

Über Azofarbstoffe aus Arylestern der 2-Oxy-3-naphthoesäure und der 1-Oxy-2-naphthoesäure

Von

E. JUSA und A. VON JANOVICH

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

(Eingegangen am 13. 12. 1937. Vorgelegt in der Sitzung am 20. 1. 1938)

Unter den Abkömmlingen der Oxynaphthalin-carbonsäuren dienen vorwiegend die Arylamide zur Bereitung sehr echter Azofarbstoffe, wobei je nach Wahl der Azokomponente wasserlösliche oder -unlösliche Farbstoffe entstehen. Erstere haben als saure oder beizenziehende Wollfarbstoffe Bedeutung, letztere dienen in der Hauptsache als Entwicklungsfarbstoffe zum Anfärben von Cellulosefasern und fallweise, in Substanz hergestellt, zum Anfärben anderer Grundkörper, wie Lacke, Öle und dergleichen.

Erst in jüngerer Zeit gelangten auch andere Derivate der Oxynaphthoesäuren zur Anwendung, als erkannt wurde, daß es beispielsweise ausgehend von Alkyl- und Alkyloxyalkylestern dieser Säuren möglich ist, nach Kupplung mit bestimmten Basen Farbstoffe für Acetatseide oder Nitrolacke zu gewinnen, neben solchen, die sich für die früher genannten Zwecke eignen. So verwenden die Verfahren des E. P. 343.016 bzw. F. P. 682.841 der Gesellschaft für Chemische Industrie in Basel¹ und des D.R.P. 534.566 der I. G. Farbenindustrie A.-G.² die Alkylester der 1-Oxynaphthalin-4-carbonsäure und letzteres auch das 1-Oxynaphthalin-4-carbonsäure-methylketon. Wasserunlösliche derartige Farbstoffe liefert weiters ein im D.R.P. 559.272 niedergelegtes Verfahren der I. G. Farbenindustrie A. G.³, welches von Alkyloxyalkylestern der 2-Oxynaphthalin-3-carbonsäure ausgeht, aus deren Alkylestern schließlich noch nach dem F. P. 764.135 der J. R. Geigy A. G. in Basel⁴ durch Kupplung mit diazotiertem o-Nitranilin

¹ Chem. Zbl. 1931, I, 2941.

² FRIEDLÄNDER, Fortschr. Teerfarb. XVIII, 962.

³ FRIEDLÄNDER, Fortschr. Teerfarb. XIX, 1619 bzw. Chem. Zbl. 1932, II, 3165.

⁴ Chem. Zbl. 1934, II, 2905.

und dessen Abkömmlingen Nitro- sowie Acetylcellulose anfärbende Monoazofarbstoffe erhalten werden.

Dagegen sind noch keine Farbstoffe beschrieben worden, die sich von den Arylestern der Oxynaphthoesäuren ableiten, wie wohl von letzteren der Phenyl- und *p*-Kresylester der 2-Oxy-3-naphthoesäure bereits seit langem bekannt sind⁵. Als den Arylestern der Salicylsäure, den Salolen nahestehend, die ihrerseits zwar mit diazotierten Basen kuppeln⁶, aber keine technisch brauchbaren Azofarbstoffe liefern, genossen sie anscheinend mehr Interesse als Heilmittel.

Es war deshalb naheliegend, die Eignung der Oxynaphthoesäurearylester zur Bildung von Azofarbstoffen näher zu untersuchen und die erhaltenen Verbindungen auf ihre färberische Verwendbarkeit zu prüfen. Die Arylester der technisch besonders wichtigen 2-Oxynaphthalin-3-carbonsäure und 1-Oxynaphthalin-2-carbonsäure standen hierbei im Vordergrund.

Von den verschiedenen Arbeitsweisen, die für die Gewinnung der genannten Arylester in Betracht kommen konnten, erwies sich die Veresterung mit Hilfe von Chlorwasserstoffgas als ebenso unbrauchbar wie die von M. VON NENCKI⁷ angegebene Veresterung mit Hilfe der sauren Sulfate der Alkalien, wobei meist Zersetzung der Ausgangsstoffe stattfindet. Auch die von G. COHN⁸ in der Reihe der Salole verwendete Umesterungsreaktion, die in vorliegender Arbeit beim 2-Oxy-3-naphthoesäureäthyl- und -phenylester (auch in Gegenwart von Schwefelsäure oder Benzolsulfosäure als Katalysator) versucht wurde, gab keine Austauschprodukte mit höheren Phenolen bzw. mit Naphtholen. Die Einwirkung von Phosgen auf die Natriumsalze der Ausgangskomponenten nach A. ECKENROTH⁹) scheint sich gleichfalls nur in der Salolreihe zu bewähren und ist abgesehen von schlechten Ausbeuten auch insofern unzuverlässig als häufig unerwünschte Nebenreaktionen eintreten. So bildete sich bei Versuchen die 2-Oxy-3-naphthoesäure mit 2-Naphthol zu verestern, der *Kohlensäure-2, 2'-dinaphthylester* (C₁₆H₇O)₂·CO, der durch seinen Schmelzpunkt (176°) erkannt wurde¹⁰. Eine große Unsicherheit des Verfahrens besteht ferner darin, daß zu- meist keine der Bromphenolbildung analoge Reaktion zur Er-

⁵ E. STROHBACH, Ber. dtsch. chem. Ges. **34** (1901) 4143.

⁶ E. GRANDMOUGIN u. H. FREIMANN, J. prakt. Chem. (2) **78** (1908) 397.

⁷ D.R.P. 43.713. (1887), FRIEDLÄNDER, Fortschr. Teerfarb. II, 134.

⁸ J. prakt. Chem. (2) **61** (1900) 549—550.

⁹ Arch. Pharm. (3) **24** (1886) 928.

¹⁰ H. REVERDIN u. F. KAUFMANN, Ber. dtsch. chem. Ges. **28** (1895) 3055.

kennung der Vollständigkeit der Veresterung bei Verwendung anderer Phenole und Naphthole gegeben ist.

Veresterungsversuche mit Thionylchlorid führten, gleichgültig ob sie mit berechneten oder überschüssigen Mengen des Kondensationsmittels durchgeführt wurden, auch bei Hinweglassung jeglichen Verdünnungsmittels nur zur Bildung des betreffenden Säurechlorids, während die zweite Stufe der Reaktion, der Zusammentritt des Säurechlorids mit dem Phenol unter Salzsäureabspaltung kaum erfolgte. Letzteres ließ sich auch dadurch nicht erreichen, daß nach Isolierung des Säurechlorids dieses mit dem Phenol oder Naphthol und Alkali nach SCHOTTEN-BAUMANN behandelt wurde. In gleicher Weise verhielt sich Schwefeloxychlorid¹¹, das nur viel lebhafter reagierte.

Als in allen Fällen anwendbar erwies sich dagegen, das im D.R.P. 38.973¹¹ angegebene und auch von E. STROHBACH⁵ für die Darstellung des 2-Oxy-3-naphthoesäurephenyl- und *p*-kresylesters verwendete Verfahren der Wasserentziehung mittels Phosphoroxychlorid. Man kann hierbei ohne die Bildung irgendwelcher Phosphorsäureester befürchten zu müssen, anstatt von den Natriumverbindungen der Esterkomponenten auch von den freien Säuren und Phenolen oder Naphtholen usw. ausgehen. Zweckmäßig gelangen dabei im Kleinversuche auf 1 Mol Phosphoroxychlorid statt der der Reaktionsgleichung entsprechenden Gemenge aus je 3 Mol Säure und einwertigem Phenol solche von nur je 2 Mol zur Anwendung. Ergibt sich bei solchen Gemischen infolge ausreichender Schmelzpunktsdepression ein unter 110–120° liegender Schmelzpunkt, so bildet sich beim Erwärmen in der Hauptsache der Ester in Form glasiger, meist braungefärbter Massen. Übersteigt jedoch die Temperatur, bei der frühestens ein Durchschmelzen erfolgt, den kritischen Höchstwert von 110–120°, so muß eine Verflüssigung der Masse unterhalb 120° durch Zugabe geeigneter Stoffe erzwungen werden, wozu sich, wie gefunden wurde Toluol oder Xylol am besten eignen. Andernfalls bilden sich, wie auch aus den ausführlichen Untersuchungen von E. STROHBACH⁵ u. a. hervorgeht, direkt oder aus den zunächst entstehenden Arylestern unter Austritt einer zweiten Molekel Wasser Xanthone.

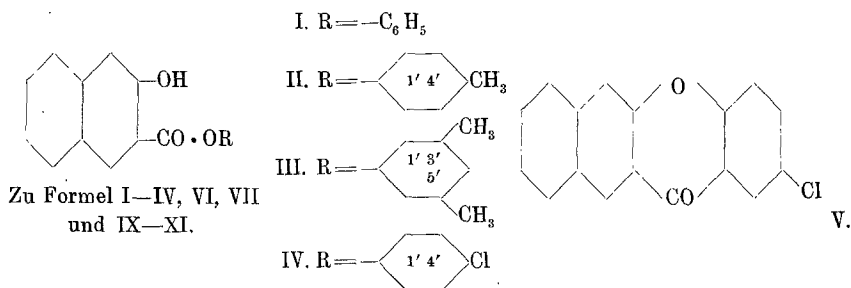
So erfolgte beispielsweise beim Versuche, die 2-Oxy-3-naphthoesäure mit 2-Naphthol zu verestern, beim Erwärmen des Reaktionsgemisches über 130° hinaus als Hauptreaktion die Bildung von

¹¹⁾ M. VON NENCKI, FRIEDLÄNDER Fortschr. Teerfarb. I, 237.

γ -Dinafthoxanthon¹² $\text{C}_{10}\text{H}_6 \begin{matrix} \diagup \text{O} \diagdown \\ \diagdown \text{CO} \diagup \end{matrix} \text{C}_{10}\text{H}_6$, welches durch seinen

Schmelzpunkt und sein Verhalten gegen konzentrierte Schwefelsäure als solches erkannt wurde.

Mittels Phosphoroxychlorid ließen sich nun unter den angegebenen Vorsichtsmaßregeln außer dem schon bekannten⁵ 2-Oxy-3-naphthoesäure-phenylester (I) und 2-Oxy-3-naphthoesäure-4'-methylphenylester (II) noch zahlreiche andere Arylester der 2-Oxy-3-naphthoesäure sowie der 1-Oxy-2-naphthoesäure gewinnen. Als nächsthöherer Ester wurde z. B. der 2-Oxy-3-naphthoesäure-3', 5'-dimethylphenylester (III) und als einfachstes halogenhaltiges Derivat der 2-Oxy-3-naphthoesäure-4'-chlorphenylester (IV) erhalten. Falls bei Bereitung des letzteren die Schmelze jedoch höher erhitzt wurde, trat auch hier Xanthonbildung ein, worauf die Analysenzahlen eines als Nebenprodukt gefaßten Körpers hinweisen ebenso wie der Umstand, daß diese letztere Verbindung in alkoholischer Lösung mit Eisenchlorid nicht die für die 2-Oxy-3-naphthoesäure-arylester charakteristische Farbreaktion zeigt. Es dürfte sich um das Chlorphenonaphthoxanthon von der Formel V handeln.

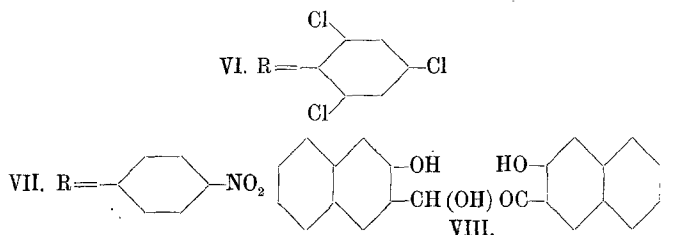


Als höher chloriertes Derivat kann der 2-Oxy-3-naphthoesäure-2', 4', 6'-trichlorphenylester (VI) dienen, der ebenso wie der 2-Oxy-3-naphthoesäure-4'-nitrophenylester (VII) unter Zusatz von Xylol als Verflüssigungsmittel bereitet werden mußte.

