

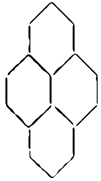
Polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe und Heterozyklen als neue Bausteine für die Synthese von Farbstoffen*

Von Dr. TH. HOLBRO

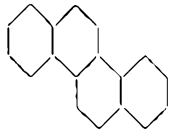
Giba Aktiengesellschaft, Basel

I

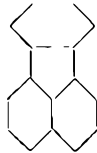
Der Beginn der Arbeiten, über die im folgenden zusammenfassend referiert werden soll, geht auf die Mitte der dreißiger Jahre zurück. Unsere Forschungsabteilung erhielt damals von der Teerverwertungsindustrie Muster polyzyklischer aromatischer Kohlenwasserstoffe, um die Möglichkeiten einer technischen Verwendung dieser Steinkohlenteerprodukte auf dem Farbstoffgebiete untersuchen zu können. Unsere besondere Aufmerksamkeit wurde dabei auf die vierkernigen Verbindungen Pyren (I), Chrysen (II) und Fluoranthen (III) gelenkt,



I



II

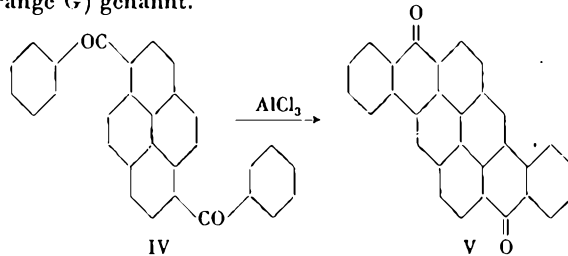


III

da es der Teerindustrie gelungen war, diese drei Produkte in technischem Ausmaße und zugleich in guter Reinheit zu isolieren. Der Gedanke, diese polyzyklischen Kohlenwasserstoffe als neue Bausteine in die Farbstoffsynthese einzubeziehen, war naheliegend, und die Aussicht, auf diese Weise der Farbstoffchemie neue Impulse verleihen zu können, sehr verlockend. So nahm denn, mit diesem Ziele vor Augen, R. TOBLER zusammen mit W. KERN ausgedehnte Untersuchungen auf allen wichtigeren Farbstoffgebieten auf. Als sich dann – auch vom technischen Standpunkt aus gesehen – die ersten interessanten Resultate zeigten, wurde die Arbeitsgruppe durch P. SUTTER und den Referenten erweitert – und es ist im Namen dieses Arbeitskreises, daß die erzielten Versuchsergebnisse an dieser Stelle zusammengefaßt werden.

Unsere Arbeiten konzentrierten sich mit der Zeit mehr und mehr auf das Gebiet der anthrachinoiden Küpenfarbstoffe, nicht zuletzt aus der Erwägung heraus, daß nirgends so wie hier sich der Aufbau vielkerniger Systeme in der Farbstoffchemie bewährt hatte. In einigen Fällen läßt sich sogar aus den Formeln bereits bekannter und wertvoller Küpenfarbstoffe die Struktur einzelner polyzyklischer Kohlenwasserstoffe, die in unsere Untersuchungen einbezogen wurden, herauslesen. Als Bei-

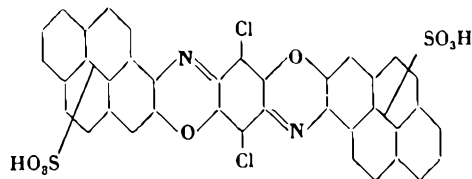
spiele seien das Dibenz-pyren-chinon (Indanthrengold-gell GK) sowie das aus 3,8-Dibenzoyl-pyren (IV) präparativ darstellbare Pyranthron (V, Indanthrengold-orange G) genannt.



