2-Oxy-5-mercaptonaphthalin mit 0·4 g Benzoylchlorid in benzolischer Lösung verbleibt nach dem Abdampfen des Benzols eine weiche, dunkelgefärbte Masse, die durch Verreiben mit 2/n-Kalilauge von geringen Mengen Benzoylchlorid bzw. Benzoesäure befreit wird. Der ungelöst bleibende, hellbraune Hauptanteil, der keine Reaktion mit Eisenchlorid gibt, liefert nach öfterem Umkristallisieren aus Eisessig farblose, sternförmig angeordnete Kristalle, die bei 200° schmelzen. Es bildet sich bei dieser Reaktion in theoretischer Ausbeute das *2-Benzoyl-oxy-5-benzoylmercapto-naphthalin (IX)*, das folgende Analysenwerte ergab:

2·998 mg Sbst.: 8·230 mg CO<sub>2</sub>, 1·102 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>24</sub>H<sub>18</sub>O<sub>3</sub>S. Ber.: C 74·96, H 4·20.

Gef.: „ 74·87, „ 4·11.

Löst man 1 g Mercaptan VI in Stickstoffatmosphäre unter Zugabe von etwa 1 g Ätzkali in Wasser und erhitzt nach dem Versetzen mit der berechneten Menge (0·54 g) mit Kalilauge neutralisierter Monochloressigsäure zwei Stunden lang, so scheidet sich aus der erkalteten Lösung beim genauen Neutralisieren mit 2/n-Salzsäure zunächst eine geringe Menge eines Niederschlags ab, der verworfen wird. Beim nachherigen Ansäuern fällt eine hellbraune flockige Substanz aus, die nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Wasser unter Zusatz von Tierkohle schwach rosa gefärbte rhombische Kriställchen vom Schmelzpunkt 109° bildet und keine Reaktion mit Bleiacetat, hingegen positive Eisenchloridreaktion gibt. Die Analyse des im Vakuum über Phosphorperoxyd bei 50° getrockneten Produkts, das in nahezu theoretischer Ausbeute entsteht, ergibt eindeutig das Vorliegen einer *2-Oxynaphthalin-5-thioglykolsäure (X)*.

3·442 mg Sbst.: 7·746 mg CO<sub>2</sub>, 1·400 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>12</sub>H<sub>10</sub>O<sub>3</sub>S. Ber.: C 61·50, H 4·30.

Gef.: „ 61·38, „ 4·55.

Führt man die gleiche Reaktion in Gegenwart eines großen Überschusses an monochloressigsaurem Kalium aus und verlängert die Einwirkungsdauer auf vier Stunden, so liegt nach analoger Aufarbeitung ein im Rohzustande hellbraunes, flockiges, nach dem Umkristallisieren aus viel Wasser unter Zusatz von Tierkohle farblose Nadeln bildendes Produkt vor, das bei 201° schmilzt. Die wässerigen Mutterlauge hievon scheiden beim Ansäuern weitere Mengen der erwähnten Nadeln ab, die in alkoholischer Lösung weder eine Bleiacetat-, noch eine Eisenchloridreaktion zeigen. Sowohl die Bestimmung der Ausbeute als auch die Analysenwerte der im Vakuum über Phosphorperoxyd bei 50° getrockneten Substanz ließen eindeutig das Entstehen einer *2-Carboxymethylen-oxy-naphthalin-5-thioglykolsäure (XI)* erkennen.

4'210 mg Sbst.: 8'889 mg CO<sub>2</sub>, 1'552 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>14</sub>H<sub>12</sub>O<sub>5</sub>S. Ber.: C 57'50, H 4'14.

Gef.: „ 57'58, „ 4'13.

Die Gewinnung eines dem Mercaptan VI entsprechenden Thiomethyläthers muß ausgehend von reinem 2-Carbäthoxy-oxy-5-methylmercapto-naphthalin IV erfolgen, da sonst kein kristallisierbares Endprodukt entsteht. 1'6 g der Verbindung IV kocht man in alkoholischer Lösung nach Zugabe von 1'25 g in wenig Wasser gelöstem Ätzkali zwei Stunden lang. Aus der sofort gelb gewordenen Lösung fällt die Substanz nach dem Erkalten mit 2/n-Salzsäure ölig aus, erstarrt aber während des Waschens mit verdünnter Salzsäure oder nach dem Trocknen, allenfalls beim Kratzen der Gefäßwände. Löst man das in fast theoretischer Ausbeute vorliegende Produkt in siedendem Benzin und filtriert rasch, so scheiden sich sogleich feine Öltröpfchen in Form einer milchigen Trübung aus, die nach dem Absitzen zu einer Kristallmasse erstarren. Kratzen mit einem Glasstabe beschleunigt auch hier die Kristallisation, doch verläuft diese selbsttätig zu schöner ausgebildeten, großen, glänzenden, ineinandergewachsenen Kristallen, die bei 55'5° schmelzen. Nach der untenstehenden Analyse liegt das *2-Oxy-5-methylmercapto-naphthalin (XII)* vor.