Die Darstellung eines Esters aus 2-Oxy-3-naphthoesäure und Pikrinsäure, der als höher nitriertes Produkt von Interesse gewesen wäre, gelang dagegen vorläufig nicht. Während die bisher angeführten Ester in guter Ausbeute entstanden, bildete sich im vorliegenden Falle stets nur eine geringe Menge einer von den Ausgangsstoffen verschiedenartigen Verbindung. Diese ent-

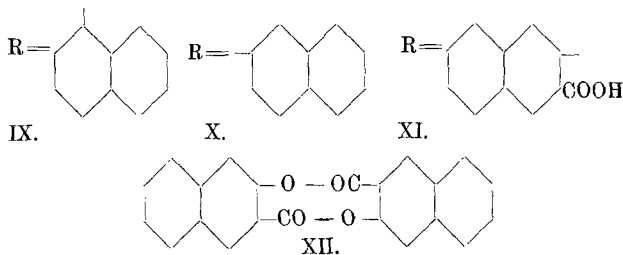
¹² ST. VON KOSTANECKI, Ber. dtsch. chem. Ges. 25 (1892) 1642.

hielt zwar Hydroxyl- aber keine Carboxylgruppen, war gänzlich stickstofffrei und reduzierte Silbernitrat in alkoholischer Lösung sowie FEHLINGSche Lösung. Auf Grund der durch Analyse gefundenen einfachsten Summenformel von $C_{11}H_8O_2$ und des beschriebenen chemischen Verhaltens, welches an dasjenige des Benzoin erinnert, muß der Verbindung vorläufig die Formel VIII zugeschrieben werden. Der hohe Schmelzpunkt ($243-244^\circ$) und die braunorange Farbe sowie schließlich das Kupplungsvermögen der vorliegenden Verbindung schließen allenfalls das Vorliegen von 2-Oxy-3-naphthaldehyd oder von Naphthoesäure (beide $C_{11}H_8O_2$; beide farblos und niedrig schmelzend) aus. Es konnte vorläufig noch kein weiteres Derivat der Verbindung VIII gewonnen werden.



Mit Rücksicht auf diese abweichenden Ergebnisse schien es lohnend, das Verhalten der Salicylsäure gegenüber Pikrinsäure unter gleichen Bedingungen zu prüfen, wobei jedoch gleichfalls anstatt des erwarteten Salicylsäuretrinitrophenylesters eine andere Verbindung entstand. Auf Grund ihrer Analyse sowie des Schmelzpunktes 262° wurde sie als *Tetrasalicylid* ($C_7H_4O_2$)₄ erkannt¹³.

Durchaus normal verlief nach dem Veresterungsverfahren mit Phosphoroxychlorid die Darstellung des 2-Oxy-3-naphthoesäure-1'-naphthylesters (IX) sowie in Gegenwart von Xylol diejenige des 2-Oxy-3-naphthoesäure-2'-naphthylesters (X). Die bei höherem Erhitzen von 2-Oxy-3-naphthoesäure und 2-Naphthol in Gegenwart von Phosphoroxychlorid eintretende Bildung von γ -Dinaphthoxanthon ist bereits erwähnt worden.



¹³ R. ANSCHÜTZ, Ber. dtsch. chem. Ges. 25 (1892) 3508.

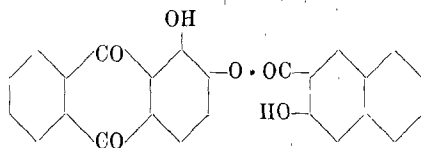
Für den 2-Oxy-3-naphthoesäure-3'-carboxy-2'-naphthylester (XI) haben bereits E. FISCHER und K. HOESCH¹⁴ eine Darstellungsweise ausgehend von 2-Oxy-3-naphthoesäure und Carbomethoxy-2-naphthoylchlorid angegeben und finden den Schmelzpunkt dieses Esters, der mit Eisenchlorid in Alkohol nur eine schwache Grünfärbung gibt, bei 245°. Die Darstellung dieser Verbindung aus 2-Oxy-3-naphthoesäure allein in Gegenwart von Phosphoroxychlorid und Xylol lieferte wechselnde Ergebnisse, indem sich dabei unter Austritt einer zweiten Molekel Wasser leicht eine dem erwähnten Salicylid analoge Verbindung von der Formel XII bildete. Diese gibt mit Eisenchlorid keine Farbreaktion, kuppelt aber mit diazotierten Basen. Ihre Bildung konnte durch Zugabe von Hexylalkohol weitgehend zu Gunsten derjenigen des Esters XI zurückgedrängt werden. Zu dieser Erkenntnis führten Versuche zur Darstellung des für andere Zwecke benötigten Esters aus 2-Oxy-3-naphthoesäure und Hexylalkohol, der seinerseits bei dieser Reaktion nicht gefaßt werden konnte. Es ist klar, daß die Verbindung XII eine Zwischenstufe beim Übergange der 2-Oxy-3-naphthoesäure in das erst oberhalb 130° sich bildende γ -Dinaphthoxanthon darstellt.

Unter den Oxyverbindungen anderer Ringsysteme schienen für vorliegende Arbeit noch das *p*-Diphenol und das Alizarin von Interesse, die als zweiwertige Phenole zwei Reihen von Estern mit Oxy-naphthoesäuren erwarten ließen.

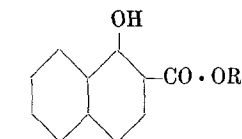
Das *p*-Diphenol gab jedoch bei der Behandlung mit 2-Oxy-3-naphthoesäure und Phosphoroxychlorid in Xylolsuspension stets nur den *Bis*-(2-Oxy-3-naphthoesäure)-4',4''-biphenylester (XIII), wie die Molekulargewichtsbestimmung nach Rast zeigte.

Mit Alizarin hingegen reagierte offenbar infolge der Orthostellung der beiden Hydroxylgruppen die 2-Oxy-3-naphthoesäure stets nur einmal unter Bildung des 2-Oxy-3-naphthoesäure-1'-oxy-2'-anthrachinonylesters (XIV), der nahezu alle Reaktionen des unsubstituierten Alizarins aufweist. Da die aus diesem Ester mit diazotierten Basen entstehenden Azofarbstoffe mit Metalloxyden Lacke zu bilden vermögen, ist anzunehmen, daß die Esterbildung an der im Alizarinreste in Stellung 2 befindlichen Hydroxylgruppe eingetreten ist. Die andere, in 1 befindliche Hydroxylgruppe ließ sich bisher nicht verestern.

¹⁴ Liebigs Ann. Chem. 391 (1912) 356.



Bezüglich der Darstellung von Arylestern der isomeren 1-Oxy-2-naphthoesäure gelten die gleichen Vorsichtsmaßregeln, wie oben bei der 2-Oxy-3-naphthoesäure angegeben wurde, also Anwendung von Temperaturen unterhalb 120°, nötigenfalls Zugabe von Xylol usw. Auch in dieser Reihe entstanden die Aryl-ester in durchwegs guter Ausbeute und zeigen sie neben guter Kristallisierbarkeit die gleichen Eigenschaften wie die früher besprochenen, einschließlich der recht erheblichen Beständigkeit gegen wässrige Alkalien, die eine bequeme Abtrennung der Rohprodukte von diesen eventuell anhaftenden Ausgangsstoffen ermöglicht. Von den erhaltenen Verbindungen dieser Esterreihe seien genannt: Der 1-Oxy-2-naphthoesäure-3', 5'-dimethylphenylester (XV), der 1-Oxy-2-naphthoesäure-4'-chlorphenylester (XVI), der in Gegenwart von Xylol dargestellt werden kann, ebenso wie der 1-Oxy-2-naphthoesäure-2', 4', 6'-trichlorphenylester (XVII) und schließlich der 1-Oxy-2-naphthoesäure-4'-nithrophenylester (XVIII).



Zu Formel XV—XVIII.

XV. R wie in Formel III.	
XVI. R " " "	IV.
XVII. R " " "	VI.
XVIII. R " " "	VII.

Unter den angeführten Oxynaphthoesäurearylestern, deren Zahl sich noch beliebig vergrößern ließe, befinden sich nicht nur Verbindungen, die sich von verschiedenartigen Ringsystemen ableiten, sondern auch solche, die sich durch Stellungsisomerie entweder der Säure- oder des Arylrestes oder schließlich durch eine der Natur oder der Zahl nach verschiedene Substitution im Arylreste unterscheiden. Die getroffene Auswahl gestattet es hinreichend, orientierende Vergleiche über die Einflüsse der genannten Verschiedenheiten auf die Farbe der aus diesen Estern gewinnbaren Azofarbstoffe anzustellen.

Bei der Kupplung der Oxynaphthoesäurearylester mit diazotierten Basen tritt in jeden Oxynaphthoesäurerest 1 Azogruppe ein. Enthält auch der Arylrest kupplungsfähige Stellen, so kann hier weiters Substitution durch Azoreste erfolgen, wie dies auch tatsächlich beobachtet wurde. Schließlich ergeben sich außer im letztgenannten Falle sowie bei der Vereinigung diazotierter Basen mit solchen Estern, die sich von mehrwertigen Phenolen (z. B. *p*-Diphenol) ableiten, Farbstoffe mit mehr als 1 Azogruppe auch bei der Kupplung der einfachen Ester mit diazotierten Diaminen, wodurch weitere Unterschiede im Verhalten der herstellbaren Farbstoffe gegeben sind.

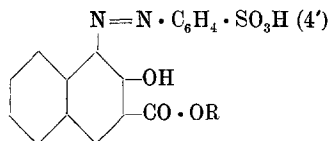
Zur Gewinnung von wasserlöslichen Farbstoffen wurden diazotierte Sulfanilsäure und 1-Naphthylamin-4-sulfosäure herangezogen, wobei die von der 2-Oxy-3-naphthoesäure sich ableitende Esterreihe ebenso wie die Säure selbst Rottöne, die 1-Oxy-2-naphthoesäure und ihre Arylester dagegen Gelb- und Orangetöne lieferten.

Die in allen Fällen erforderliche Kupplung in stark alkalischer Lösung begegnete zufolge der (praktischen) Unlöslichkeit der Oxynaphthoesäurearylester in wässrigen Alkalien, gegen die sie ganz allgemein auch in der Hitze sehr beständig sind, anfänglichen Schwierigkeiten. Es konnte jedoch gefunden werden, daß sich in Lösungen der nur schwach gelblich oder bräunlich gefärbten Arylester in Aceton auf Zusatz von Lauge unter Farbumschlag in ein lebhaftes Gelb die Alkalisalze bildeten und daß sich diese Lösungen mit Wasser weitgehend verdünnen ließen, ohne eine Fällung zu erfahren. Es war dabei möglich, einen genügenden, für eine vollständige Kupplung unerläßlichen Überschuß an wässrigem Alkalihydroxyd zuzusetzen.

Zur Vervollständigung der Kupplung war es in der Regel notwendig, auch einen Überschuß an diazotierter Base anzuwenden, mitunter das Zwei- bis Dreifache der berechneten Menge, ohne daß dieser in Reaktion trat. Bei der Vereinigung der alkalischen Esterlösung mit derjenigen der diazotierten Base, die bei der Reindarstellung solcher Farbstoffe stets unter bestimmten Vorsichtsmaßregeln zu geschehen hatte, bildeten sich bei den vorliegenden Produkten zunächst die rot bis violettrot gefärbten, vielfach klar löslichen Farbsalze, aus deren Lösung sich beim starken Ansäuern unter Farbumschlag nach Orange oder Rot die wasserlöslichen Farbstoffe oft fast quantitativ abschieden.