Eine weitere Erwägung, die unsere Arbeiten mehr und mehr auf das Gebiet der hochwertigsten Textilfarbstoffe konzentrieren ließ, waren Überlegungen kalkulatorischer Natur, die in der industriellen Farbstoffforschung eine leider nicht unwesentliche Rolle spielen: Da Pyren, Chrysen und Fluoranthen um ein Mehrfaches teurer sind als die klassischen Farbstoffbausteine Benzol, Naphthalin und Anthracen, erschien eine technische Verwertung der neuen Ausgangsmaterialien nur dann möglich, wenn sich daraus Farbstoffe herstellen ließen, die sich durch besonders wertvolle Eigenschaften, wie z. B. hervorragende Echtheiten, auszeichnen würden.

Nach Aufnahme unserer Arbeiten erwies sich durch das Erscheinen zahlreicher Patente, daß die I. G. Farbenindustrie bereits einige Jahre vor uns mit ähnlichem Ziele die Bearbeitung des Gebietes der polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffe aufgenommen hatte. In diesem Zusammenhang sei auf die umfassende Abhandlung von H. VOLLMANN und Mitarbeitern aus den Höchster Laboratorien der I. G. Farbenindustrie über Pyrenderivate hingewiesen¹.

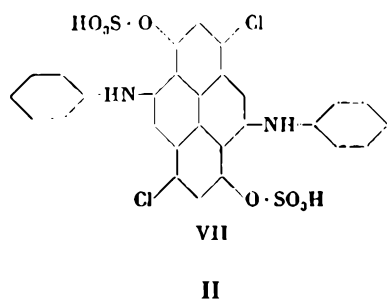
Später zeigte es sich weiter, daß es der I. G. Farbenindustrie gelungen war, in technischem Umfange zwei Farbstoffe auf dem Pyren aufzubauen und in den Handel zu bringen, nämlich das Siriuslichtblau F3GL (VI) und das Anthrasolgrün I3G (VII).



VI

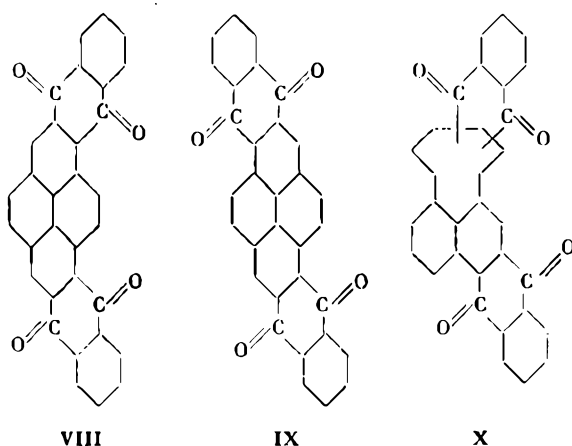
* Die nachfolgende Arbeit stellt eine etwas verkürzte Fassung des im Frühjahr 1952 vor den Chemischen Gesellschaften Basel und Zürich gehaltenen Vortrages dar.

¹ H. VOLLMANN, H. BECKER, M. CORELL und H. STREECK, Liebigs Ann. Chem. 531, 1 (1937).



Die erste Aufgabe, die uns gestellt war, bestand darin, in gegebenen Farbstoffsystemen an Stelle einzelner klassischer Bestandteile, wie z. B. des Benzol-, Naphtalin- oder Anthrachinonrestes, polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe einzufügen. Diese Arbeitshypothese erlaubte es, auf relativ raschem Wege zu verschiedenartigsten Farbstoffen zu gelangen. Der Übersichtlichkeit wegen sei darauf verzichtet, den Verlauf dieser synthetischen Arbeiten in chronologischer Reihenfolge zu schildern. Es soll vielmehr versucht werden, die verschiedenen Farbstoffsynthesen geordnet nach den einzelnen Farbstoffgebieten und -systemen anhand ausgewählter typischer Beispiele zu beschreiben. Da dieser Teil unserer Arbeiten bereits an anderer Stelle veröffentlicht worden ist², wird er im folgenden unter Hinweis auf die Patentliteratur in sehr konzentrierter Form zusammengefaßt.