3'696 mg Sbst.: 9'400 mg CO<sub>2</sub>, 1'718 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>11</sub>H<sub>10</sub>OS. Ber.: C 69'42, H 5'30.

Gef.: „ 69'36, „ 5'20.

Die Kupplung des Mercaptans VI mit diazotiertem p-Nitranilin muß nach den schon in der Einleitung sowie in früheren Arbeiten<sup>1, 3</sup> gegebenen Richtlinien erfolgen, wenn ein reines Endprodukt erhalten werden soll. Verwendung allerreinsten Ausgangsstoffe, die Anwendung einer Stickstoffatmosphäre beim Lösen des Mercaptans in etwas überschüssiger Lauge und während der Kupplung, die Bereitung einer wasserklaren Diazolösung und Arbeiten bei möglichst tiefer Temperatur sind Grunderfordernisse.

Die p-Nitrobenzoldiazoniumchlorid-Lösung wird zweckmäßig nach den früheren Angaben<sup>1, 3</sup> bereitet und mit Eiswasser so eingestellt, daß sie in 100 cm<sup>3</sup> 0'5 g p-Nitranilin enthält. Ein Abstumpfen derselben durch Natriumacetat ist zu unterlassen. Die Lösung des Mercaptans mit etwa 4 bis 6 Äquivalenten Kalilauge soll erst knapp vor dem Eintragen der Diazolösung, das in Stickstoffatmosphäre langsam und unter Rühren bei 0—5° erfolgt, hergestellt werden und für je 1 g Mercaptan etwa 200—300 cm<sup>3</sup> betragen.

Im vorliegenden Falle bildet sich mit 1 Äquivalent Diazo-p-nitranilin

(d. i.  $156.8 \text{ cm}^3$  der obigen Diazolösung für  $1 \text{ g}$  Mercaptan) unabhängig von der anwesenden Alkalimenge zwar sofort ein intensiv gefärbtes Farbsalz, beim Ansäuern nach 10 Minuten dauernder Einwirkung scheidet sich jedoch der unlösliche Farbstoff in Form bläulichroter Flocken nur in geringer Menge ab, neben einer milchig-weißen Trübung der Lösung, herrührend von ausgefallenem, unverändertem Mercaptan. Bei halbstündiger Einwirkung von 2 Äquivalenten Diazo-p-nitranilin liegt die Farbstoffausbeute noch immer beträchtlich unter der theoretischen, doch ist der Farbton weniger blaurot und die noch immer vorhandene weißliche Trübung bereits geringer. Unverbrauchtes Diazo-p-nitranilin ist im Filtrat nachweisbar. Erst 3 Äquivalente Diazo-p-nitranilin bewirken vollständige Kupplung, die Ausbeute an orangerotem Farbstoff bewegt sich nahe um den theoretischen Wert, dennoch ergeben sich manchmal, insbesondere beim Arbeiten in einem zu geringen Flüssigkeitsvolumen, schwankende Stickstoffwerte, vielleicht infolge Einschließens bald von ungekuppeltem Mercaptan, bald von in der alkalischen Kupplungslösung leicht auftretenden gelben Zersetzungsprodukten des Diazo-p-nitranilins. Bei wiederholtem Umkristallisieren aus siedendem Nitrobenzol, wobei allein sich der Farbstoff kristallinisch abscheidet, ist ein ständiges Absinken seines Stickstoffgehaltes zu beobachten.

Der frisch bereitete, mit Salzsäure und Wasser gründlich gewaschene und im Vakuum über Phosphorpentoxyd getrocknete orangerote Farbstoff ergab bei der Analyse das Vorliegen des *4'-Nitrobenzol-1',1-azo-2-oxy-5-mercaptanaphthalins* (XIII).

$3.731 \text{ mg}$  Sbst.:  $0.4253 \text{ cm}^3 \text{ N}$  ( $25^\circ$ ,  $747 \text{ mm}$ ).

$\text{C}_{16}\text{H}_{11}\text{O}_3\text{N}_3\text{S}$ . Ber.: N 12.93.

Gef.: N 12.83.

Zur Herstellung einer Ausfärbung desselben wird baumwollenes Gewebe mit einer seinem eigenen Gewichte gleichen Menge einer stark alkalisch gehaltenen Lösung von  $1 \text{ g}$  Mercaptan in je  $100 \text{ cm}^3$  gleichmäßig imprägniert, bei  $60^\circ$  getrocknet und dieses 1% Mercaptan enthaltende Gewebe breit durch eine Lösung von Diazo-p-nitranilin genommen, die für diesen Zweck  $1 \text{ g}$  Base in  $100 \text{ cm}^3$  enthalten und mit Natriumacetat abgestumpft sein kann. Es wird eine wasser- und waschechte orangerote Färbung erhalten, die etwas gelbstichiger als eine Eisrotfärbung ist.