Eine Reindarstellung solcher wasserlöslicher Farbstoffe ge-

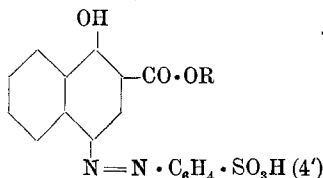
lang trotz gewisser Schwierigkeiten in mehreren Fällen; so konnten der 4'-Sulfobenzol-1', 1-azo-2-oxy-3-naphthoesäure-phenylester (XIX), ferner die gleichfalls orangeroten Azofarbstoffe 4'-Sulfobenzol-1', 1-azo-2-oxy-3-naphthoesäure-4"-methylphenylester (XX), 4'-Sulfobenzol-1', 1'-azo-2-oxy-3-naphthoesäure-3", 5"-dimethyl-phenylester (XXI), 4'-Sulfobenzol-1', 1-azo-2-oxy-3-naphthoesäure-4"-chlorphenylester (XXII) und der rote 4'-Sulfobenzol-1', 1-azo-2-oxy-3-naphthoesäure-2", 4", 6"-trichlorphenylester (XXIII) der Analyse unterworfen und dabei als den angegebenen Formeln entsprechend erkannt werden. In technischer Reinheit wurden ferner noch die Sulfanilsäurekupplungsprodukte 4'-Sulfobenzol-1', 1-azo-2-oxy-3-naphthoesäure-4"-nitrophenylester (XXIV), — 1"-naphthylester (XXV), — 2"-naphthylester (XXVI) und — 1"-oxy-2"-anthrachinonylester (XXVII) sowie schließlich zu Vergleichszwecken diejenigen mit 2-Oxy-3-naphthoesäure und gewöhnlichem 2-Naphthol (Naphtholorange oder Säureorange A) hergestellt.



Zu Formel XIX—XXVII.

XIX. R wie in Formel I.	
XX. R " " " II.	
XXI. R " " " III.	
XXII. R " " " IV.	
XXIII. R " " " VI. usw.	

Aus den entsprechenden 1-Oxy-2-naphthoesäurearylestern ließen sich mit diazotierter Sulfanilsäure der 4'-Sulfobenzol-1', 4-azo-1-oxy-2-naphthoesäure-3", 5"-dimethylphenylester (XXVIII), der 4'-Sulfobenzol-1', 4-azo-1-oxy-2-naphthoesäure-4"-chlorphenylester (XXIX) und der 4'-Sulfobenzol-1', 4-azo-1-oxy-2-naphthoesäure-2", 4", 6"-trichlorphenylester (XXX) reindarstellen, da sie unzersetzt umkristallisiert werden konnten, was beim 4'-Sulfobenzol-1', 4-azo-1-oxy-2-naphthoesäure-4"-nitrophenylester (XXXI) wieder nicht möglich war. Auch die 1-Oxy-2-naphthoesäure selbst wurde mit Diazosulfanilsäure gekuppelt.



Zu Formel XXVIII—XXXI

XXVIII: R wie in Formel III.	
XXIX: R " " " IV.	
XXX: R " " " VI.	
XXXI: R " " " VII.	

Da bekanntlich die Verwendung von diazotierter 1-Naphthylamin-4-sulfosäure an Stelle der Sulfanilsäure zu tieferen Farb-

tönen führt, wurde, ohne auf eine Reindarstellung und quantitative Untersuchung der resultierenden Farbstoffe Wert zu legen, eine Reihe der zur Verfügung stehenden Ester auch mit dieser gekuppelt. Bezüglich der hierbei aus den 2-Oxy-3-naphthoesäurearylestern I, II, III, IV, VI, VII, IX, X und XIII erhaltenen Farbstoffe XXXII, XXXIII, XXXIV, XXXV, XXXVI, XXXVII, XXXVIII, XXXIX bzw. XL gilt ebenso wie für die aus den 1-Oxy-2-naphthoesäurearylestern XV, XVI, XVII und XVIII gewonnenen Azofarbstoffe XLI, XLII, XLIII bzw. XLIV im Wesentlichen das bei den Sulfanilsäure-Kupplungsprodukten Ausgeführte.

Alle bisher genannten Azoverbindungen sind saure oder beizenziehende Wollfarbstoffe und konnten ihre Farbeigenschaften am besten an ihren Ausfärbungen auf Schafwolle studiert werden. Während die 2-Oxy-3-naphthoesäurearylester mit Diazo-Sulfanilsäure gekuppelt schon Rottöne geben, die bei den entsprechenden Naphthionsäure-Kupplungsprodukten vielfach in Bordorot übergehen, liefern die 1-Oxy-2-naphthoesäurederivate auch in letzterem Falle nur orange Töne.

Vergleicht man die Sulfanilsäure-Kupplungsprodukte der 2-Oxy-3-naphthoesäurearylester mit dem der 2-Oxy-3-naphthoesäure, so ist zu erkennen, daß die Veresterung der Carboxylgruppe zu einer Farbaufhellung führt. Die Farbvertiefung, die beim Eintritt der Carboxylgruppe in das gewöhnliche, orangerot färbende Naphtholorange erzielt wird, wird also bei nachfolgender Veresterung der Carboxylgruppe durch den Phenylrest (XIX) fast völlig rückgängig gemacht. Der Hinzutritt von Methylgruppen an den Phenylrest ändert zumindest in den untersuchten Fällen (XX, XXI) daran nichts, der Eintritt einer Nitrogruppe (XXIV) oder eines Chloratoms (XXII) vertieft die Farbe um ein Geringes, erst der Eintritt von 3 Chloratomen (XXIII) in den Phenylrest nähert den Farbton wieder dem leuchtenden Rot der 4'-Sulfobenzol-1', 1-azo-2-oxy-3-naphthoesäure. Von den übrigen Arylresten wirkt der 1-Naphtholrest (XXV) farbvertiefend, führt aber zu Brauntönen, während der 2-Naphtholrest unter Farbaufhellung ein gelbstichiges Rot (XXVI) ergibt. Der Alizarinrest (XXVII) allerdings gibt eine weitgehende Farbvertiefung und wird das erhaltene dunkle Rotbraun durch Nachchromieren auf der Faser noch bis zu einem Bordorot vertieft.

Ganz ähnlich liegen die Verhältnisse in der Reihe der Arylester der 1-Oxy-2-naphthoesäure. Während die freie Säure mit diazotierter Sulfanilsäure ein Orange liefert, bewirkt ihre Ver-

esterung mit Phenol Farbaufhellung zu einem schwach rötlichen Gelb, das auch durch den Eintritt zweier Methylgruppen (XXVIII) oder 1 Chloratoms (XXIX) nicht geändert wird. Drei Chloratome im Phenylrest (XXX) wirken auch hier farbvertiefend unter Entstehung einer gelbbraunen Tönung. Durch Nachchromieren der Wollfärbungen erhält man bei den Farbstoffen XXVIII, XXIX und XXX, die übrigens auf Seide nur in hellgelben Tönen ausziehen, durchwegs gelbbraune bis orangebraune Nuancen.

Tritt bei der Kupplung an Stelle des Sulfanilsäurerestes der Naphthionsäurerest, so ergeben in der Reihe der 2-Oxy-3-naphthoesäurearylester viele Arylreste, die früher farbaufhellend gewirkt hatten, die dunkleren Töne (Bordorot aus dem Phenylester, 4-Methylphenylester, 4-Chlorphenylester, 2-, 4-, 6-Trichlorphenylester und 4-Nitrophenylester; Farbstoffe XXXII, XXXIII, XXXV, XXXVI und XXXVII). Umgekehrt führt die Veresterung durch 1-Naphthol hier nur zu einem hellen Braun (XXXVIII). Die Reihe der 1-Oxy-2-naphthoesäurearylester liefert mit diazotierter Naphthionsäure lebhaft orange und gelbbraunfärbende Wollfarbstoffe (XLI—XLIV). Bezüglich hier nicht näher hervorgehobener Farbstoffe vgl. die Tabelle 2 im Versuchsteil.

In färbereichemischer Hinsicht kommt den sauren Farbstoffen XIX bis XLIV ganz allgemein eine recht erhebliche Affinität zur Wollfaser zu, sodaß sie zweckmäßig in Gegenwart von wenig Essigsäure ausgefärbt werden. Auch ist ihre beträchtliche Lichtechtheit hervorzuheben, die allerdings z. B. in der Reihe der Sulfanilsäure-Azofarbstoffe aus 2-Oxy-3-naphthoesäurearyleestern der ganz hervorragenden Lichtechtheit des Farbstoffes aus unveresterter 2-Oxy-3-naphthoesäure etwas nachsteht, welche letztere nur vom Farbstoff XXIII annähernd erreicht wird. Dieses Verhalten der Farbstoffe zeigt übrigens, daß der Angriff der wirksamen Lichtstrahlen nicht etwa in Form einer Spaltung des Esters vor sich geht, sondern daß er sich auf das Farbstoffmolekül als Ganzes richtet. Der den Alizarinrest enthaltende Farbstoff XXVII erwies sich, chromiert oder nicht chromiert, in dieser Reihe wider Erwarten als am wenigsten lichtecht.

Bei der Darstellung wasserunlöslicher Azofarbstoffe aus Oxynaphthoesäurearyleestern mit diazotiertem *p*-Nitranilin, -Benzidin und -Dianisidin, die stets in Gegenwart eines großen Überschusses sowohl an Alkalihydroxyd als auch an diazotierter Base erfolgen mußte, schieden sich zumeist schon die Farbsalze zum Großteile ab, beim darauffolgenden Ansäuern trat unter Farb-

umschlag vollkommene Abscheidung der eigentlichen Farbstoffe ein. Die Gewinnung analysenreiner Substanzen bot hier größere Schwierigkeiten als bei den wasserlöslichen Farbstoffen, da vielfach Zersetzungsprodukte der im Überschuß angewandten diazotierten Basen adsorbiert oder mechanisch eingeschlossen wurden, ohne sich durch nachträgliches Umkristallisieren ganz entfernen zu lassen. Die erwähnte Gegenwart eines großen Alkaliüberschusses sollte hauptsächlich eine Ausfällung noch ungekuppelten Esters an der Eintropfstelle der sauren Diazolösung verhindern, wodurch sich Verunreinigungen der Endprodukte wenigstens in dieser Richtung sicher vermeiden ließen. Beim Umkristallisieren aus den hiefür in Betracht kommenden Lösungsmitteln, schienen aber auch die Farbstoffe selbst häufig Veränderungen unter teilweiser Zersetzung zu erfahren. Jedenfalls war bei Einhaltung der im Versuchsteil angegebenen Arbeitsweisen die Bereitung von ziemlich reinen, für eine technische Untersuchung durchaus geeigneten Produkten möglich.

Mit Diazo-*p*-nitranilin ergaben die 2-Oxy-3-naphthoesäure-arylester I, II, IV, VI, VII, IX, X, XI, XIII und XIV die entsprechenden Farbstoffe XLV, XLVI, XLVII, XLVIII, XLIX, L, LI, LII, LIII und LIV. Gelegentlich ihrer Herstellung in Substanz konnte festgestellt werden, daß im Falle der Ester VI und VII das Vierfache und beim 1-Naphthylester (IX) zumindest das Dreifache der berechneten Menge Diazolösung anzuwenden war, um gewichtsmäßig der Theorie entsprechende Farbstoffausbeuten zu erzielen. Beim 2-Naphthylester (X) bildete sich auf Zugabe der berechneten Menge Diazo-*p*-nitranilin fast überhaupt kein Farbstoff und schied sich beim Ansäuern nur durch Farbstoffspuren angefärbter Ester ab. In Gegenwart eines Überschusses dagegen entstand ein lebhaft rot gefärbter Körper (LI), der aus Eisessig mehrfach gereinigt bei 251—252° schmolz und dessen Analyse den Eintritt eines zweiten Azorestes anzeigte. Bekanntlich vermag 2-Naphthol unter Umständen auch bei veresterter Hydroxylgruppe Azoverbindungen zu liefern. Es kann aber auch Spaltung des Esters bei der Kupplung oder beim darauffolgenden Behandeln mit Eisessig unter Bildung zweier Monoazofarbstoffe aus den Esterkomponenten eingetreten und Eisrot beim Reinigungsprozeß angereichert worden sein, womit der erhaltene Stickstoffwert und der Schmelzpunkt vollkommen in Einklang stünden. Ein Mischschmelzpunkt mit reinem Eisrot ließ jedoch keinen sicheren Schluß zu, auch unterscheiden sich die auf Baumwolle

erhaltenen Ausfärbungen des Farbstoffes LI und gewöhnlichen Eisrots. Diesbezügliche genauere Untersuchungen sollen noch durchgeführt werden.

