

α -Naphthothiofurano-chinoxalinazin (X), aus α -Naphthothiofurano-dion-(1.2) und 1.2-Diamino-chinoxalin hergestellt, schied sich aus heißer Essigsäure in dunkelorangefarbenen Nadeln aus. Aus Pyridin krystallisierte das Produkt in kleinen, gelben Nadeln, die oberhalb 295° schmolzen. Sie lösen sich in konz. Schwefelsäure mit schöner rosa Farbe und färben Wolle braun.

$C_{20}H_{10}N_4S$. Ber. N 16.56. Gef. N 16.58.

β -Naphthothiofurano-phenazinazin (XI): Bei 1-stdg. Erhitzen eines Gemisches von 1.07 g β -Naphthothiofuran-dion-(1.2) und 1.05 g 2.3-Diamino-phenazin in 30 ccm Essigsäure schied sich allmählich eine bräunlichviolette, krystalline Masse aus, die abfiltriert und mit Essigsäure und Wasser gewaschen wurde. Aus Pyridin fiel die Verbindung als bräunlichviolettes Pulver aus, das oberhalb 295° schmolz. Es löst sich in konz. Schwefelsäure mit bräunlichvioletter Farbe und färbt Wolle in bräunlichvioletten Tönen.

$C_{24}H_{12}N_4S$. Ber. N 14.43. Gef. N 14.47.

α -Naphthothiofurano-phenazinazin (XII), analog aus α -Naphthothiofuran-dion-(1.2) und 2.3-Diamino-phenazin bereitet, wird als schokoladenfarbige, krystalline Masse erhalten, die aus Pyridin als dunkel-schokoladenfarbendes Pulver krystallisiert, das nicht unter 295° schmilzt. Es löst sich in konz. Schwefelsäure mit bläulichschwarzer Farbe und färbt Wolle schokoladenbraun.

$C_{24}H_{12}N_4S$. Ber. N 14.43. Gef. N 14.41.

258. Paresch Chandra Dutta: Untersuchungen über indigoide Farbstoffe, II. Teil: 1.2-Naphthathiophen-phenanthren-indigos.

[Aus d. Laborat. d. G. B. B. College, Muzaffarpur, Bihar u. Orissa, Indien.]

(Eingegangen am 29. Mai 1933.)

Während über Azin-Farbstoffe, die sich vom Phenanthrachinon ableiten, genug gearbeitet worden ist, haben die entsprechenden indigoide Farbstoffe bis jetzt sehr wenig Beachtung gefunden. Dies mag daran liegen, daß es diesen Farbstoffen aus der Phenanthrenreihe im allgemeinen an der Pracht und dem Glanz fehlt, durch den die Verbindungen der anderen Reihen ausgezeichnet sind.

Bei der Untersuchung der Einwirkung von Oxy-thionaphthen auf Phenanthrachinon erhielten Friedländer, Herzog und Voss¹⁾ einen violetten Farbstoff; diese Reaktion wurde von Pummerer und Luther²⁾ weiter untersucht, die durch eine kleine Modifikation der Methode die Verbindung in reiner, krystalliner Form erhielten. Um den Einfluß der verschiedenen Elemente oder Gruppen im Phenanthren-Teil des Moleküls auf die Farbe der Substanzen systematisch festzustellen, untersuchten wir im ersten Teil dieser Reihe³⁾ die Kondensation von 3-Oxy-thionaphthen mit Derivaten des Phenanthrachinons.

Friedländer und Woroshzow⁴⁾ zeigten, daß die Stellung des Schwefels im Naphthalinkern bei den thioindigoide Farbstoffen

¹⁾ B. 55, 1591 [1922].

²⁾ B. 64, 831 [1931].

³⁾ Journ. Indian chem. Soc. 9, 99 [1932].