Die Kupplung des 2-Oxy-5-methylmercapto-naphthalins (XII) zu einem wasserunlöslichen Farbstoff erfolgt nach den gleichen Grundsätzen wie die des vorigen, doch erübrigt sich das Arbeiten in Stickstoff und genügen für eine vollständige Kupplung bereits 2 Äquivalente Diazo-p-nitranilin.  $0.1 \text{ g}$  der Verbindung XII löst man mit dem Dreifachen bis Vierfachen der berechneten Menge Ätzkali in je  $100 \text{ cm}^3$  Wasser. Aus der blauroten Lösung des Farbsalzes scheidet sich beim Ansäuern der Farbstoff in bläulichroten Flocken in der berechneten Ausbeute ab. Nach gründlichem Waschen mit Salzsäure und Wasser und dem Trocknen im Vakuum über Chlorcalcium gab ein so vorbereitetes *4'-Nitrobenzol-1',1-azo-2-oxy-5-methylmercapto-naphthalin* (XIV) folgenden Stickstoffwert:

$3.612 \text{ mg}$  Sbst.:  $0.3802 \text{ cm}^3 \text{ N}$  ( $24^\circ$ ,  $735 \text{ mm}$ ).

$\text{C}_{17}\text{H}_{13}\text{O}_3\text{N}_3\text{S}$ . Ber.: N 12.39.

Gef.: „ 11.70.

Eine mit diesem Farbstoff analog wie früher hergestellte Ausfärbung auf Baumwolle zeigt einen blaustichig-roten bis dunkelroten Ton.

## B) Derivate der 2-Oxynaphthalin-4-sulfosäure.

Für die Durchführung der nachstehend beschriebenen Versuche stand nur eine wässrige, intensiv braun gefärbte Lösung eines technischen Produkts von etwa 7% Gehalt an freier Säure zur Verfügung.

Aus der mit einer auf ihren Gehalt an freier 2-Oxynaphthalin-4-sulfosäure berechneten Menge Ätzkali (2 Äquivalente) versetzten und von einem braunschwarzen Niederschlag filtrierten Lösung schied sich erst nach dem vorherigen Einengen bis zur beginnenden Kristallisation ein carbäthoxyliertes Produkt ab, wenn diese mit Chlorkohlensäureäthylester geschüttelt wurde. Dieses stellte ein braunes, leicht abtrennbares Öl dar, das auch nach dem Vertreiben einer geringen Menge überschüssigen Esters nicht ganz erstarrte. Ohne aus Lösungsmitteln zu kristallisieren oder sich reinigen zu lassen, gab es in alkoholischer Lösung mit Eisenchlorid keine Farbreaktion und konnte daher als das *Kaliumsalz der 2-Carbäthoxy-oxynaphthalin-4-sulfosäure (XV)* betrachtet werden.

Beim Verreiben der sorgfältig getrockneten Verbindung XV mit der zwei- bis dreifachen Gewichtsmenge Phosphorpentachlorid verflüssigte sich die Reaktionsmasse sofort unter Erwärmung. Ein nach dem Zersetzen mit Eis vorliegendes, zähes, braunes Produkt konnte aus Eisessig auf Wasserzusatz in Form weißer Flocken abgeschieden werden und schmolz nach oftmaliger Wiederholung dieser Behandlung zwar immer wieder bei 117°, zersetzte sich jedoch beim längeren Aufbewahren unter Abspaltung von Salzsäure. Ohne zur Kristallisation gebracht werden zu können, gab die über Ätzkali im Vakuum getrocknete Substanz Analysenwerte, die das Vorliegen eines *2-Carbäthoxy-oxynaphthalin-4-sulfochlorides (XVI)* erkennen ließen.

5'716 mg Sbst.: 10'318 mg CO<sub>2</sub>, 1'784 mg H<sub>2</sub>O. — 5'088 mg Sbst.: 9'314 mg CO<sub>2</sub>, 1'642 mg H<sub>2</sub>O. — 0'1214 g Sbst.: 0'0545 g AgCl, 0'0932 g BaSO<sub>4</sub>.

C<sub>13</sub>H<sub>11</sub>O<sub>5</sub>SCl. Ber.: C 49'58, H 3'52, Cl 11'27, S 10'19.

Gef.: „ 49'23, 49'93, „ 3'49, 3'61, „ 11'11, „ 10'54.

Obwohl sich das Sulfochlorid XVI in üblicher Weise mit Anilin kondensieren ließ, waren dennoch die erhaltenen Anilide, die nach mehrmaligem Lösen in Lauge und Fällen durch Säure mit Eisenchlorid in alkoholischer Lösung eine Farbreaktion gaben, wider Erwarten vorläufig nicht rein zu gewinnen.