Die Farbstoffe XLV bis LIV konnten alle nach Art der Eisfarbstoffe aus ihren Komponenten auf Baumwollgewebe erzeugt werden und wiesen dabei Farbtöne auf, die denen der Sulfanilsäure-Kupplungsprodukte der gleichen Ester parallel laufend, nur jeweils etwas tiefer, aber weitaus nicht so leuchtend waren.

Diese Baumwollfärbungen waren zwar recht gut licht-, wasser- und säureecht, entsprachen aber nicht durch ihre geringe Alkaliechtheit. Dagegen zeigten die betreffenden, in Substanz bereiteten Farbstoffe die Eigenschaft, nicht nur Paraffin, Paraffinöl, Öle und Lacklösungsmittel verschiedentlich anzufärben, sondern aus einer Suspension in wässriger Seifenlösung auch Acetatseide ziemlich kräftig anzufärben. Die dabei erhaltenen Färbungen zeigen orangerosa, orange und orangebraune Töne, sind also gänzlich verschieden von den auf Baumwolle beobachteten Rottönen und erwiesen sich als gut waschecht. Baumwolle oder Viskoseseide wird unter gleichen Bedingungen nicht oder nur in ganz zarten, jedenfalls röteren Tönungen angefärbt, wodurch sich die genannten Farbstoffe auch recht gut zur Erkennung von Acetatseide in Mischgeweben verwerten lassen.

Die Tiefe der Anfärbung von Acetatseide hängt außer von der Substantivität im vorliegenden Falle wesentlich vom Verteilungsgrad bzw. der Dispergierbarkeit des Farbstoffes in der Seifenlösung ab. Die ungekuppelten Ester ziehen aus einem Seifenbade in weit größeren Mengen auf Acetatseide aus und können auf dieser mit diazotierten Basen zu viel tieferen Tönen entwickelt werden als mit den fertigen Farbstoffen im Seifenbade zu erzielen sind.

Von den 1-Oxy-2-naphthoesäurearylestern verhielten sich die Verbindungen XV, XVI, XVII und XVIII gegen Diazo-*p*-nitroanilin analog den früher besprochenen, indem die daraus entstehenden Farbstoffe LX, LVI, LVII bzw. LVIII, die Gelbtöne zeigen, gleichfalls infolge ihrer Empfindlichkeit beim Umkristallisieren nur in technischer Reinheit sich bereiten ließen.

Schließlich wurden noch die Ester I, II, III, IV, VI, VII, IX, X, XIII, XV, XVI, XVII und XVIII zwecks Gewinnung symmetrisch gebauter Disazofarbstoffe mit diazotiertem Benzinidin zu den Verbindungen LIX bis LXXI (vgl. Tabelle 4 im Ver-

suchsteil) und mit diazotiertem Dianisidin zu den Farbstoffen LXXII bis LXXXIV (vgl. Tabelle 5 im Versuchsteil) vereinigt. Auch bei sehr feiner Verteilung in einem Seifenbade wurden diese Farbstoffe mit wenigen Ausnahmen von Acetatseide nur in geringem Maße aufgenommen, wobei die Benzidin-Kupplungsprodukte der 2-Oxy-3-naphthoesäurearylester zarte orangerosa bis lilarosa und die entsprechenden Dianisidinfarbstoffe rotviolette Töne zeigten, während die 1-Oxy-2-naphthoesäurearylester in allen Fällen blasse mattgelbe Nuancen lieferten. Lediglich der Farbstoff LXXI (aus 1-Oxy-2-naphthoesäure-4'-nitrophenylester und diazotiertem Benzidin) färbte die Acetatseide in einem leuchtenden satten Gelb an.

Unter den Dianisidinfarbstoffen aus 2-Oxy-3-naphthoesäurearylestern färbten nur die Farbstoffe LXXVI (aus 2,4,6-Trichlorphenylester VI), LXXVII (aus 4-Nitrophenylester VII), LXXIX (aus 2-Naphthylester X) und LXXX (aus *p*-Diphenolester XIII) etwas kräftiger an, während z. B. der Farbstoff LXXVIII (aus 1-Naphthylester IX) die Acetatseide ungefärbt ließ. Bereitet man eine Ausfärbung des letzteren jedoch in der schon beschriebenen Art durch Behandeln der Acetatseide im Seifenbade mit dem Ester IX und darauffolgendes Eintauchen in eine Lösung von diazotiertem Dianisidin, so resultiert eine schwarzviolette, satte Färbung von eigentümlichem, fast metallischem Glanz.

Zum Unterschiede von den mit Diazo-*p*-nitranilin erhaltenen Monoazofarbstoffen vermochten die symmetrisch gebauten Benzidin- und Dianisidinfarbstoffe, soweit sie in Seifenlösung nur etwas löslich waren, auch Viscoseseide etwas anzufärben. So ergaben die Farbstoffe LXXVI und LXXVII, die Acetatseide rotviolett angefärbt hatten, unter gleichen Bedingungen auf Viscoseseide gleichstarke, aber blauviolette Töne. Da auf Grund dieser Beobachtung ein Anfärben von Baumwollgewebe mit den Farbstoffen LIX bis LXXXIV erfolgversprechend schien, wurden damit Ausfärbungen nach Art der Eisfarbstoffe hergestellt. Die 2-Oxy-3-naphthoesäurearylester lieferten dabei mit diazotiertem Benzidin satte, meist korinthfarbene, mit diazotiertem Dianisidin grauviolette bis trübblaue Färbungen, die 1-Oxy-2-naphthoesäurearylester gelbbraune, olivbraune und dunkelbraune Töne, doch fielen alle Färbungen offenbar infolge der Mitverwendung von Aceton bei der Grundierung der Baumwolle mit den Estern unegal und stark abreibend aus.

Jedenfalls zeigt das Verhalten der beschriebenen Verbin-

dungen gegenüber den einzelnen Faserarten, daß die Kupplungsprodukte der Oxynaphthoesäure-arylester mit diazotierten Basen, welche eine Sulfogruppe enthalten, wertvolle saure Wollfarbstoffe darstellen, daß ferner die Kupplung dieser Ester mit diazotierten Basen wie *p*-Nitranilin zu unsymmetrisch gebauten Azofarbstoffen führt, denen eine Substantivität zu Acetatseide zukommt, wenn gleich in geringerem Maße als den Estern selbst und endlich, daß die Kupplung mit diazotierten symmetrischen Diaminen Farbstoffe ergibt, denen diese Affinität zur Acetylcellulose nur mehr vereinzelt und in geringem Maße zukommt, wofür sie die für solche symmetrische Azofarbstoffe charakteristische Substantivität zur unsubstituierten Cellulose besitzen. Zur Acetatseide-Anfärbung sind sie gleichwohl, wenn auch nicht direkt, verwendbar. Schließlich zeigen die wasserunlöslichen Farbstoffe die Fähigkeit, Paraffine, Öle, Lacke u. dgl. verschiedentlich anzufärben.

Experimenteller Teil.

(Teilweise mitbearbeitet von HELENE KRAUS und RUDOLF MELAN.)

A. Darstellung der Oxynaphthoesäurearylester.

Auf die Versuche mit anderen Kondensationsmitteln als Phosphoroxychlorid, die teils negativ verliefen, teils zu anderen Verbindungen als den Arylestern führten, soll hier nicht näher eingegangen werden.

1. 2-Oxy-3-naphthoesäurephenylester (I).⁵

Ein Gemisch aus molaren Mengen 2-Oxy-3-naphthoesäure und Phenol wird durchgeschmolzen und in die etwas abgekühlte Masse, die $\frac{1}{2}$ -molare Menge Phosphoroxychlorid eingebracht. Nach vorsichtigem Erwärmen auf 120° bis zum Aufhören der Salzsäureentwicklung zieht man das erkaltete, braungefärbte Reaktionsprodukt zur Entfernung löslicher Verunreinigungen mit Sodalösung aus und kristallisiert nach dem Trocknen aus Benzol um.

2. 2-Oxy-3-naphthoesäure-4'-methylphenylester (II).⁵

Wird analog bereitet wie I und schließlich aus Benzol und etwas Alkohol umkristallisiert.

3. 2-Oxy-3-naphthoesäure-3', 5'-dimethylphenylester (III).

47 g 2-Oxy-3-naphthoesäure und 3 g 1, 3, 5-Xylenol werden mit 19 g Phosphoroxychlorid auf nur 110° erhitzt, da sich sonst ein zähes Reaktionsprodukt bildet, woraus sich der Ester nur schwierig isolieren läßt. Der in Aceton, Eisessig oder Alkohol lösliche Ester entsteht in guter Ausbeute, schmilzt bei 106–107° und enthält nach dem Umkristallisieren aus verdünntem Alkohol etwa $\frac{1}{2}$ Mol Kristallalkohol, den er erst in der Hitze restlos abgibt. 0'0874 g Substanz verloren beispielsweise bei 100° 0'0052 g an Gewicht. Die von Alkohol befreite Verbindung gab bei der Analyse der Formel $C_{19}H_{16}O_3$ entsprechende Werte.

3'714 mg Sbst.: 10'649 mg CO_2 , 1'908 mg H_2O .

$C_{19}H_{16}O_3$. Ber.: C 78'05, H 5'52.

Gef.: „ 78'20, „ 5'75.

4. 2-Oxy-3-naphthoesäure-4'-chlorphenylester (IV).

Das im gleichen molaren Verhältnis wie früher bereitete Reaktionsgemisch wurde eineinhalb Stunden bzw. bis zur Beendigung der Salzsäureentwicklung auf höchstens 120° erhitzt. Nach der Vorreinigung mit Soda und mehrfachem Umkristallisieren aus Benzol unter Zusatz von etwas Alkohol schmolz die so erhaltene Substanz bei 109—110°. Sie löste sich ziemlich schwer in Benzol, Xylol und Alkohol, leichter in Eisessig und Aceton und bleibt nach dem Verdunsten einer acetonischen Lösung kristallinisch zurück. In alkoholischer Lösung entstand auf Zugabe von Eisenchloridlösung eine Grünfärbung. Die Analyse ergab das Vorliegen der Verbindung IV von der Zusammensetzung $C_{17}H_{11}O_3Cl$

3'666 mg Sbst.: 9'140 mg CO_2 , 1'357 mg H_2O . — 4'801 mg Sbst.: 2'306 mg AgCl.

$C_{17}H_{11}O_3Cl$. Ber.: C 68'33, H 3'72, Cl 11'88.

Gef.: „ 68'00, „ 4'14, „ 11'88.

Wurde das nämliche Reaktionsgemisch höher, und zwar auf 130—140° erhitzt, so bildeten sich zunehmende Mengen eines schon beim Erwärmen auf 120° fallweise zu beobachtenden Nebenproduktes. Dieses lag schließlich bei genügender Dauer des Erhitzens als Hauptprodukt vor, schmolz nach dem Umkristallisieren aus Benzol-Alkohol bei 237° und gab mit Eisenchlorid keine Farb-reaktion. Gleichwie die Verbindung IV enthielt es Chlor und konnte auf Grund seines chemischen Verhaltens und der Analysenergebnisse als das *Chlorphenonaphthoxanthon* (V) von der Summenformel $C_{17}H_9O_3Cl$ erkannt werden.

4'539 mg Sbst.: 12'298 mg CO_2 , 1'530 mg H_2O .