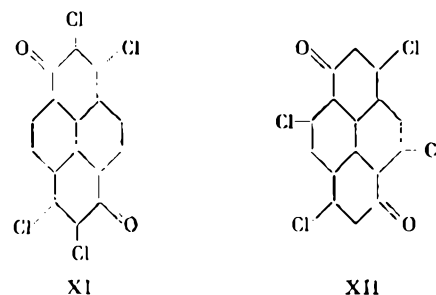
Phtaloyl-Kohlenwasserstoffe: Während die bereits bekannten Monophtaloyl-pyrene, -chrysen und -fluoranthene eine nur untergeordnete Affinität zur Faser besitzen, führt die Herstellung von Diphtaloylpyrenen (VIII, IX) und Diphtaloylfluoranthenen (X) durch Umset-



zung der entsprechenden Kohlenwasserstoffe mit 2 Mol Phtalsäureanhydrid in Gegenwart von Aluminiumchlorid als Kondensationsmittel zu gelben Küpfenfarbstoffen^{3,4}.

Verküpfbare Chinone: Von den verschiedenen bekannten Chinonen des Pyrens, Chrysens und Fluoranthens haben sich bis heute nur diejenigen des Pyrens zum Aufbau brauchbarer Küpfenfarbstoffe als geeignet er-

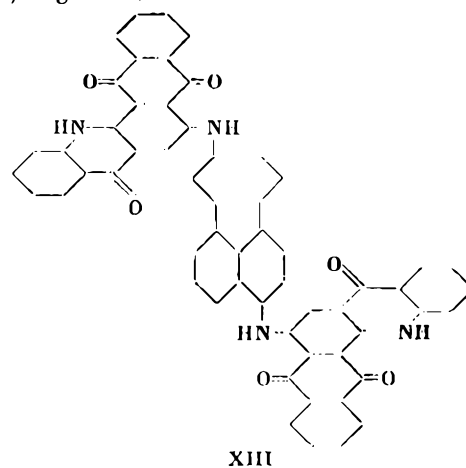
wiesen. So lassen sich die 4,5,9,10- und 2,5,7,10-Tetrachlor-3,8-pyrenchinone (XI und XII) durch Kondens-



sation mit aromatischen Aminen zu grünen Küpfenfarbstoffen umsetzen, unter denen der Basisfarbstoff des bereits erwähnten Anthrasolgrüns I3G (VII) besonders hervorsteht^{5,6}.

Ferner sei erwähnt, daß durch Erhitzen von Oxypyren oder Oxypyrenschwefelsäuren mit Schwefelsäure violett-schwarze Farbstoffe mit Chinoncharakter entstehen, deren Konstitution jedoch noch nicht aufgeklärt ist⁷.

Anthrimide: Zu dieser Produktenklasse gelangt man am besten durch Umsetzung verschiedenster Halogen-derivate polyzyklischer aromatischer Kohlenwasserstoffe mit verküpfbaren Aminen in Gegenwart von Kupfersalzen und säurebindenden Mitteln⁸. Als Beispiel sei das Kondensationsprodukt aus 4,11-Dibromfluoranthen und 2 Mol 4-Aminoanthrachinon-1(N),2-benzacridon (XIII) angeführt,



das einen grünen lichteuchten Farbstoff darstellt. Die meisten Verbindungen dieser Gruppe lassen sich jedoch nicht oder nur schwierig verküpfen. Ihre große Bedeutung liegt aber darin, daß sie das Ausgangsmaterial für die wertvollen Anthrimidcarbazole bilden. Die zugrunde liegende Reaktion soll am Beispiel des Kondensationsproduktes aus 2,8-Dibromchrysen und 2 Mol 1-Amino-4-benzoylaminoanthrachinon (XIV) veranschaulicht werden:

² TH. HOLBRO, J. Appl. Chem. 3, 1 (1953).

³ Ciba, DRP 725 164, 733 753.