Die Reduktion des Sulfochlorides XVI wurde in genau derselben Weise bewerkstelligt, wie diejenige des Sulfochlorides A. Das aus der gelben alkoholischen Reduktionsflüssigkeit ausgefällte *2-Carbäthoxy-oxy-4-mercapto-naphthalin (XVII)* war ein braunes Öl, das mit Bleiacetat in Alkohol einen gelben Niederschlag von Bleimercaptid, mit Eisenchlorid keine Farbreaktion gab und weder zur Kristallisation gebracht, noch durch Vakuumdestillation gereinigt werden konnte.

Wenn gleiche Gewichtsteile Mercaptan XVII und Pikrylchlorid in alkoholischer Lösung erhitzt wurden, schied sich alsbald schon während des Kochens eine rot gefärbte Verbindung ab. Sie war amorph, aus keinem der üblichen Lösungsmittel kristallisierbar und konnte lediglich durch mehrmaliges Lösen in Benzol und Wiederfällen mittels Benzin einigermaßen gereinigt werden. Sie zeigte einen unscharfen Zersetzungspunkt bei 153° und gab bei der Analyse einen für ein *2-Carbäthoxy-oxy-4-pikrylmercapto-naphthalin (XVIII)* etwas zu niedrigen Stickstoffwert.



4'680 mg Sbst.: 0'359 cm<sup>3</sup> N (22°, 738 mm).

C<sub>19</sub>H<sub>13</sub>O<sub>9</sub>N<sub>3</sub>S. Ber.: N 9'15.

Gef.: „ 8'62.

Ferner wurde das Mercaptan XVII in Äther mit seinem dreifachen Gewicht an Dimethylsulfat versetzt und diese Lösung zwei Stunden lang mit einer auf das Dimethylsulfat berechneten Menge wässriger 2/n-Sodalösung kräftig geschüttelt. Die heller gewordene ätherische Schichte hinterließ das 2-Carbäthoxy-4-methylmercapto-naphthalin (XIX) als gelbbraunes, charakteristisch riechendes Öl, das kein Bleimercaptid mehr bildete und sich weder durch Behandlung mit Lösungsmitteln, noch durch Destillation im Vakuum reinigen ließ. Im letzteren Falle trat Zersetzung unter Verkohlung ein.

Wurde das Mercaptan XVII unter Anwendung einer Stickstoffatmosphäre in Gegenwart der berechneten oder einer überschüssigen Menge monochloressigsauren Kaliums mit Kalilauge vier Stunden gekocht, so bildete sich unter Abspaltung des Carbäthoxylrestes stets ein und dasselbe Produkt. Obwohl es nicht rein zu erhalten war, konnte es außer durch seine positive Reaktion mit Eisenchlorid in Alkohol dadurch, daß es sich in wässrigem Natriumcarbonat unter Kohlensäureentwicklung löste, als 2-Oxynaphthalin-4-thioglykolsäure erkannt werden.

Mit überschüssiger alkoholischer Lauge in einem Stickstoffstrom zwei Stunden lang zum Sieden erhitzt gab schließlich das Mercaptan XVII das beim Ansäuern als Öl sich abscheidende 2-Oxy-4-mercaptanaphthalin (XX), das positive Eisenchlorid- und Bleiacetatreaktion zeigt, sich aber durch Vakuumdestillation nicht reinigen ließ.

In gleicher Weise, jedoch ohne Anwendung von Stickstoff, lieferte der Thiomethyläther XIX das noch nicht rein erhaltene 2-Oxy-4-methylmercapto-naphthalin (XXI), eine gleichfalls ölige Substanz, die in alkoholischer Lösung auf Zusatz von Eisenchlorid unter teilweiser Abscheidung der Substanz eine Farbänderung (freie Hydroxylgruppe) zeigte, während die Reaktion mit Bleiacetat negativ war.

Da ausgehend von den nur in technischer Reinheit vorliegenden Verbindungen XX und XXI die Gewinnung analysierbarer Kupplungsprodukte mit diazotiertem p-Nitranilin vorläufig nicht zu erwarten war, wurden diese lediglich auf der Baumwollfaser in der schon beschriebenen Weise hergestellt. Zur Imprägnierung diente in beiden Fällen eine 1%ige, stark alkalisch gehaltene Lösung, von der dem Gewebe eine gewichtsgleiche Menge einverleibt wurde. Das aus dem Mercaptan XX mit Diazo-p-nitranilin entstehende 4'-Nitrobenzol-1',1-azo-2-oxy-4-mercapto-naphthalin zeigte eine orangerote Nuance, ähnlich der des Farbstoffs XIII, während das aus dem Thiomethyläther XXI gebildete 4'-Nitrobenzol-1',1-azo-2-oxy-4-methylmercapto-naphthalin eine orange Tönung aufwies.