$C_{17}H_9O_3Cl$. Ber.: C 72'72, H 3'23.

Gef.: „ 73'89, „ 3'77.

5. 2-Oxy-3-naphthoesäure-2', 4', 6'-trichlorphenylester (VI).

Da ein Gemisch aus 9'4 g 2-Oxy-3-naphthoesäure und 9'9 g 1, 2, 4, 6-Trichlorphenol erst bei Temperaturen über 125° schmolz (Vorversuch), wurde dem pulverigem Gemisch vor dem Eintragen von 3'8 g Phosphoroxychlorid und zwei-stündigem Erhitzen damit auf 120—125° soviel Xylol zugefügt, bis eben ein homogener Brei entstand. Nach üblicher Aufarbeitung lag der Ester in einer Ausbeute von 13 g (18'3 g theoretische Ausbeute) vor und schmolz aus Benzol-Alkohol gereinigt bei 173°. Aus Benzol kristallisierte er in hellgelben filzigen Nadeln und konnte außerdem aus Eisessig gereinigt werden. Die erhaltenen Analysenzahlen entsprachen der Formel $C_{17}H_9O_3Cl_3$.

4'395 mg Sbst.: 8'884 mg CO_2 , 1'020 mg H_2O . — 3'468 mg Sbst.: 4'086 mg AgCl.

$C_{17}H_9O_3Cl_3$. Ber.: C 55'52, H 2'47, Cl 28'95.

Gef.: „ 55'13, „ 2'60, „ 29'15.

6. 2-Oxy-3-naphthoesäure-4'-nitrophenylester (VII).

Diese Verbindung konnte aus 9'4 g 2-Oxy-3-naphthoesäure, 7 g p-Nitrophenol und 3'8 g Phosphoroxychlorid in Gegenwart von Xylol genau wie die vorherige bereitet werden. Nach der Behandlung des Rohproduktes mit Soda ließ sich der Ester mit siedendem Alkohol ausziehen, aus dem er sich amorph ausschied. Er konnte dann noch feucht aus Benzol umkristallisiert werden. Sein Schmelzpunkt lag bei 166°. Am leichtesten löste sich diese Verbindung in Aceton oder Alkohol und gab in letzterem auf Zusatz von Eisenchloridlösung Grünfärbung. Die Analyse ergab folgende Werte:

3'687 mg Subst.: 9'003 mg CO₂, 1'248 mg H₂O.

C₁₇H₁₁O₅N. Ber.: C 66'00, H 3'59.

Gef.: „ 66'60, „ 3'79.

7. Versuch einer Veresterung der 3-Oxy-2-naphthoesäure mit Pikrinsäure.

Nach der Behandlung eines molekularen Gemenges der Komponenten mit der berechneten Menge Phosphoroxychlorid konnte mit Sodalösung außer unveränderter 2-Oxy-3-naphthoesäure dem Rohprodukt eine Verbindung a) teilweise entzogen werden, die unter Schwärzung und Blasenbildung bei 261° schmolz. Bei der Verbrennung verpuffte sie und hinterließ Asche. Es lag Natriumpikrat vor. Die im Rohprodukt verbliebenen Mengen a) ließen sich von einer weiteren darin in geringerer Menge vorhandenen Verbindung, b) durch fraktionierte Kristallisation mit Alkohol oder nach Zersetzung von a) durch Salzsäure und darauffolgendes wiederholtes Auskochen des Gemisches (a+b) mit Wasser entfernen, worin b) unlöslich war.

Das Produkt b) war ferner in Alkohol schwerlöslich und schied sich, daraus mehrmals gereinigt, in bei 243° schmelzenden, braunroten prismatischen Nadelkristallen ab. Eisenchlorid rief in der alkoholischen Lösung von b) Grünfärbung hervor (Vorhandensein von Hydroxylgruppen). In Sodalösung war die Verbindung, die keinen Stickstoff enthielt, unlöslich (keine Carboxylgruppe). Sie reduzierte alkoholische Silbernitratlösung schwach, FEHLINGSche Lösung energischer, ähnlich wie Benzoin. Auf Grund dieser chemischen Eigenschaften und der erhaltenen Analysenergebnisse kann das Vorliegen einer Verbindung (VIII) von der Formel C₂₂H₁₆O₄ angenommen werden.

2'404 mg Subst.: 6'786 mg CO₂, 1'018 mg H₂O.

C₂₂H₁₆O₄. Ber.: C 76'72, H 4'69.

Gef.: „ 76'99, „ 4'74.

Bei Versuchen, Hydroxylgruppen in der Verbindung VIII durch Acetylieren zu erfassen, blieb diese trotz mehrstündigem Kochen sowohl mit Acetylchlorid, als auch mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat unverändert.

8. Versuch einer Veresterung von Salicylsäure mit Pikrinsäure.

Salicylsäure gab, unter gleichen Bedingungen wie 2-Oxy-3-naphthoesäure mit Pikrinsäure und Phosphoroxychlorid in Gegenwart von Toluol erwärmt, nach den Auslaugen des rohen Reaktionsproduktes mit Soda außer einer gelben Verbindung, die als Natriumpikrat erkannt wurde, eine beim Umkristallisieren aus Eisessig in weißen glänzenden Nadeln sich abscheidende Substanz. Ihr Schmp. von 263° und die bei der Analyse einschließlich einer Molekulargewichtsbestimmung nach RAST gefundenen Zahlen ergaben das Vorliegen von Tetrasalicylid¹³ (C₇H₄O₂)₄.

3'681 mg Subst.: 9'390 mg CO₂, 1'113 mg H₂O. — 20'101 mg Subst. und 200'476 mg Campher gaben eine Schmelzpunktsdepression von 8°.

C₂₈H₁₆O₈. Ber.: C 69'98, H 3'36; Mol.-Gew. 480'1.

Gef.: „ 69'57, „ 3'38; „ „ 501'3.

9. 2-Oxy-3-naphthoesäure-1'-naphthylester (IX).

Die aus 9'4 g 2-Oxy-3-naphthoesäure, 7'5 g 1-Naphthol und 3'8 g Phosphoroxychlorid durch etwa zweistündiges Erhitzen auf nur 100—110° gewonnene braune Schmelze wurde durch Ausgießen in kaltes Wasser zum Erstarren gebracht, wobei sie sich zuerst stahlblau, dann blaugrün färbte. Die Sodaauslaugung wurde am gut pulverisierten Material durchgeführt, das sich dabei hellgelb färbte. Bei

höherem Erhitzen der Schmelze bildete sich eine ölig oder harzig bleibende Masse, aus der sich der Ester zwar mittels Aceton isolieren ließ, jedoch sank dann die Ausbeute von 90% auf unter 40% der theoretischen. Der aus einem Benzol-Alkoholgemisch gereinigte Ester schmolz bei 128—129°, war in Aceton leicht, in Alkohol etwas schwerer löslich und gab in letzterem auf Eisenchlorid-zusatz die charakteristische Grünfärbung. Die Analyse lieferte folgende Werte:

3'751 mg Sbst.: 10'976 mg CO₂, 1'598 mg H₂O.

C₂₁H₁₄O₅. Ber.: C 80'23, H 4'49.

Gef.: „ 79'80, „ 4'77.

10. 2-Oxy-3-naphtoesäure-2'-naphtylester (X).

Die Herstellung dieses Esters erfolgte analog der des stellungsisomeren Produktes IX, nur mußte etwas Xylol zugesetzt und dieses vor der üblichen Weiterverarbeitung wieder verdunstet werden. Der in 90%iger Ausbeute entstandene Ester schmolz, aus Benzol mehrfach umkristallisiert, bei 143—144°, war leicht löslich in Aceton, Chloroform und Essigester und gab, in Alkohol gelöst, mit Eisenchlorid Grünfärbung. Die Analysenergebnisse waren folgende:

3'287 mg Sbst.: 9'623 mg CO₂, 1'365 mg H₂O.

C₂₁H₁₄O₅. Ber.: C 80'23, H 4'49.

Gef.: „ 79'84, „ 4'65.

Erhitzte man ein gleiches Reaktionsgemisch wie oben auf über 120°, z. B. auf 130—135°, so bildeten sich mit steigender Temperatur zunehmende Mengen eines Nebenproduktes, das aus Eisessig oder Alkohol umkristallisiert bei 244 bis 246° schmolz. Durch den Schmelzpunkt, die Abwesenheit freier Hydroxylgruppen und die braungelbe Farbe, mit der sich das Produkt in konzentrierter Schwefelsäure löste, konnte es unter den in Frage kommenden Verbindungen als das *γ*-Dinaphtboxanthon erkannt werden.

11. 2-Oxy-3-naphtoesäure-3'-carboxy-2'-naphtylester (XI).¹⁴

(Di-2-Oxy-3-naphtoesäure). Ein Gemisch aus 9 g 2-Oxy-3-naphtoesäure, 5 g Hexylalkohol und etwas Toluol erwärmte sich auf Zusatz von 3'6 g Phosphor oxychlorid mäßig und wurde dann bis zum Anfhören der Salzsäurebildung auf 100° erhitzt. Nach der üblichen Sodabehandlung des Rohproduktes lag in ziemlich guter Ausbeute eine bei 220—221° schmelzende, aus Xylol mittels Toluol amorph ausfällbare Substanz vor. Auch aus Eisessig schied sie sich amorph ab und färbte sich in alkoholischer Lösung auf Zusatz von Eisenchlorid grünblau. Die Analyse bestätigte das Vorliegen einer Verbindung von der Summenformel C₂₂H₁₄O₅.

3'803 mg Sbst.: 10'232 mg CO₂, 1'381 mg H₂O.

C₂₂H₁₄O₅. Ber.: C 73'72, H 3'94.

Gef.: „ 73'38, „ 4'06.

Es sei noch erwähnt, daß sich bei dieser Reaktion ein 2-Oxy-3-naphtohexylester nicht bildete. Wurden andererseits in Abwesenheit von Hexylalkohol 9 g 2-Oxy-3-naphtoesäure mit 3'6 g Phosphoroxychlorid und etwas Xylol auf 100—130° erhitzt, so bildete sich in einer Menge von etwa 60% des angewandten Ausgangsmaterials ein bei 202—203° schmelzendes Produkt, das zwar nicht kristallisierbar war, aber durch mehrfaches Umfällen aus Alkohol einigermaßen gereinigt werden konnte. Die Verbindung war unlöslich in Chloroform, Aceton, Essigester, Eisessig, Xylol und Kalilauge, in Nitrobenzol und o-Dichlorbenzol ziemlich und

in Alkohol schwer löslich. Mit Eisenchlorid trat keine Färbung auf, doch kupelte die Substanz mit diazotierten Basen. Die Analysendaten der offenbar nicht ganz rein zu erhaltenden Substanz wiesen auf das Vorliegen einer *Verbindung XII* von der Summenformel $C_{12}H_{12}O_4$ hin.

3'628 mg Sbst.: 10'144 mg CO_2 , 1'304 mg H_2O .

$C_{22}H_{12}O_4$. Ber.: C 77'62, H 3'56.

Gef.: „ 76'26, „ 4'02.

12. *Bis-(-2-oxy-3-naphthoesäure-)-4',4''-biphenylester (XIII).*

5 g p-Diphenol, 10 g 2-Oxy-3-naphthoesäure und 4 g Phosphoroxychlorid gaben nach zweistündiger Behandlung bei 120—125° in Gegenwart von Xylol 13'5 g eines Rohproduktes, das sich in wechselnder Ausbeute auch bei anderen Mischungsverhältnissen der Ausgangsstoffe stets allein bildete. Die Verbindung war schwer löslich in Alkohol, Chloroform, Aceton und Essigester, fiel aus Benzol, Xylol oder Eisessig amorph aus, konnte aber aus Nitrobenzol umkristallisiert werden, woraus sie sich in glänzenden, grünlich gefärbten Nadeln ausschied. Der Schmelzpunkt der Substanz lag bei 257—258°, mit Eisenchlorid gab ihre alkoholische Lösung Grünfärbung. Da sich die Kohlenstoff-Wasserstoff-Werte für einen Ester aus 1 Mol. Diphenol und 1 Mol. 2-Oxy-3-naphthoesäure von denen für einen Ester aus 1 Mol. Diphenol und 2 Mol. Säure (XIII) zahlenmäßig kaum unterscheiden, konnte die vorliegende Verbindung erst nach Durchführung einer Molekular-Gewichtsbestimmung nach RAST als der Formel XIII entsprechend erkannt werden.