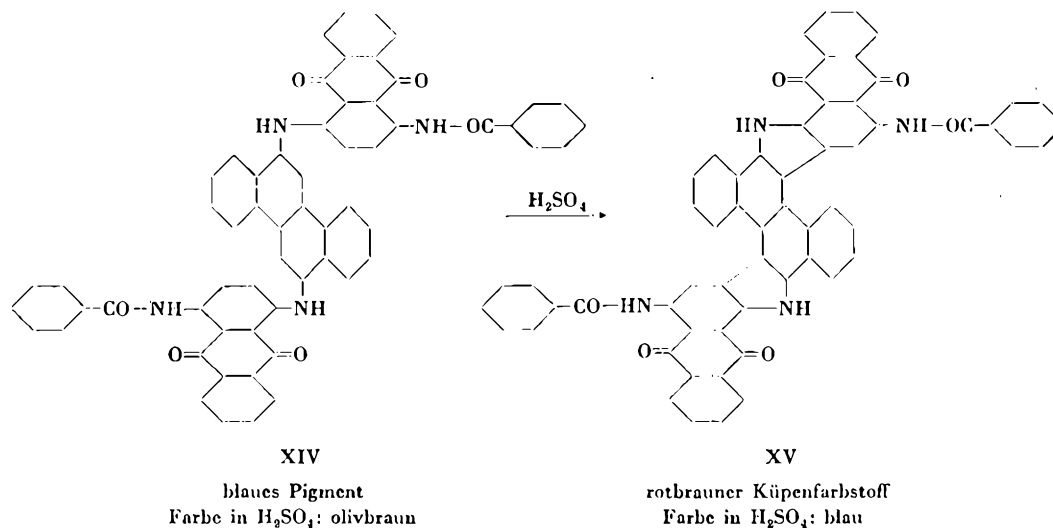
⁴ E. CLAR, Petrocarbon Ltd., BP 678 172.

⁵ I. G. Farbenindustrie, DRP 624 168.

⁶ Ciba, DRP 646 638, FP 793 083.

⁷ Ciba, DRP 737 627.

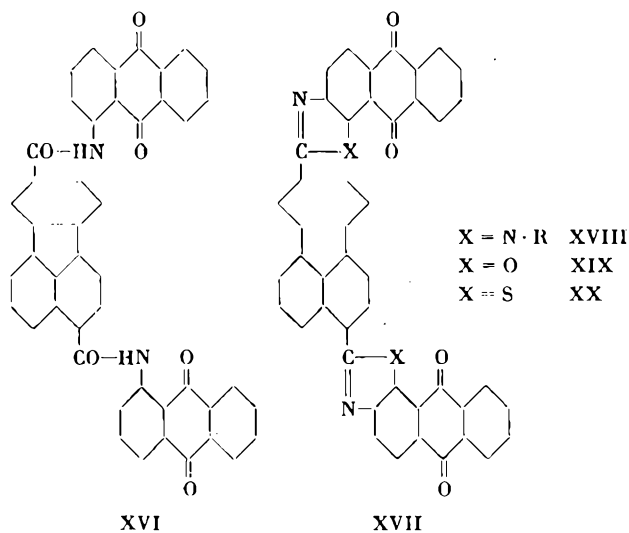
⁸ Ciba, DRP 748 788, FP 839 137.



Unter dem Einfluß eines dehydrierenden sauren Kondensationsmittels – im vorliegenden Falle von konzentrierter Schwefelsäure – bilden sich bei gewöhnlicher Temperatur zwei Carbazolringe. Dabei ist das Umschlagen der Lösungsfarbe und die Entwicklung von schwelliger Säure als Folge der oxydierenden Wirkung der Schwefelsäure charakteristisch. Der so erhaltene Farbstoff (XV) färbt Baumwolle in sehr echten, rotbraunen Tönen. Diese leicht verlaufende Bildung von Carbazolderivaten war früher nur bei gewissen reinen Anthrimiden bekannt, im Falle von Arylaminoanthrachinonen hingegen neu und überraschend. Die neue Reaktion, die unabhängig von uns und – wie wir später feststellen konnten – ungefähr gleichzeitig auch durch die I.G. Farbenindustrie für gewisse Anthrachinonylamine der Benzol-, Diphenyl- und Naphtalinreihe⁹ aufgefunden wurde, bietet dem Chemiker eine große Zahl von Variationsmöglichkeiten¹⁰. Unter den so dargestellten Produkten finden sich Küpenfarbstoffe, die sich durch interessante Nuancen, vor allem wertvolle Brauntöne, und außerordentlich gute Echtheiten auszeichnen, wobei die hervorragende Lichtechtheit besonders hervorzuheben ist. Sie können zu den echten Farbstoffen gezählt werden, die in der Technik Eingang gefunden haben.