#### C) Derivate der 2-Oxynaphthalin-1-sulfosäure.

100 g einer technischen 37%igen 2-Oxynaphthalin-1-sulfosäure wurden heiß mit einer Lösung von 18'5 g Ätzkali in etwa 50 cm<sup>3</sup> Wasser gelöst, von geringen unlöslichen Verunreinigungen filtriert und kalt bzw. unter weiterer Kühlung von außen mit etwas mehr Chlorkohlensäureäthylester als berechnet, durchgeschüttelt. Aus dem zu einem Brei erstarrten Reaktionsgemisch konnten 36 g fast reines Kaliumsalz der 2-Carbäthoxy-oxynaphthalin-1-sulfosäure (XXII) gewonnen

werden. Beim Erwärmen mit Lösungsmitteln spaltet die Verbindung den Carbäthoxylrest leicht wieder ab.

16 g des lufttrockenen Kaliumsalzes XXII traten beim Verreiben mit 48 g Phosphorpentachlorid sofort unter Erwärmen und Verflüssigung der Masse in Reaktion, bei schärfer getrocknetem Material mußte diese durch Erhitzen auf 135° eingeleitet werden. Nach zweistündigem Erhitzen auf diese Temperatur schied sich beim Zersetzen mit Eis das Rohsulfochlorid (15 g) in Form weißer Körner ab. Es löste sich in Alkohol, Aceton, Eisessig, Benzol u. a. und kristallisierte aus Schwefelkohlenstoff in großen, durchsichtigen Prismen vom Schmelzpunkt 117°. Ohne Änderung desselben färbte es sich beim längeren Aufbewahren rosarot. Die Analyse des *2-Carbäthoxy-oxynaphthalin-1-sulfochlorids* (XXIII) ergab folgende Werte:

4'292 mg Sbst.: 7'761 mg CO<sub>2</sub>, 1'295 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>13</sub>H<sub>11</sub>O<sub>5</sub>SOCl. Ber.: C 49'58, H 3'52.

Gef.: „ 49'32, H 3'38.

Nach dem einstündigen Kochen des Sulfochlorides mit der zweifach äquivalenten Menge Anilin in benzolischer Lösung, Abfiltrieren vom Anilinchlorhydrat und Digerieren des Abdampfrückstandes mit verdünnter Salzsäure bildete das in theoretischer Ausbeute entstandene Anilid zunächst eine zähe oder sogar ölige Substanz. Die Verbindung kristallisierte jedoch aus Alkohol in schön ausgebildeten, farblosen Prismen vom Schmelzpunkt 129°. Bei der Analyse gab das *2-Carbäthoxy-oxynaphthalin-1-sulfanilid* (XXIV) folgende Werte:

5'055 mg Sbst.: 0'1862 cm<sup>3</sup> N (20°, 750 mm). — 5'365 mg Sbst.: 0'1872 cm<sup>3</sup> N (20°, 753 mm).

C<sub>15</sub>H<sub>17</sub>O<sub>5</sub>NS. Ber.: N 3'77.

Gef.: „ 4'23, 4'03.

Nach zweistündigem Erhitzen des vorstehenden Sulfanilides mit schwacher alkoholischer Lauge schied sich auf Säurezusatz eine Substanz ab, die zunächst amorph und hellbraun gefärbt war. Sie lieferte aus Alkohol umkristallisiert kleine farblose würfelige Kristalle, deren Schmelzpunkt nach häufigem erneutem Umkristallisieren bei 183° lag. Das in theoretischer Ausbeute vorliegende *2-Oxynaphthalin-1-sulfanilid* (XXV) gab den nachstehenden Stickstoffwert:

4'808 mg Sbst.: 0'2009 cm<sup>3</sup> N (21°, 753 mm).

C<sub>16</sub>H<sub>13</sub>O<sub>3</sub>NS. Ber.: N 4'68.

Gef.: „ 4'81.

Zwecks Reduktion des Sulfochlorids XXIII wurden 15 g desselben nebst 23 g Zinkstaub in 75 cm<sup>3</sup> Alkohol mit 36 cm<sup>3</sup> 40% iger Salzsäure innerhalb von zwei Stunden nach und nach versetzt, wobei die erste halbe Stunde ohne Erwärmen von außen her gearbeitet wurde. Ein unlösliches Zwischenprodukt, wie bei der gleichen Behandlung des stellungsisomeren Sulfochlorids A, trat in der bald von Gelb nach Hellgelb sich verfärbenden Lösung nicht auf. Aus der schließlich farblos gewordenen Flüssigkeit schied sich beim Eingießen in viel salzsäurehaltiges, kaltes Wasser ein langsam erstarrendes Öl ab. Diese in fast allen Lösungsmitteln leicht lösliche Substanz gab in alkoholischer Lösung weder Bleiacetat- noch Eisenchloridreaktion und bildete daraus farblose Nadeln, die bei 107° schmolzen. Bei längerem Stehen einer alkoholischen Lösung der Verbindung

veränderte sich diese unter Bildung eines intensiv gelb gefärbten Körpers. In Übereinstimmung mit der negativen Bleiacetatreaktion ergab die Analyse das Vorliegen von 2-Naphthylen-1-thiolcarbonat (XXVI).