3'187 mg Sbst.: 9'070 mg CO_2 , 1'183 mg H_2O . — 19'657 mg Sbst. und 196'602 mg Campher gaben eine Schmelzpunktsdepression von 7°.

$C_{34}H_{22}O_6$. Ber.: C 77'54, H 4'21; Mol.-Gew. 526.

Gef.: „ 77'62, „ 4'15; „ „ 571.

13. *2-Oxy-3-naphthoesäure-1'-oxy-2'-anthrachinonylester (XIV).*

Bei der Einwirkung entsprechender Phosphoroxychloridmengen auf Gemische aus 2 Mol. 2-Oxy-3-naphthoesäure und 1 Mol. Alizarin oder solche aus je 1 Mol. der beiden Stoffe bildete sich stets nur *ein* Ester. Die Reaktion wurde zweckmäßig in Gegenwart von Toluol vorgenommen, da beim nachherigen Abdestillieren Xylol durch seinen höheren Siedepunkt leicht Verharzung herbeiführte und damit die Isolierung und Reinigung des Esters erschwerte. Die nach der Auslaugung mit Soda aus Benzol umkristallisierte Substanz schmolz zwischen 198 und 200°, wobei im Schmelzpunktsröhrchen ein violetter Beschlag zu beobachten war.

Der Ester zeigte in mancher Beziehung Ähnlichkeit mit dem Alizarin selbst. In kalter Kalilauge war er unlöslich, in heißer löste er sich mit blauvioletter Farbe. Aus Eisessig und Xylol fiel er amorph aus und löste sich ferner in Aceton sowie Alkohol. Mit Eisenchloridlösung gab er Rotfärbung, die auch für das Alizarin charakteristisch ist. Die Analyse bewies das Vorliegen eines nur durch 1 Oxynaphthoylrest veresterten Alizarins (XIV).

3'888 mg Sbst.: 10'384 mg CO_2 , 1'254 mg H_2O .

$C_{25}H_{14}O_6$. Ber.: C 73'15, H 3'44.

Gef.: „ 72'84, „ 3'61.

Die andere Hydroxylgruppe des Alizarins ließ sich unter keinen Umständen verestern, auch nicht mittels Phosphorpentachlorid, in dessen Gegenwart sich

gleichfalls der Ester XIV neben einem Gemisch chlorierter Anthrachinonderivate bildete.

14. 1-Oxy-2-naphthoesäure-3', 5'-dimethylphenylester (XV).

Äquivalente Mengen 1-Oxy-2-naphthoesäure und 1, 3, 5-Xylenol gaben mit der erforderlichen Menge Phosphoroxychlorid auf 100—110° erhitzt einen Ester, der nach Befreiung des Reaktionsprodukts von anderen Bestandteilen mittels Sodalösung in einer Ausbeute von 90% der theoretisch berechneten vorlag. Aus Alkohol kristallisierte die Verbindung in bei 84° scharf schmelzenden Nadeln und ergab bei der Analyse folgende Werte:

2'993 mg Sbst.: 8'545 mg CO₂, 1'461 mg H₂O.

C₁₉H₁₆O₃. Ber.: C 78'05, H 5'52.

Gef.: „ 77'86, „ 5'46.

15. 1-Oxy-2-naphthoesäure-4'-chlorphenylester (XVI).

9'4 g 1-Oxy-2-naphthoesäure und 6'5 g p-Chlorphenol gaben in Gegenwart von etwas Xylol mit 3'8 g Phosphoroxychlorid während 2 Stunden auf 110° erhitzt eine Rohausbeute von 14 g Ester. Die aus Benzol in feinen Nadeln kristallisierende Verbindung schmolz scharf bei 145°. Die erhaltenen Analysenwerte entsprachen der Summenformel C₁₇H₁₁O₃Cl.

3'771 mg Sbst.: 9'449 mg CO₂, 1'236 mg H₂O.

C₁₇H₁₁O₃Cl. Ber.: C 68'33, H 3'72.

Gef.: „ 68'34, „ 3'67.

16. 1-Oxy-2-naphthoesäure-2', 4', 6'-trichlorphenylester (XVII).

Dieser Ester konnte genau so wie der vorhergehende bereitet werden. Nach dem Abdunsten des Xylols und Auslaugen mit Natriumkarbonat ließ sich der Rohester aus Benzol in regelmäßigen Prismen oder aus Eisessig in drusenförmig angeordneten Nadeln kristallisiert erhalten. Der Schmelzpunkt der in etwa 85% iger Ausbeute entstandenen Verbindung lag bei 144°, ihre Analysenwerte entsprachen den für die Formel C₁₇H₉O₃Cl₃ der Verbindung XVII berechneten Zahlen.

3'384 mg Sbst.: 6'939 mg CO₂, 0'711 mg H₂O.

C₁₇H₉O₃Cl₃. Ber.: C 55'52, H 2'47.

Gef.: „ 55'92, „ 2'35.

17. 1-Oxy-2-naphthoesäure-4'-nitrophenylester (XVIII).

Der aus entsprechenden Mengen 1-Oxy-2-naphthoesäure und p-Nitrophenol mit Phosphoroxychlorid analog den früheren bereitete Ester entstand in fast theoretischer Ausbeute und stellte wie die übrigen 1-Oxy-2-naphthoesäurearylester eine gut kristallisierende Verbindung dar, nur war er in den verschiedenen Lösungsmitteln etwas schwerer löslich als jene. Aus Aceton umkristallisiert schmolz er bei 186—187° und gab folgende Analysenwerte:

3'169 mg Sbst.: 7'663 mg CO₂, 1'085 mg H₂O.

C₁₇H₁₁O₅N. Ber.: C 66'00, H 3'59.

Gef.: „ 65'95, „ 3'83.

B. Kupplung der Oxynaphthoesäurearylester mit Diazosulfanilsäure.

Die Kupplung erfolgte stets in Gegenwart des Fünffachen der berechneten Menge Kalilauge und des Eineinhalb- bis Dreifachen der berechneten Menge diazo-

tierter Base. Hierzu wurden die Ester (je 1 g) in möglichst wenig Aceton (30 bis 50 cm³) gelöst und nach Zugabe des Alkalis in Form von 10%iger Kalilauge diese Lösungen mit Wasser und, falls dadurch eine Trübung eintrat, mit neuerlichen Mengen Aceton auf etwa 150–200 cm³ verdünnt, jedenfalls unter Verwendung des jeweils ausreichenden Minimums an Aceton. Die wie üblich bereitete Lösung von diazotierter Sulfanilsäure wurde so eingestellt, daß sie in 100 cm³ genau 1 g Sulfanilsäure enthielt. Ein Abstumpfen der in dieser Lösung enthaltenen Säure wurde nicht vorgenommen (Alkaliüberschuß in der Esterlösung!). Nach dem Eintragen der überschüssigen Diazolösung in dünnem Strahl und unter Rühren, blieb das Reaktionsgemisch kurze Zeit stehen, worauf aus den meist klaren Lösungen auf Zugabe überschüssiger starker Salzsäure (1 : 1) unter Farbumschlag die Farbstoffsäuren vielfach quantitativ und oftmals in kristalliner Form abgeschieden werden konnten. Fallweise war es für eine annähernd quantitative Abscheidung notwendig, nach dem Ansäuern das Aceton verdunsten zu lassen.

In den Filtraten war die überschüssige Diazolösung stets noch vorhanden, während bei Anwendung nur der berechneten Menge die Kupplung unvollständig blieb und die Farbstoffe hinsichtlich Reinheit niemals entsprachen. Für Analysen zwecke war es erforderlich, allerreinste Ausgangsstoffe zu verwenden, um möglichst schon bei der erstmaligen Abscheidung der Farbstoffe nach der Kupplung reine Produkte zu erzielen, wiewohl sich viele der vorliegenden Farbstoffsäuren nachträglich durch Umlösen aus Eisessig oder Wasser reinigen ließen und dabei teils kristallinisch, teils amorph wieder ausfielen.

1. 4'-Sulfobenzol-1', 1-azo-2-oxy-3-naphthoesäure-phenylester (XIX).

Diese Farbstoffsäure entstand in theoretischer Ausbeute und konnte aus ihrer konzentriert-wässrigen Lösung durch Salzsäure wieder abgeschieden und auf diesem Wege rein erhalten werden. Rotes, amorphes Pulver, löslich in Wasser, Aceton und Eisessig, unlöslich in Äther, Chloroform, Paraffin usw. Färbt Schafwolle schon ohne Säurezusatz weitgehend an. Die Analyse ergab folgenden Stickstoffwert:

3'207 mg Sbst.: 0'1627 cm³ N₂ (742 mm, 21°).

C₂₃H₁₆O₆N₂S. Ber.: N 6'25.

Gef.: „ 5'75.

2. 4'-Sulfobenzol-1', 1-azo-2-oxy-3-naphthoesäure-4''-methylphenylester (XX).

Ganz analog dem vorigen Farbstoff, nur wurde er durch Umfällen aus Eisessig gereinigt und zeigte danach einen Zersetzungspunkt bei 273–274°. Die Stickstoffbestimmung ergab den nachstehenden Wert:

3'848 mg Sbst.: 0'2176 cm³ N₂ (746 mm, 20°).

C₂₄H₁₈O₆N₂S. Ber.: N 6'06.

Gef.: „ 6'47.

3. 4-Sulfobenzol-1', 1-azo-2-oxy-3-naphthoesäure-3'', 5''-dimethylphenylester (XXI).

2'9 g Ester III gaben mit Diazosulfanilsäure 3'5 g rohen Farbstoff von orangener Farbe. Aus Alkohol gereinigt zersetzte er sich bei 269°. Im übrigen verhielt er sich gleich den vorigen. Bei der Analyse ergaben

3'488 mg Sbst.: 0'1548 cm³ N₂ (746 mm, 21°).

C₂₅H₂₀O₆N₂S. Ber.: N 5'88.

Gef.: „ 5'06.

4. 4'-Sulfolbenzol-1', 1-azo-2-oxy-3-naphthoesäure-4''-chlorphenylester (XXII).

Der Farbstoff entstand in guter Ausbeute, war von roter Farbe und zeigte nach seiner Reinigung aus Eisessig einen Zersetzungspunkt bei 278°. Es ergaben 3'937 mg Sbst.: 0'1715 cm³ N₂ (746 mm, 21°).

C₂₃H₁₅O₆N₂Cl. Ber.: N 5'81.

Gef.: „ 4'97.

5. 4'-Sulfolbenzol-1', 1-azo-2-oxy-3-naphthoesäure-2'', 4'', 6'-trichlorphenylester (XXIII).

2'5 g des Esters VI gaben 3'7 g rohen Farbstoff, der aus Wasser durch Ausfällen mit Salzsäure oder aus Eisessig sehr rein erhalten werden konnte. Er war von roter Farbe und zersetzte sich bei 276°. Sein Stickstoffgehalt entsprach der Formel C₂₃H₁₃O₆N₂Cl₃.

4'360 mg Sbst.: 0'1940 cm³ N₂ (735 mm, 21°).

C₂₃H₁₃O₆N₂Cl₃. Ber.: N 5'08.

Gef.: „ 5'00.