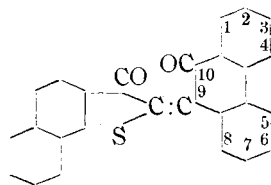
⁴⁾ A. 388, 6 [1912].

einen merklichen Einfluß ausübt. So ist 1.2-Naphthathiophen-indigo bräunlichrot, während die Bis-2.1- und Bis-2.3-Verbindungen violett sind und das Bis-1.8-Derivat rein blau ist. Um zu untersuchen, ob diese Regel sich bei den Naphthathiophen-phenanthren-indigos bestätigt, beschäftigt sich die vorliegende Abhandlung mit indigoiden Farbstoffen, die durch Kondensation von 1.2-Naphthoxythiophen mit Phenanthrachinon und verschiedenen seiner Derivate erhalten worden sind. Später folgende Abhandlungen werden von den anderen isomeren Naphthathiophen-phenanthren-indigos handeln, worüber die Untersuchungen im Gange sind.

Im Vergleich mit den im I. Teil beschriebenen Thionaphthen-phenanthren-indigos wäre bei diesen Verbindungen mit Naphthalinkern eine dunklere Farbe zu erwarten: sie sind meist dunkelbraun bis dunkelschokoladenfarben, während die Mehrzahl der einfacheren Verbindungen violette oder bräunlichviolette Farbe besitzt. Vielleicht hat die Stellung des Schwefels im Naphthalinkern einen größeren Einfluß auf die Farbe als die Größe des Naphthalinkern selbst. Die hier beschriebenen Verbindungen lösen sich gewöhnlich in konz. Schwefelsäure mit hellrosa oder hellrötlichvioletter Farbe und können durch Zusatz von Wasser wieder ausgefällt werden. Im Gegensatz zu den Thionaphthen-phenanthren-indigos bringen diese frisch gefällten Farbstoffe aus saurem Bade auf Wolle keine gleichmäßigen oder dunklen Töne hervor. Außer den Bromverbindungen, die wenig löslich sind, lösen sie sich in der Hydrosulfit-Küpe leicht mit gelber oder gelblich-brauner Farbe; aus der Küpe können die Ausgangs-Substanzen durch Oxydation mit Luft wieder ausgefällt werden. Im allgemeinen sind diese Verbindungen in den meisten organischen Lösungsmitteln wenig löslich. In heißem Nitro-benzol und Pyridin indessen sind sie ziemlich leicht löslich und fallen beim Erkalten aus diesen Lösungen aus. Bei den monosubstituierten Phenanthrachinonen konnte nicht bestimmt werden, welche der beiden Ketongruppen an der Reaktion beteiligt ist.

Beschreibung der Versuche.

1.2-Naphthathiophen-9'-phenanthren-indigo: Zur Darstellung dieser Verbindung wurden 1.04 g Phenanthrachinon in 30 ccm Essigsäure gelöst und eine Lösung von 1 g 1.2-Naphthoxythiophen in 10 ccm Essigsäure zugesetzt. Das Gemisch wurde kurze Zeit erhitzt und die heiße Lösung dann mit 0.5 ccm Salzsäure ($d = 1.19$) versetzt, worauf sich sofort ein schokoladenfarbiger Niederschlag abschied. Das Gemisch wurde hierauf noch 15 Min. zum Sieden erhitzt und heiß filtriert. Der Rückstand auf dem Filter wurde durch Auswaschen mit Essigsäure und Wasser gereinigt, einige Zeit mit Alkohol digeriert und heiß filtriert. Die so gesammelte Substanz krystallisiert aus Nitro-benzol als dunkelschokoladenbraunes Pulver, das bei 291° schmilzt. Es ist unlöslich in Alkohol und Aceton, mäßig löslich in heißem Pyridin, Xylol und Nitro-benzol. In konz. Schwefelsäure löst es sich mit bräunlichroter Farbe. Aus der Hydrosulfit-Küpe, in der es sich leicht mit dunkelgelber Farbe löst, färbt es Baumwolle in braunen Tönen.



$C_{26}H_{14}O_2S$. Ber. C 80.0, H 3.59. Gef. C 79.82, H 3.71.

1.2-Naphthathiophen-9'-[2'-nitro-phenanthren]-indigo wurde wie oben beschrieben aus 1.26 g 2-Nitro-phenanthrachinon und 1 g 1.2-Naphthoxythiophen in 100 ccm Essigsäure hergestellt, wobei die Kondensation durch 1 ccm konz. Salzsäure bewirkt wurde. Die Reinigung erfolgte wie schon beschrieben; aus Nitro-benzol krystallisiert die Verbindung in feinen, dunkelschokoladenfarbigen Nadeln, die oberhalb 300° schmelzen. Sie löst sich in konz. Schwefelsäure mit hellrosa Farbe und färbt Baumwolle aus der Hydrosulfit-Küpe schokoladenbraun.