4'228 mg Sbst.: 10'128 mg CO<sub>2</sub>, 1'236 mg H<sub>2</sub>O. — 3'680 mg Sbst.: 8'812 mg CO<sub>2</sub>, 1'061 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>11</sub>H<sub>6</sub>O<sub>2</sub>S. Ber.: C 65'31, H 2'99.

Gef.: „ 65'33, 65'31, „ 3'27, 3'23.

Diese Verbindung gab mit einer gewichtsgleichen Menge Pikrylchlorid sowohl in der Hitze als auch bei normaler Temperatur nur schwarzbraune, harzige Einwirkungsprodukte. Unter verschiedenen Versuchsbedingungen mit Semicarbazid sowie mit Phenylhydrazin behandelt, trat sie überhaupt nicht in Reaktion; es konnte stets nur Ausgangsmaterial bzw. ein intensiv gelbes Oxydationsprodukt desselben vorgefunden werden. Beim Erhitzen mit einer berechneten oder überschüssigen Menge Phosphorpentachlorid oder anderer Phosphorchloride auf verschiedene Temperaturen und ebenso beim Erhitzen mit Chlorzink und Ammonchlorid<sup>6</sup> spaltete die Substanz XXVI stets Schwefelwasserstoff ab. Verbindungen mit substituierter Carbonylgruppe wurden nicht vorgefunden. Während also die Verbindung in neutralem Medium kaum in Reaktion trat und mit sauren Stoffen zusammengebracht Zersetzung erfuhr, lieferte sie in alkalischer Lösung das 2-Oxy-1-mercaptanaphthalin bzw. dessen Derivate wie folgt:

2'7 g der Verbindung XXVI wurden in alkoholischer Lösung nach dem Verdrängen der Luft durch Stickstoff mit 2'7 g in wenig Wasser gelöstem Ätzkali versetzt und die orange gewordene Lösung nach zweistündigem Erhitzen und Wiedererkalten ohne Unterbrechung des Stickstoffstromes mit 2/n-Salzsäure angesäuert. Ein abgeschiedenes gelbes Öl, das nach 12 Stunden erstarrte, ließ sich nach dem Lösen in Benzin, was gleichfalls unter Stickstoff vorgenommen wurde, beim starken Abkühlen und Kratzen der Gefäßwände in farblosen, dicken, bei 53° schmelzenden Nadeln gewinnen. In alkoholischer Lösung, worin es sich beim Stehen an der Luft intensiv gelb färbte, gab das Produkt mit Bleiacetat einen sattgelben Niederschlag von Bleimercaptid und mit Eisenchlorid eine Grünfärbung. Die Analyse der im stickstoffgefüllten Exsiccator über Chlorcalcium und Paraffin zur Gewichtskonstanz gebrachten Substanz erwies das Vorliegen eines 2-Oxy-1-mercaptanaphthalins (XXVII).

4'074 mg Sbst.: 10'176 mg CO<sub>2</sub>, 1'616 mg H<sub>2</sub>O. — 4'085 mg Sbst.: 5'494 mg BaSO<sub>4</sub>.

C<sub>10</sub>H<sub>8</sub>OS. Ber.: C 68'13, H 4'58, S 18'21.

Gef.: „ 68'12, „ 4'44, „ 18'47.

Bei längerem Stehen einer alkoholischen Lösung der Verbindung XXVI oder des Mercaptans XXVII sowie bei Überführung der ersteren in das Mercaptan XXVII ohne Anwendung einer Stickstoffatmosphäre<sup>4</sup> bildete sich unter Einwirkung des Luftsauerstoffs ein und dieselbe intensiv gelbe Verbindung, die man rascher durch Zugabe gelinder Oxydationsmittel, wie Eisenchlorid, zu einer alkoholischen Lösung des Mercaptans XXVII darstellen kann. Sie gibt keine Fällung mit Bleiacetat, in Gegenwart des Eisenchlorids jedoch eine braungrüne Färbung, löst sich in Alkalien und ist durch Säuren wieder fällbar. Außer durch Sublimation konnte sie auch durch Umkristallisieren aus verdünntem Alkohol oder aus Eisessig in gelben, bei 169° schmelzenden Nadeln erhalten und durch Analyse als das Bis-(2,2'-oxynaphthalin)-1,1'-disulfid (XXVIII) erkannt werden<sup>4</sup>.

4'665 mg Sbst.: 11'690 mg CO<sub>2</sub>, 1'660 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>20</sub>H<sub>14</sub>O<sub>3</sub>S<sub>2</sub>. Ber.: C 68'52, H 4'03.