6. Weitere Sulfanilsäure-Azofarbstoffe aus 2-Oxy-3-naphthoesäurearylestern.

In gleicher Weise wie die vorigen konnten noch bereitet werden: der 4'-Sulfolbenzol-1', 1-azo-2-oxy-3-naphthoesäure-4''-nitrophenylester (XXIV), ein roter Körper, der in Substanz dunkelblaurot gefärbte 4'-Sulfolbenzol-1', 1-azo-2-oxy-2-naphthoesäure-1''-naphthylester (XXV), der hellrote 4'-Sulfolbenzol-1', 1-azo-2-oxy-3-naphthoesäure-2''-naphthylester (XXVI) und der 4'-Sulfolbenzol-1', 1-azo-2-oxy-3-naphthoesäure-1''-oxy-2''-anthrachinonylester (XXVII), der in Substanz braun gefärbt war. Bezüglich ihrer Eigenschaften reiheten sie sich den vorhergehenden ohne Unterschied an. Als Vergleichsfarbstoffe wurden ihnen noch die auf gleiche Weise darstellbaren Kupplungsprodukte aus Diazosulfanilsäure und 2-Oxy-3-naphthoesäure, eine dunkelrote Substanz, bzw. 2-Naphthol (Naphtholorange, Säureorange A) angereicht. In wässriger Lösung zeigten alle bisher besprochenen Farbstoffe orange bis orangerote Farbe, nur der Farbstoff XXV sowie XXVII löste sich mit orangebrauner bzw. brauner Farbe. Bezüglich der erhaltenen Ausfärbungen siehe Tabelle 1.

7. 4'-Sulfolbenzol-1', 4-azo-1-oxy-2-naphthoesäure-3'', 5''-dimethylphenylester (XXVIII).

Dieser Farbstoff entstand in fast theoretischer Ausbeute und bildete nach dem Umkristallisieren aus Eisessig hellorange gefärbte, mikrofeine Kriställchen. Einen Schmelzpunkt zeigte die Verbindung nicht. In Wasser löste sie sich mit braungelber Farbe. Der gefundene Stickstoffwert stand in Einklang mit dem für die Formel C₂₅H₂₀O₆N₂S berechneten.

3'310 mg Sbst.: 0'1676 cm³ N₂ (742 mm, 21°).

C₂₅H₂₀O₆N₂S. Ber.: N 5'88.

Gef.: „ 5'74.

8. 4'-Sulfolbenzol-1', 4-azo-1-oxy-2-naphthoesäure-4''-chlorphenylester (XXIX).

Diese Verbindung bildete leuchtend gelborange, mikrofeine Nadelchen aus Eisessig und verhielt sich im übrigen genau wie der Farbstoff XXVIII. Bei der Analyse ergaben

4'010 mg Sbst.: 0'1872 cm³ N₂ (755 mm, 19°).

C₂₃H₁₅O₆N₂Cl. Ber.: N 5'81.

Gef.: „ 5'42.

9. 4'-Sulfobenzol-1', 4-azo-1-oxy-2-naphthoesäure-2'', 4'', 6''-trichlorphenylester (XXX).

Der in 70 %iger Ausbeute entstandene Farbstoff schied sich schon beim Ansäuern des Kupplungsgemisches in kristalliner Form ab. Nach dem Umkristallisieren aus Essigsäure lagen kleine, dunkelbraune Kriställchen vor, die keinen Schmelzpunkt besaßen und sich in Wasser mit orangebrauner Farbe lösten. Die Analyse ließ einen großen Reinheitsgrad erkennen.

4'261 mg Sbst.: 0'1951 cm³ N₂ (729 mm, 18°).

C₂₃H₁₃O₆N₂Cl₃. Ber.: N 5'08.

Gef.: „ 5'15.

10. 4'-Sulfobenzol-1', 4-azo-1-oxy-2-naphthoesäure-4''-nitrophenylester (XXXI).

Dieser Farbstoff entstand zwar in guter Rohausbeute, ließ sich aber nicht rein darstellen. Er zeigte in wässriger Lösung gleichfalls braungelbe Farbe.

Den vier letztgenannten Farbstoffen wurde noch zu Vergleichszwecken derjenige aus 1-Oxy-2-naphthoesäure und Diazosulfanilsäure hinzugesellt. In wässriger Lösung zeigte er eine rotorange Farbe, sein Farbsalz war blaurot zum Unterschied von den gelbroten Farbsalzen der Farbstoffe XXVIII bis XXXI.

11. Herstellung von Ausfärbungen der Farbstoffe XIX bis XXXI und Vergleichsfarbstoffe.

Entsprechend der erheblichen Affinität der Farbstoffe XIX—XXXI wurde zur Erzielung einer guten Reibechtheit beim Färben von Schafwolle auf langer Flotte (1:40) unter Zusatz der schwächer dissoziierten Essigsäure statt Schwefelsäure gearbeitet, oder letztere erst gegen Schluß des Färbens zum vollständigen Erschöpfen der Bäder nach und nach zugesetzt. Es gelangten durchwegs 1 % Farbstoff, 2 % Säure und 12—15 % Glaubersalz, alles auf Wollgewicht bezogen, zur Anwendung. Auf Seide wurde analog gefärbt.

In den Fällen chromierbarer Farbstoffe wurde eine Nachchromierung der Wollfärbungen auf neuer Flotte mit 0'5 % Kaliumbichromat vorgenommen. (Siehe Tabelle 1.)

12. Echtheitseigenschaften.

Als Grundlage dienten die normierten Verfahren der Echtheitskommission bzw. die diesbezüglichen Ausführungen in G. SCHULTZ, Farbstoff-Tabellen, 7. Aufl., Bd. 1, S. XXVII ff.

Für Reibechtheit wurde durchwegs gefunden: „1“ absolut nicht abreibend (ältere Norm) bzw. „echt“ (neuere Norm).

Die Lichtechtheit wurde in allen Fällen nach der älteren Norm geprüft (in den Monaten Mai bis August) und bei den meisten Farbstoffen dieser Reihe der Befund „1“ (keine merkliche Änderung nach 30 Tagen, geringe Änderung erst nach 2 Monaten) erhalten. Noch besser war das Prüfungsergebnis beim Farbstoff XXIII und beim Vergleichsfarbstoff aus 2-Oxy-3-naphthoesäure und Diazosulfanilsäure, die erst nach 3 Monaten eine eben merkliche Veränderung zeigten. Als am wenigsten lichtecht (Lichtechtheit „3“, d. h. merkliche Änderung schon nach 30 Tagen) erwiesen sich die Farbstoffe XXVII (auch chromiert), XXVIII und

Tabelle 1.
Sulfanilsäure-Kupplungsprodukte.

Farbstoff	Farbton der Ausfärbung		
	auf Wolle, nicht chromiert	auf Wolle, nach-chromiert	auf Seide
Naphtholorange	rotorange	—	—
4'-Sulfobenzol- 1', 1-azo-2-oxy- 3-naphthoesäure	sattrot	—	—
XIX	orangerot	—	—
XX	orangerot	—	—
XXI	orangerot	—	—
XXII	hellrot	—	—
XXIII	leuchtend rot	—	—
XXIV	hellrot	—	—
XXV	braunrot	—	—
XXVI	orangerot	—	—
XXVII	rotbraun	bordo	—
4'-Sulfobenzol- 1', 4-azo-1-oxy- 2-naphthoesäure	orange	—	—
XXVIII	rötlich gelb	braungelb	gelb
XXIX	rötlich gelb	braungelb	gelb
XXX	gelbbraun	orangebraun	gelb
XXXI	rötlich gelb	—	—

XXIX. Der Farbstoff XXX war in der Reihe der Farbstoffe aus 1-Oxy-2-naphthoesäurearylestern der echteste und zeigte außer Lichtechtheit „1“ die Wasserechtheit „2“ (ältere Norm) bzw. „Norm III“ (neuere Norm), d. h. er blutet wenig in kochendem Wasser, und die Sodaechtheit *a*) „2“ (geringe Änderung) und *b*) „1“ (kein Bluten).

C. Kupplung der Oxynaphthoesäurearylester mit diazotierter Naphthionsäure.

Die Kupplung wurde nach denselben Grundsätzen und in vollkommen analoger Weise durchgeführt wie mit Diazosulfanilsäure und gilt auch bezüglich der Reindarstellung der Farbstoffe und ihrer chemischen Eigenschaften alles unter B Ausgeführte. An diazotierter 1-Naphthylamin-4-sulfosäure (1 g freie Säure in 100 cm³ Lösung) kam durchwegs die dreifache Menge wie berechnet zur Einwirkung, wobei z. B. der Ester XIII als zweimal kuppelnd in Rechnung gesetzt wurde. Es sei noch erwähnt, daß die vorliegenden Farbstoffsäuren XXXII bis XLIV Schafwolle ohne Gegenwart von Essigsäure oder Schwefelsäure weniger anfärbten als die mit Diazosulfanilsäure gewonnenen. In Gegenwart schon geringer Säuremengen zogen sie jedoch ebenfalls rasch und vollständig aus. Bezüglich der bei der Farbstoffbereitung und Ausfärbung erhaltenen Farbtöne siehe Tabelle 2.

Tabelle 2.
Naphthionsäure-Kupplungsprodukte.

Farbstoff Nr.	aus Ester Nr.	Farbe der alkal. Kupplungslösung	Farbe des ausge- fällten Farbstoffs	Ton der Woll- färbung
XXXII	I	braunrot	braunrot	bordo
XXXIII	II	dunkelrot	braunrot	bordo
XXXIV	III	orange	orangerot	ziegelrot
XXXV	IV	dunkelrot	braunrot	bordo
XXXVI	VI	braunrot	rot	bordorot
XXXVII	VII	braunrot	rot	dunkelrot
XXXVIII	IX	violettrot	orangerot	hellbraun
XXXIX	X	rot	orangerot	leuchtend rot
XL	XIII	weinrot	dunkelrot	rosa
XLI	XV	rot	rotgelb	lebhaft orange
XLII	XVI	rot	rotgelb	lebhaft orange
XLIII	XVII	rotorange bis braunorange	gelbbraun, harzig	—
XLIV	XVIII	weinrot bis dunkelrot	braunorange	—

D. Kupplung der Oxynaphthoesäurearylester mit Diazo-
p-nitranilin.

Die Kupplung, die mindestens mit dem Dreifachen der berechneten Menge an Diazolösung erfolgte, führte durchwegs zu wasserunlöslichen Verbindungen. Auch die Farbsalze schieden sich in der stark alkalischen Kupplungslösung gelegentlich zum Teil ab. Eine Abstumpfung der sauren Diazolösung durch Natriumacetat oder dergleichen wurde wegen der dabei häufig zu beobachtenden Abscheidung gelber flockiger Zersetzungsprodukte besser vermieden, zumal sich die vorliegenden Farbstoffe nicht durch Umkristallisieren weiter reinigen ließen. Nach ihrer Abscheidung wurden sie stets nur mit verdünnter Salzsäure gründlich ausgelaugt.

Beispielsweise gab der Ester VI mit der 3- bis 4-molaren Menge Diazo-*p*-nitranilin über ein mattvioletttes, teilweise lösliches Farbsalz einen roten Farbstoff (XLVIII) in 90%iger Ausbeute, oder der Ester VII (3 g) mit der 4-molaren Menge Diazolösung den gleichfalls roten Farbstoff XLIX in einer Ausbeute von 27 g. Im letzteren Fall verbesserte ein Abstumpfen der sauren Diazo-*p*-nitranilinlösung mit Natriumacetat die Ausbeute nicht, beeinträchtigte jedoch die Reinheit des Farbstoffs.

Beim 2-Oxy-3-naphthoesäure-1'-naphthylester wurde eine kleine Versuchsreihe angesetzt, indem je 0.7 g des Esters IX nebeneinander mit der berechneten (a), der doppelten (b) und der dreifachen (c) Menge Diazo-*p*-nitranilin vereinigt wurden. Die abgesaugten und getrockneten Niederschläge, deren Farbe sich mit zunehmender Menge Diazolösung von braun über dunkelbraun nach tiefblaurot änderte, wogen getrocknet 0.68 g (a), 0.90 g (b) bzw. 1.27 g (c), statt wie berechnet 1.03 g. Dementsprechend gab das Produkt c bereits einen zu hohen Stickstoffwert.

