

Über den 2,3,2',3'-Naphthindigo

von

Hans Eduard Fierz und Richard Tobler.

(25. IV. 22.)

Obschon der 1,2,1',2'-Naphthindigo und der entsprechende 2,1,2',1'-Naphthindigo bekannt waren, so lagen doch keine näheren Angaben über das 2,3,2',3'-Isomere vor. Einzig in dem deutschen Reichspatent 264 265 wird nebenbei behauptet, dass der 1,1'-Dichlornaphthindigo-2,3,2',3' bei der Reduktion des entsprechenden Naphthisatinchlorides erhalten werde¹⁾. Die Synthese dieses noch unbekannten Naphthindigo ist insofern nicht einfach, als das nötige Ausgangsmaterial, nämlich die 2,3-Naphthalin-amido-carbonsäure bis jetzt nur in unbefriedigender Ausbeute durch Einwirkung von wässrigem Ammoniak auf die 2,3-Naphthalin-oxy-carbonsäure erhalten wurde²⁾. Da man zur Erzielung dieser Umsetzung bis auf 280° erhitzen muss, entstehen, wie wir gemessen haben, Drucke von über 100 Atm.³⁾, und zudem konnten wir die von Möhlau erhaltenen Ausbeuten nie erreichen.

Wir haben daher die Reaktionsbedingungen abgeändert und gefunden, dass man die 2,3-Oxynaphthoësäure bei gewöhnlichem Drucke amidieren kann, wenn man sie mit Zinkchlorid-ammoniak und Ammoniumchlorid bei 180—190° im Ammoniakstrom erhitzt. Die Ausbeuten steigen gegen 70 % und das unveränderte Ausgangsmaterial wird dabei zurückgewonnen.

Die Umwandlung in die 2-Naphthylglycin-3-carbonsäure verläuft quantitativ, wogegen die Alkalischemelze zum Naphth-indoxylderivate und Indigo leider ganz unbefriedigende Ausbeuten ergibt. Auch die Kondensation mit Essigsäure-anhydrid und Kaliumacetat gibt ganz schlechte Ausbeuten.

Der 2,3,2',3'-Naphthindigo färbt aus der Hydrosulfitküpe ein starkes Grünblau, das durch Bromierung nach der Methode von G. Engi in Grün verändert wird. Dabei werden drei Bromatome aufgenommen,

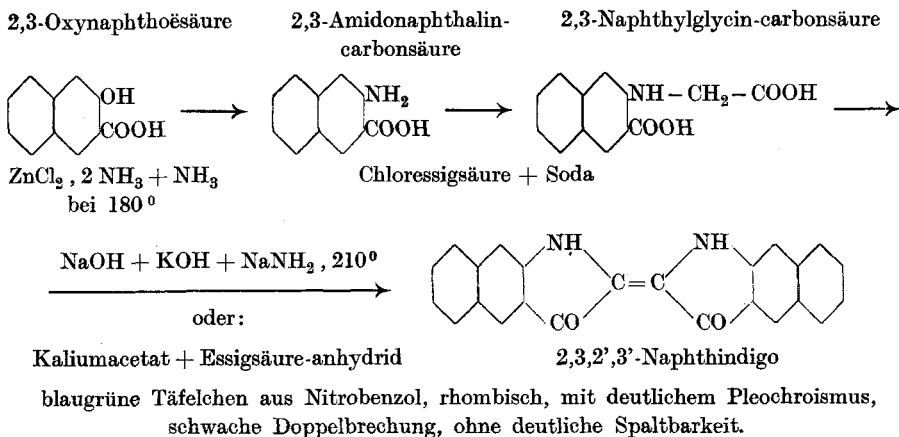
¹⁾ *Frdl.* IX, 283.

²⁾ *Möhlau*, B. 28, 3096 (1895).

³⁾ Siehe die Druckkurve in *Fierz*, *Farbenchemie*, II. Aufl., S. 180.

ohne dass dadurch der Farbstoff chlorecht würde. Die Nuance ist eher reiner als der entsprechende Naphthindigo (Cibagrün G) und auch die Lichtechtheit ist ausgezeichnet.

Formeln:



Experimenteller Teil¹⁾.

I. 2,3-Amido-naphthoësäure.

In einem flachen Kessel mit Rührwerk, das den ganzen Boden bestreicht, werden je 100 gr 2,3-Oxynaphthoësäure, Ammoniumchlorid und Zinkchloridammoniak mittelst eines Ölbadess auf $180\text{--}190^\circ$ erhitzt; über die Mischung wird unter stetem Rühren trockenes Ammoniak geleitet. Nach 36 Stunden sind ca. 68—70 % der Oxysäure in die Amidosäure umgewandelt, worauf man die Reaktion unterbricht. Nach dem Erkalten extrahiert man den Rückstand mit drei Liter 10-proz. Salzsäure, filtriert ab und kocht darauf den Pulverbrei mit einem Liter 35-proz. Salzsäure, wodurch das Chlorhydrat der Amidosäure in Lösung geht, während die unveränderte Oxysäure auf dem Filter zurückbleibt. Beim Erkalten des Filtrates fällt das salzsaure Salz der 2,3-Amido-naphthoësäure aus. Die Ausbeute beträgt je nach der Qualität des verwendeten Zinkchlorids 50—75 gr. Wir haben gefunden, dass Oxychlorid die Ausbeute stark vermindern kann, indem dann Nebenreaktionen eintreten, wobei β -Naphthylamin, Dinaphthakridon und unveränderte Oxy-carbonsäure erhalten werden.