Gef.: „ 68'34, „ 3'98.

Mit Pikrylchlorid in Alkohol gab das Mercaptan XXVII an Stelle eines gut kristallisierenden Pikrates dasselbe dunkle, harzige Produkt wie die Verbindung XXVI.

Wurden 0'65 g disulfidfreies 2-Oxy-1-mercaptanaphthalin in Benzol in einer Stickstoffatmosphäre mit 0'91 g Benzoylchlorid zwei Stunden erhitzt, so schieden sich aus der siedenden gelben Lösung weiße Kristalle ab. Ohne Abtrennung derselben wurde das Lösungsmittel verdampft und der gesamte Rückstand mit 2/n-Kalilauge digeriert. Es verblieben etwa 1'2 g einer weißen Substanz, die aus Eisessig in farblosen, rhombischen Kristallen vom Schmelzpunkt 166° erhalten wurde. Außer durch ihre Unlöslichkeit in Alkalilauge und ihre negative Reaktion mit Bleiacetat sowie mit Eisenchlorid war sie auf Grund ihrer Analyse als das 2-Benzoyloxy-1-benzoylmercapto-naphthalin (XXIX) zu erkennen.

4'626 mg Sbst.: 12'680 mg CO<sub>2</sub>, 1'730 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>24</sub>H<sub>16</sub>O<sub>3</sub>S. Ber.: C 74'96, H 4'20.

Gef.: „ 74'76, „ 4'19.

Wenn in gleicher Weise wie vorher ein stark disulfidhaltiges Mercaptan XXVII, jedoch ohne Zuhilfenahme eines Stickstoffstromes mit Benzoylchlorid behandelt wurde, so hinterblieb nach dem Abdunsten des Benzols und Auslaugen des Rückstandes mit 2/n-Kalilauge eine rosagefärbte, feste Substanz, die gleichfalls weder mit Bleiacetat noch mit Eisenchlorid reagierte und sich aus Eisessig in rhombischen, bei 191'5° schmelzenden Kristallen abschied. Ihre Analyse und ihre Eigenschaften weisen auf das Vorliegen des Bis-(2,2'-benzoyloxy-naphthalin)-1,1'-disulfids (XXX) hin.

4'039 mg Sbst.: 10'711 mg CO<sub>2</sub>, 1'424 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>31</sub>H<sub>22</sub>O<sub>4</sub>S<sub>2</sub>. Ber.: C 73'08, H 3'97.

Gef.: „ 72'33, „ 3'95.

Nach zweistündigem Kochen von 0'7 g 2-Naphthylen-1-thiolcarbonat oder 0'7 g disulfidfreiem Mercaptan XXVII mit 0'33 g bzw. 0'38 g Monochloressigsäure und überschüssigem, wässrigem Alkalihydroxyd in einer Stickstoffatmosphäre schied sich beim Ansäuern der filtrierten Lösung eine zunächst gelbbraune lockere Masse ab, die aus Wasser umkristallisiert lange, bei 113° schmelzende Nadeln bildete. Während sie mit Bleiacetat keine Reaktion gab, zeigte sie eine blaugrüne Färbung mit Eisenchlorid und lieferte Analysenwerte, die der Formel C<sub>12</sub>H<sub>10</sub>O<sub>3</sub>S einer 2-Oxynaphthalin-1-thioglykolsäure (XXXI) entsprachen.

3'690 mg Sbst.: 8'300 mg CO<sub>2</sub>, 1'509 mg H<sub>2</sub>O. — 3'526 mg Sbst.: 7'991 mg CO<sub>2</sub>, 1'361 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>12</sub>H<sub>10</sub>O<sub>3</sub>S. Ber.: C 61'50, H 4'30.

Gef.: „ 61'35, 61'81, „ 4'58, 4'32.

Die Gewinnung eines 2-Oxy-1-methylmercaptanaphthalins wurde zunächst ausgehend von der Verbindung XXVI und dem Mercaptan XXVII versucht, blieb jedoch ergebnislos. Mit Dimethylsulfat allein trat die Verbindung XXVI in ätherischer Lösung überhaupt nicht in Reaktion. Bei weiteren Versuchen in ätherischer

Lösung mit steigenden Mengen Dimethylsulfat, wobei mit überschüssiger Sodalösung in der Kälte oder Wärme durchgeschüttelt wurde, hinterließ die abgetrennte, gewaschene Ätherschicht gelbbraune bis braune ölige Produkte, die zwar nicht mit Bleiacetat, wohl aber mit Eisenchlorid reagierten, es jedoch nicht gestatteten, das auf Grund der genannten Reaktionen erwartete Vorliegen des gesuchten Thiomethyläthers nachzuweisen oder diesen zu isolieren. Möglicherweise ist in den erhaltenen Substanzen außer unverändertem Ausgangsmaterial (XXVI), das zwar nur in den Fällen nachweisbar blieb, bei denen die geringste Menge Dimethylsulfat zur Einwirkung kam, und geringen Mengen des gelben Disulfids XXVIII auch das *2-Oxy-2-methoxy-bis-(naphthalin)-1,1'-disulfid* (XXXIII) oder eine kernmethylierte Substanz enthalten.