3'966 mg Sbst.: 0'3773 cm³ N₂ (748 mm, 24°).

C₂₇H₁₇O₅N₃. Ber.: N 9'07.

Gef.: „ 10'76.

Der isomere Ester X bildete analog behandelt mit der berechneten Menge Diazo-*p*-nitranilin nur minimale Farbstoffmengen, während ein Überschuß davon über ein klar lösliches violettes Farbsalz einen hellroten Farbstoff erzeugte. Dieser besaß nach abwechselndem Umkristallisieren aus Aceton und Eisessig den Schmp. 251—252° und einen Stickstoffgehalt, der auf den Eintritt eines zweiten Diazorestes in das Estermolekül schließen ließ oder darauf, daß infolge Spaltung desselben gewöhnliches Eisrot vorlag.

4'288 mg Sbst.: 0'5439 cm³ N₂ (748 mm, 20°).

C₃₅H₂₀O₇N₆. Ber.: N 13'73.

C₁₆H₁₁O₃N₃. „ N'' 14'34.

Gef.: „ 14'54.

Tabelle 3.

p-Nitranilin-Kupplungsprodukte.

Farbstoff Nr.	Aus Ester Nr.	Aussehen der alkalischen Kupplungslösung	Aussehen des mit Säure ab- geschiedenen Farbstoffes
XLV	I	bordorot, klar	roter, derbflockiger Niederschlag
XLVI	II	violett, klar	bläulichroter N.
XLVII	IV	violett, klar	roter, gallertiger N.
XLVIII	VI	mattviolett mit dunklem Niederschlag	roter N.
XLIX	VII	braun bis grauviolett, klar	roter N.
L	IX	blau über rot und grün- blau wechselnd	dunkelroter N.
LI	X	intensiv violett, klar	hellrot; derbflockiger N.
LII	XI	braunviolett, klar	roter, flockiger N.
LIII	XIII	braunviolett, klar	roter, flockiger N.
LIV	XIV	rotbraun	bräunlich roter, heller N.

Die Ester der 1-Oxy-2-naphthoesäure gaben über rote Farbsalze gelbe Farbstoffe (LV—LVIII aus den Estern XV—XVIII), die sich gleichfalls nicht durch Umkristallisieren reinigen ließen.

Ganz allgemein kam der vorliegenden Farbstoffreihe eine Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln zu, wie: Aceton, Alkohol, Eisessig, Nitrobenzol, Amylformiat und -acetat, Paraffin und Paraffinöl usw., wodurch sie sich auch für gewisse Zwecke der Lackindustrie eignen.

Aus ihren Komponenten konnten sie ferner auf Baumwollgewebe nach Art der Eisfarbstoffe niedergeschlagen werden, wenn dieses mit Lösungen von je 1 g Ester und der 5fach äquivalenten Menge Alkalihydroxyd in je 100 cm³ Aceton-Wassergemisch getränkt und nach dem Abquetschen zwischen Gummwalzen und Trocknen in eine Lösung von diazotiertem *p*-Nitranilin getaucht wurde. Das Abquetschen erfolgte solange, bis das Naßgewicht das Doppelte vom Trockengewicht

der Baumwolle betrug, wodurch genau 1%ige Grundierung erzielt wurde. Die erhaltenen Färbungen waren gut wasser-, säure- und lichtecht, jedoch nur sehr mäßig alkaliecht, auch waren die Farbtöne matter und stumpfer als die mit Diazosulfanilsäure erzielten. Auf Baumwolle ergab beispielsweise der Farbstoff XLV (aus Ester I) ein mattes Hellrot, der Farbstoff XLVIII (aus Ester VI) ein Rot mit braunem Stich, der Farbstoff L (aus Ester IX) ein dunkles Rotbraun, während der isomere Farbstoff LI (aus Ester X) wieder ein mattes gelbstichiges Rot aufwies, das aber mit Eisrot keine Ähnlichkeit besaß. Ein ähnliches gelbstichiges Rot bildete der Farbstoff LIV aus dem Alizarinester XIV, das sich durch eine Chrombehandlung nach blaurot verfärbte.

Außerdem vermochten die vorliegenden Farbstoffe in fertiger Form, wenn sie in einem 70° warmen Bade, das 0.3 g Marseillerseife in 100 cm³ enthielt, genügend fein verteilt waren, Acetatseide ziemlich kräftig anzufärben. Die Flottenlänge betrug hierbei 1:20, die Färbedauer 2 Stunden; nachher wurde gespült und sauer aviviert. Die dabei erhaltenen Farbtöne, deren Stärke sich zahlenmäßig nicht festlegen ließ, da stets nur ein Teil des Farbstoffes von der Faser aufgenommen wurde, zeigten eine wesentliche Abweichung von den auf Baumwolle erhaltenen Nuancen. So gab hier der Farbstoff XLVIII bei raschem Aufziehen eine gelbrosa Färbung und der Farbstoff XLIX (aus Ester VII), der wesentlich langsamer aufzog, eine Orange, wie es die meisten anderen *p*-Nitranilinfarbstoffe aus 2-Oxy-3-naphthoesäurearylethern gleichfalls gaben. Abweichend verhielten sich hievon nur noch der Farbstoff L, der bei den gutem Aufziehvermögen ein sattes, etwas bräunliches Orange und der Farbstoff LIV, der ein helles Braun lieferte. Hinsichtlich der Echtheitseigenschaften entsprachen diese Ausfärbungen in jeder Weise gut. Baumwolle und Viscoseseide wurde unter gleichen Verhältnissen nicht oder nur sehr wenig und im letzteren Falle in anderen Tönen angefärbt. Dies gilt z. B. vom Farbstoff LIV, der in einem Mischgewebe aus Acetat- und Viscoseseide die erstere im Seifenbade hellbraun, die letztere blaßlila anfärbte (Gespinstfaserunterscheidung).

In gleichen, aber satteren Tönen ließ sich die Acetatseide anfärben, wenn sie, wie oben beschrieben, mit den ungekuppelten Estern im Seifenbade behandelt und sodann in eine Lösung von diazotiertem *p*-Nitranilin gebracht wurde, oder noch besser, wenn der Ester vorher in Gegenwart der berechneten Sodamenge in wenigen Kubikzentimeter Aceton gelöst und dann dem Seifenbade einverleibt wurde.

E. Kupplung der Oxy-naphthoesäurearylester mit diazotiertem Benzidin bzw. Dianisidin.

Die Esterlösungen enthielten wie in den früheren Fällen das Fünffache der berechneten Menge an Alkalihydroxyd, vom Benzidin bzw. Dianisidin als Diaminen gelangten für je 1 Mol Ester 1.5 Mol zur Einwirkung, ausgenommen in den Fällen der zweifach kuppelnden Ester (X und XIII). Die Diazolösung wurde wieder so eingestellt, daß sie in 100 cm³ 1 g der Base enthielt. Im übrigen gilt sinngemäß alles bei der Kupplung mit Diazo-*p*-nitranilin Ausgeführte.

Eine Herstellung der vorliegenden Kupplungsprodukte auf Baumwollgarn nach Art der Eisfarben führte meist zu fleckigen uneinheitlichen Färbungen, offenbar infolge der Mitverwendung von Aceton, das bei Garn kein gleichmäßiges Trocknen gestattete. Auf Gewebe ließ sich zwar ein besseres Egalisieren erzielen, doch zeigten die Färbungen die gleichen Mängel wie die *p*-Nitranilinfarbstoffe,

Tabelle 4.
Benzidin-Kupplungsprodukte

Farbstoff Nr.	Aus Ester Nr.	Farbe der alkalischen Kupplungslösung	Farbe des aus- gefällten Farbstoffes	Ton der Ausfärbung auf Acetatseide
LIX	I	korinth	korinth	zart gelbrosa
LX	II	bordo	bordo	gelbrosa
LXI	III	korinth	korinth	orangerosa
LXII	IV	violettrot	bordo	rosa
LXIII	VI	violettrot	korinth	blaurosa
LXIV	VII	violettrot	bordo	blaurosa
LXV	IX	dunkelviolet	schwarzviolet	gelbrosa
LXVI	X	korinth	korinth	zart rosa
LXVII	XIII	dunkelrot	bordo	rosa
LXVIII	XV	rostbraun	rotgelb	blaßgelb, unbe- deutend
LXIX	XVI	rostbraun	rostbraun	mattgelb, sehr hell
LXX	XVII	dunkelbraun	dunkelbraun	fast ungefärbt
LXXI	XVIII	rotbraun	rotbraun	sattgelb

Tabelle 5.
Dianisidin-Kupplungsprodukte.

Farbstoff Nr.	Aus Ester Nr.	Farbe der alkalischen Kupplungslösung	Farbe des aus- gefällten Farbstoffes	Ton der Ausfärbung auf Acetatseide
LXXII	I	bordo bis korinth	dunkelbraun	lilarosa, unbe- deutend
LXXIII	II	rotblau	rotblau	lilarosa, unbe- deutend
LXXIV	III	korinth	korinth bis dun- kelbraun	lilarosa, unbe- deutend
LXXV	IV	violett	rotblau	lilarosa, unbe- deutend
LXXVI	VI	violett	violett	violett
LXXVII	VII	blauviolett	violettblau	lila
LXXVIII	IX	korinth	korinth	ungefärbt
LXXIX	X	rötlichblau	violett	rotviolett
LXXX	XIII	braun	dunkelbraun	blaurosa
LXXXI	XV	mattbraun	orangebraun	zart braungelb
LXXXII	XVI	mattbraun bis ko- rinth	braun	zart braungelb
LXXXIII	XVII	dunkelbraun	rötlichbraun	—
LXXXIV	XVIII	dunkelbraun	orangebraun	—

vor allem eine geringe Alkaliechtheit. Die Kupplung mit Benzidin führte dabei zu korinthischen oder braunvioletten Färbungen, diejenige mit Dianisidin zu grau-violetten bis trübblauen Tönen, soweit sie mit 2-Oxy-3-naphthoesäurearylethern erfolgte, während die Arylester der 1-Oxy-2-naphthoesäure mit beiden Basen gelbbraune bis dunkelbraune sowie olivbraune Töne lieferten.

Auf Acetatseide zogen die vorliegenden Farbstoffe, von wenigen Ausnahmen abgesehen, im Seifenbade nur ganz wenig aus. Die Färbedauer wurde dabei von 2 auf 3 Stunden verlängert. (Vergleiche hierzu Tabelle 4 und 5).

Zum Unterschied von den *p*-Nitranilinfarbstoffen (XLV—LVIII) färbten die vorliegenden aus einem Seifenbade auch Viscoseseide an. Die dabei erhaltenen Farbtöne waren von den entsprechenden auf Acetatseide entstandenen etwas verschieden, blieben jedoch gleichfalls infolge der geringen Löslichkeit der Farbstoffe sehr hell. Die Farbstoffe LXXVI und LXXVII z. B. gaben auf Viscoseseide ein bläuliches Hellviolett, während sie Acetatseide violett bzw. lila angefärbt hatten.

Der Farbstoff LXXVIII, der Acetatseide direkt fast überhaupt nicht anfärbte, konnte ebenso wie viele andere der vorliegenden Reihe nach dem indirekten Verfahren ausgefärbt werden, indem 0.1 g Ester IX nebst 0.1 g Soda in einigen Kubikzentimetern Aceton gelöst und die erhaltene gelbe Lösung mit 100—150 cm³ Marseillerseifen-Lösung (3 g im Liter Wasser) vereinigt wurde. In der klar gebliebenen, jedoch entfärbten Lösung nahm die Acetatseide bei 70° reichliche Mengen des Esters IX auf, sodaß beim nachherigen Eintauchen in eine Lösung von diazotiertem Dianisidin eine satte schwarzviolette Färbung entstand.