$C_{26}H_{13}O_4NS$. Ber. C 71.72, H 2.98. Gef. C 71.61, H 3.06.

1.2-Naphthathiophen-9'-[4'-nitro-phenanthren]-indigo, analog aus 4-Nitro-phenanthrachinon und 1.2-Naphthoxythiophen hergestellt, wurde in ähnlicher Weise gereinigt. Aus Pyridin wurde der Farbstoff als schokoladenbraune, krystalline Masse erhalten, die bei 281° schmilzt. Er löst sich in Pyridin, Nitro-benzol und Xylol mit dunkelroter Farbe und färbt Baumwolle aus der Hydrosulfit-Küpe in hellrosavioletten Tönen an; in konz. Schwefelsäure ist er mit hellrosa Farbe löslich.

$C_{26}H_{13}O_4NS$. Ber. C 71.72, H 2.98. Gef. C 71.59, H 3.11.

1.2-Naphthathiophen-9'-[2'.7'-dinitro-phenanthren]-indigo wurde in ähnlicher Weise aus 0.75 g 2.7-Dinitro-phenanthrachinon und 0.5 g 1.2-Naphthoxythiophen in 130 ccm Essigsäure, die 1 ccm konz. Salzsäure enthielt, als schokoladenbrauner Niederschlag gewonnen, und, wie schon beschrieben, gereinigt. Das Produkt wurde aus Nitro-benzol, in dem es in der Kälte wenig löslich ist, als schokoladenbrauner Niederschlag erhalten, der nicht unter 295° schmilzt. Es ist sehr wenig löslich in den organischen Lösungsmitteln. In konz. Schwefelsäure löst es sich mit rotvioletter Farbe und färbt Baumwolle aus der Hydrosulfit-Küpe schokoladenbraun.

$C_{26}H_{12}O_6N_2S$. Ber. N 5.83. Gef. N 5.67.

1.2-Naphthathiophen-9'-[4'.5'-dinitro-phenanthren]-indigo wurde aus 4.5-Dinitro-phenanthrachinon und 1.2-Naphthoxythiophen hergestellt und in ähnlicher Weise gereinigt. Aus Nitro-benzol scheidet sich die Verbindung als bräunlichschwarze Masse ab, die über 295° schmilzt. Sie löst sich in konz. Schwefelsäure mit schöner hellroter Farbe und in der Hydrosulfit-Küpe leicht mit oranger Farbe. Baumwolle wird in bräunlich-violetten Tönen angefärbt.

$C_{26}H_{12}O_6N_2S$. Ber. N 5.83. Gef. N 5.79.

1.2-Naphthathiophen-9'-[2'-brom-phenanthren]-indigo wurde aus 2-Brom-phenanthrachinon und 1.2-Naphthoxythiophen dargestellt. Aus Pyridin krystallisiert die Verbindung als schokoladenbraunes Pulver, das nicht unter 295° schmilzt. Es löst sich leicht in der Hydrosulfit-Küpe mit gelber Farbe und färbt Baumwolle in hellbraunen Tönen. In konz. Schwefelsäure löst es sich mit bräunlichroter Farbe.

$C_{26}H_{13}O_2BrS$. Ber. Br 17.05. Gef. Br 17.01.

1.2-Naphthathiophen-9'-[dibrom-phenanthren]-indigo, aus dem Dibrom-phenanthrachinon des Dtsch. Reichs-Pat. 222206 und 1.2-Naphthoxythiophen nach den schon beschriebenen Methoden bereitet, krystallisiert aus Nitro-benzol in dünnen, langen, violettbraunen Nadeln, die oberhalb 295° schmelzen. Der Farbstoff ist in der Hydrosulfit-Küpe

nur schwer löslich und färbt Baumwolle hellrosa. In konz. Schwefelsäure löst er sich mit violetter Farbe.

$C_{26}H_{12}O_2Br_2S$. Ber. Br 29.19. Gef. Br 28.93.