¹⁾ Die näheren Details findet man in der Diss. von Richard Tobler (Zürich 1918).

II. 2,3-Naphthyglycin-carbonsäure.

20 gr 2,3-Amidonaphthoësäure werden in der nötigen Menge Soda gelöst und mit 15 gr Chloressigsäure und ca. 200 cm³ Wasser während 12 Stunden unter Rückfluss gekocht. Nun wird mit verdünnter Salzsäure angesäuert und ein Tag stehen gelassen. Man erhält auf diese Weise die Glycincarbonsäure in einer Ausbeute von gegen 98 %, entsprechend 25,7 gr trockene gewaschene Substanz.

Die neue Verbindung ist in Wasser, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Schwefelkohlenstoff und leichtem Petroläther (Sdp. 100°) unlöslich, dagegen leicht in Äthylalkohol, Äther und Aceton. Aus wässrigem Alkohol erhält man die Verbindung in gelben verfilzten Nadeln, die bei 240° schmelzen. Das Natriumsalz ist hygroskopisch und krystallisiert aus konzentrierten Lösungen in gelbbraunen Nadeln.

0,2381 gr gaben 12,3 cm³ N₂ (15,5°, 727 mm)

C₁₃H₁₂O₄N Ber. N 5,71 %

Gef. „ 5,85 %

Titration mit NaOH: Ber. 0,0673 gr

Gef. 0,0664 gr.

2,3,2',3'-Naphthindigo.

In einem kupfernen Schmelzkessel¹⁾ werden 47 gr Kaliumhydroxyd geschmolzen und bei ca. 200°, nachdem die Luft durch Ammoniak verdrängt ist, 5 gr Natriummetall eingetragen. Nachdem alles gemischt ist, trägt man bei 200° in kleinen Portionen 20 gr trockenes Natriumsalz der 2,3-Naphthalinglycin-carbonsäure ein, schmilzt noch 15 Minuten bei 210°, und giesst nach dem Erkalten die Schmelze in drei Liter Eiswasser, worauf man durch Einblasen von Luft den Indigo ausfällt. Das blaue Pulver wird nach dem Abfiltrieren mit Natronlauge und Hydro-sulfit in Lösung gebracht und nach dem Filtrieren wieder mit Luft gefällt. Man erhält so 2,5 gr eines blaugrünen Pulvers, das nach dem Trocknen aus Nitrobenzol in der Form von fast schwarzen Täfelchen erhalten wird (siehe vorne).

0,2653 gr Subst. gaben 17,5 cm³ N₂ (18°, 735 mm)

C₂₄H₁₄O₂N₂ Ber. N 7,73 %

Gef. „ 7,51 %

Die Bromierung erfolgte bei 160° in der zwölffachen Menge trockenen Nitrobenzoles. Trotz eines Überschusses an Brom konnte keine Tetrabromierung erzielt werden, wie aus den Analysen hervorgeht.

¹⁾ Siehe *Fierz*, *Farbenchemie*, II. Aufl., S. 7.

Das Tribromprodukt stellt ein blaugrünes Pulver dar, welches Baumwolle und Wolle aus der Hydrosulfitküpe sehr lichtecht, aber nicht chlorecht anfärbt (siehe vorn).

0,2534 gr Subst. gaben 0,2444 gr AgBr

0,1785 gr Subst. gaben 0,1730 gr AgBr entsprechend im Durchschnitte einem Bromgehalte von 41,15 %.

Das Dibromderivat $C_{24}H_{12}O_2N_2Br_2$ verlangt 30,75 % Br, das Tetrabromderivat $C_{24}H_{10}O_4N_2Br_4$ 47,17 %.

Die Lichtechtheit im Vergleiche zum Cibagrün G ist mindestens ebensogut, dagegen ist das Cibagrün G vollkommen chlorecht, so dass das 2,3-Isomere keinen technischen Wert hat.

Zürich, Org.-Techn. Labor. d. Eidg. Techn. Hochschule,
23. April 1922.

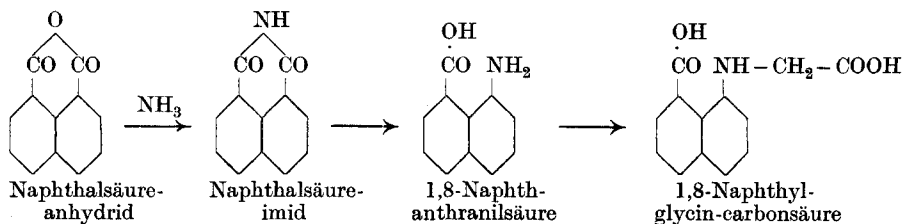
Versuche zur Darstellung des peri-Naphthindigo, und über das Verhalten der Azofarbstoffe aus Naphthylglyceinen

von

Hans Eduard Fierz und Richard Sallmann.

(25. IV. 22.)

Die schöne Nuance des Tribrom-2,3,2',3'-naphthindigos veranlasste uns, auch die Synthese des peri-Derivates (1,8,1',8') zu versuchen, die um so aussichtsreicher erschien, als sich dabei an Stelle der Fünfringe Sechsringe gebildet hätten und zudem der peri-Naphth-thio-indigo bereits beschrieben ist¹⁾. Das nötige Ausgangsmaterial, die Naphthalsäure, bezw. deren Anhydrid, fällt bei der Darstellung des Acenaphthenchinons in grösseren Mengen ab und die gestellte Aufgabe schien leicht erreichbar, wie aus den Formelbildern hervorgeht:



¹⁾ D.R.P. 198 050; *Frdl.* IX, 591.