Acylaminoanthrachinone und davon abgeleitete Azole: Als Ausgangsprodukte dienen die Carbonsäuren der polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffe. Beispielsweise erhält man durch Umsetzung von Fluoranthren-4,11-dicarbonsäurechlorid mit 2 Mol 1-Aminoanthrachinon einen grünlich gelben Küpenfarbstoff (XVI). Die Variationsmöglichkeiten sind auch hier mannigfaltiger Natur. Insbesondere gelingt es auf dem Gebiete der Acylamine, farbstarke Produkte der Gelbreihe herzustellen¹¹.

Bei Verwendung von Aminoanthrachinonverbindungen, die in o-Stellung zur Aminogruppe einen weiteren Substituenten, wie z. B. eine Oxy-, Halogen-, Nitro-, Mercapto- oder eine zweite Aminogruppe enthalten, gelangt man zu den sogenannten Azolen, wodurch das vorliegende Gebiet eine interessante Ausweitung erfährt.



Das Formelbild XVII veranschaulicht diesen Azoltyp, dem die Imidazol- (XVIII), Oxazol- (XIX) und Thiazol- (XX) Farbstoffe angehören.

Anthrachinonacridonfarbstoffe: Durch Umsetzung von 3-Brompyren mit 1-Aminoanthrachinon-2-carbonsäureester und anschließenden Ringschluß erhält man das grüne Pyrenacridon (XXI)¹².

Gegenüber dem althbekannten rotviolettten Anthrachinonbenzacridon läßt sich eine auffallend starke Nuancenverschiebung feststellen. Vom 3,8-Dibrompyren ausgehend, gelangt man in analoger Weise zu dem lichtechten olivgrünen Diacridonfarbstoff (XXII)¹³.

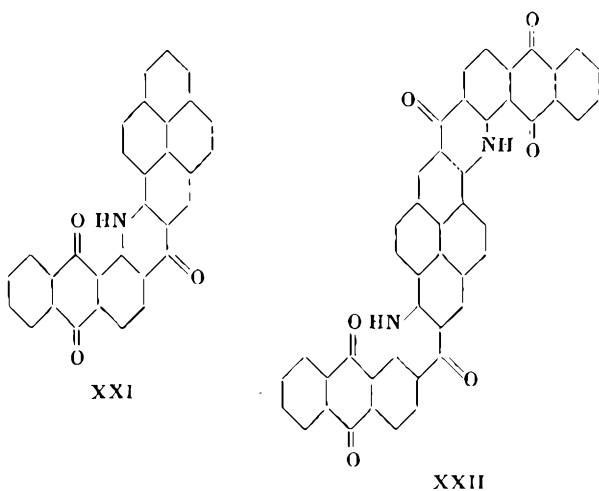
⁹ I. G. Farbenindustrie, FP 839524.

¹⁰ Ciba, DRP 731426, 740265, 743677, 844777, 878997.

¹¹ Ciba, DRP 742326.

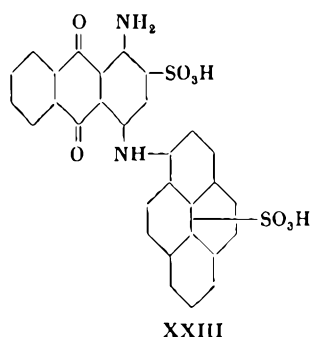
¹² Ciba, DRP 728544.