1.2-Naphthathiophen-9'-[brom-dinitro-phenanthren]-indigo wurde aus Brom-dinitro-phenanthrachinon und 1.2-Naphthoxythiophen hergestellt. Aus Pyridin krystallisierte der Farbstoff in schwärzlichbraunen Nadeln, die oberhalb 300° schmelzen. In der Hydrosulfit-Küpe ist er ebenfalls schwer löslich und färbt Baumwolle in braunen Tönen. In konz. Schwefelsäure löst er sich mit violetter Farbe.

$C_{26}H_{11}O_2N_2BrS$. Ber. Br 14.31. Gef. Br 14.28.

1.2-Naphthathiophen-9'-[2'-amino-phenanthren]-indigo: Zur Darstellung dieser Verbindung wurde die filtrierte Lösung von 0.56 g 2-Amino-phenanthrachinon in 100 ccm heißem Alkohol mit 0.5 g 1.2-Naphthoxythiophen behandelt und zu der entstandenen Lösung 1 g fein gepulvertes, wasser-freies Natriumcarbonat hinzugefügt; dann wurde das Gemisch $\frac{1}{2}$ Stde. zum Sieden erhitzt, wobei sich allmählich hellrosa gefärbte Nadeln abschieden. Die Lösung wurde eingengt, heiß filtriert und der Rückstand mit Alkohol, dann wiederholt mit heißem Wasser ausgewaschen. Schließlich wurde mit Alkohol digeriert, heiß filtriert und aus Nitro-benzol umgelöst. Die hellrosaroten Nadeln mit kupferigem Glanz schmelzen nicht unter 295°. Die Verbindung ist unlöslich in Alkohol, wenig löslich in Pyridin; sie löst sich in heißem Nitro-benzol und Xylol mit hellrosaroter Farbe. Von der Hydrosulfit-Küpe, aus der sie Baumwolle in dunkel-violetten Tönen anfärbt, wird sie leicht mit gelber Farbe aufgenommen. In konz. Schwefelsäure löst sie sich mit violetter Farbe.

$C_{26}H_{16}O_2NS$. Ber. C 77.03, H 3.70. Gef. C 76.87, H 3.91.

1.2-Naphthathiophen-9'-[4'-amino-phenanthren]-indigo wurde in ganz ähnlicher Weise wie die vorhergehenden Verbindungen aus 4-Amino-phenanthrachinon und 1.2-Naphthoxythiophen in alkohol. Lösung hergestellt und wie oben beschrieben gereinigt. Der Farbstoff krystallisierte ebenfalls aus Nitro-benzol in hellrosaroten Nadeln, die oberhalb 300° schmelzen. In der Hydrosulfit-Küpe löst er sich mit oranger Farbe; er färbt Baumwolle in hellvioletten Tönen an und löst sich in konz. Schwefelsäure mit violetter Farbe.

$C_{26}H_{16}O_2NS$. Ber. C 77.03, H 3.70. Gef. C 76.81, H 3.89.

1.2-Naphthathiophen-9'-[2'-oxy-phenanthren]-indigo: Eine Lösung von 0.56 g 2-Oxy-phenanthrachinon und 0.5 g 1.2-Naphthoxythiophen in 60 ccm heißer Essigsäure wurde mit 1 ccm konz. Salzsäure behandelt und 15 Min. zum Sieden erhitzt, wobei sich ein bräunlich-schwarzer Niederschlag ausschied. Er wurde abfiltriert, das Filtrat eingengt und beim Erkalten eine weitere Menge erhalten. Beide Fraktionen wurden vermischt, mit verd. Essigsäure und Wasser ausgewaschen, in Pyridin gelöst und mit heißem Wasser wieder ausgefällt. Der Niederschlag wurde mit verd. Salzsäure erwärmt, filtriert und mit heißem Wasser ausgewaschen. So wurde ein bräunlich-schwarzes Pulver gewonnen, das nicht unter 295° schmolz. Es ist sehr leicht löslich in Pyridin und Nitro-benzol, mäßig löslich in heißer Essigsäure und wenig löslich in Alkohol. Aus seiner orangefarbenen Küpe färbt es Baumwolle in dunkelbraunen Tönen. In konz. Schwefelsäure löst es sich mit violetter Farbe.

$C_{26}H_{14}O_3S$. Ber. C 76.84, H 3.44. Gef. C 76.73, H 3.58.