Ähnliche ölige Produkte, aus denen sich jedoch durch Destillation unter vermindertem Druck in einem Stickstoffstrom eine einheitliche Verbindung isolieren ließ, entstanden, wenn in alkoholischer Lösung auf die Verbindung XXVI die berechnete oder eine überschüssige Menge Dimethylsulfat in Gegenwart von gleichfalls überschüssigem Natriumcarbonat oder Kaliumhydroxyd in der Kälte oder in der Wärme zur Einwirkung kam. Die mit Salzsäure aus der alkoholischen Reaktionsflüssigkeit restlos ausfällbare Substanz enthielt zwar im Rohzustande noch Verbindungen, die mit Eisenchlorid eine Farbreaktion gaben, löste sich jedoch nach der Destillation nicht mehr in wässrigen Alkalien. Der äußerst starke lauchartige Geruch, den die Substanz nach der Destillation aufwies, ebenso wie ihre leichte Braunfärbung lassen vermuten, daß sie sich beim Siedepunkte (260° bei 12 mm Druck) bereits zu zersetzen beginnt. Die erhaltenen Analysenwerte weisen auf die Entstehung eines *2-Methoxy-1-methylmercapto-naphthalins* (XXXII) hin.

3'654 mg Sbst.: 9552 mg CO<sub>2</sub>, 1'982 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>12</sub>H<sub>12</sub>OS. Ber.: C 70'53, H 5'93.

Gef.: „ 71'29, „ 6'07.

Reines 2-Oxy-1-mercaptonaphthalin lieferte jeweils dieselben Gemische bzw. Verbindungen mit Dimethylsulfat wie die Verbindung XXVI.

Weitere Versuche, ein 2-Oxy-1-methylmercapto-naphthalin durch Umsetzung des Silberosalzes des Mercaptans XXVII mit Jodmethyl bzw. des Bleimercaptids mit Dimethylsulfat zu gewinnen, verliefen gleichfalls negativ, indem im ersten Falle überhaupt keine Reaktion herbeizuführen war, während sie im zweiten Fall trotz Fernhaltung jeglicher Feuchtigkeit so verlief, daß sich unter Wasseraufnahme Methylalkohol, Bleisulfat und freies 2-Oxy-1-mercaptonaphthalin bildeten. Letzteres oxydierte sich an der Luft rasch zum Disulfid XXVIII und war als solches durch Schmelz- und Mischschmelzpunkt leicht nachweisbar.

Mit diazotierten Basen lieferten die meisten Abkömmlinge der 2-Oxy-naphthalin-1-sulfosäure, so deren Kaliumsalz oder das Anilid XXV, ferner die 2-Oxynaphthalin-1-thioglykolsäure (XXXI) und schließlich auch das 2-Oxy-1-mercaptonaphthalin, letzteres nach dem Lösen mit Alkali in einer Stickstoffatmosphäre nur schwach gefärbte Verbindungen, indem offenbar an Stelle normaler Azofarbstoffe sich unbeständige Azoäther mit wechselndem Stickstoffgehalt bildeten. Nach der Behandlung mit diazotiertem p-Nitranilin konnte in keinem Falle eine Bildung von gewöhnlichem Eisrot unter Abspaltung des in Stellung 1 befindlichen Substituenten beobachtet werden, vielmehr enthielten die entstandenen rötlichen Verbindungen auch nach oftmaliger Behandlung mit den für

das Umkristallisieren von Eisrot in Betracht kommenden Lösungsmitteln (Alkohol, Eisessig und Nitrobenzol wurden hiefür abwechselnd benutzt) stets noch reichlich Schwefel. Das mattorange gefärbte Kupplungsprodukt aus Mercaptan XXVII und Diazo-p-nitranilin, dessen alkalische Lösung rot war, gab bei der Analyse nicht das Vorliegen eines Azofarbstoffes in Analogie zu der Formel XIII, sondern nur etwa ein Drittel des für diesen Fall zu erwartenden Stickstoffgehaltes.

3'889 *mg* Subst.: 0'1333 *cm*<sup>3</sup> N (20°, 750 *mm*).

C<sub>16</sub>H<sub>11</sub>O<sub>3</sub>N<sub>3</sub>S. Ber.: N 12'93.

Gef.: „ 3'94.

Auch auf Baumwollgewebe konnte nach Imprägnierung desselben mit 1% 2-Oxy-1-mercaptanaphthalin beim anschließenden Entwickeln mit diazotiertem p-Nitranilin nur eine matte rötlich-orange Färbung erzielt werden.