¹³ Ciba, DRP 743767.



Verschiedene Farbstoffe: Ganz kurz sei noch auf Arbeiten eingegangen, die die Eingliederung polyzyklischer aromatischer Kohlenwasserstoffe auf dem Gebiete anderer als demjenigen der Küpenfarbstoffe zum Ziele hatten:

So gelingt es z. B. durch Einführung eines 3-Aminopyrensulfonylrestes in die 4-Stellung der 1-Aminoanthrachinon-2-sulfonsäure, zu einem reinen gelbgrünen *Wollfarbstoff* (XXIII) zu gelangen¹⁴.



Weiter lassen sich durch Schwefeln polyzyklischer aromatischer Kohlenwasserstoffe orange und braune *Schwefelfarbstoffe* darstellen¹⁵.

Auch auf dem Gebiete der *Azofarbstoffe* wurden insbesondere mit Chrysen- und Pyrenderivaten eine große Zahl von Versuchen durchgeführt. Amine und Aminosulfonsäuren dieser Kohlenwasserstoffe lassen sich in normaler Weise diazotieren und kuppeln. Diese Arbeitsrichtung führte im Falle des Pyrens zu Polyazofarbstoffen, die sich durch gute Substantivität und Lichtechtheit sowie bemerkenswert klare Nuancen auszeichnen¹⁶. Weiterhin lassen sich Oxyderivate und Oxysulfonsäuren mit Diazoniumverbindungen normal umsetzen. Bemerkenswerte Effekte ließen sich ferner durch Einbau des Pyrenrestes in 2,3-Oxynaphtoesäurearylide, d. h. auf dem Gebiete der Naphtol-AS-Farbstoffe, erzielen¹⁷.

¹⁴ Ciba, DRP 734 975.

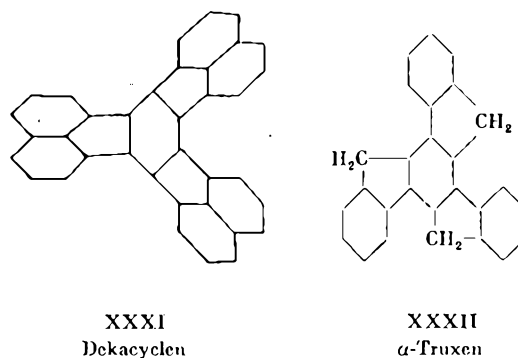
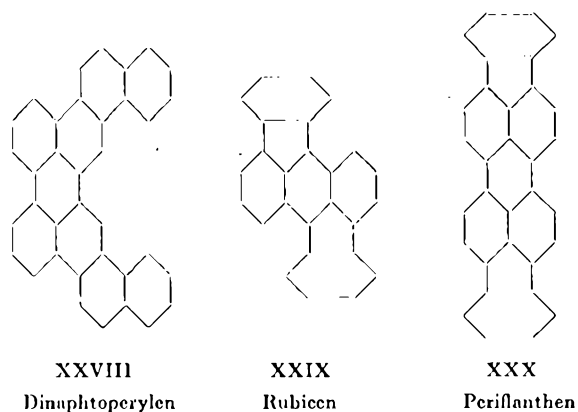
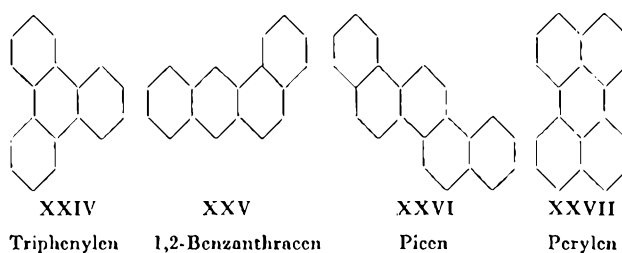
¹⁵ Ciba, DRP 656 319, 688 908.

¹⁶ W. Anderau, Ciba, DRP 849 736.

¹⁷ Ciba, DRP 723 238.

III

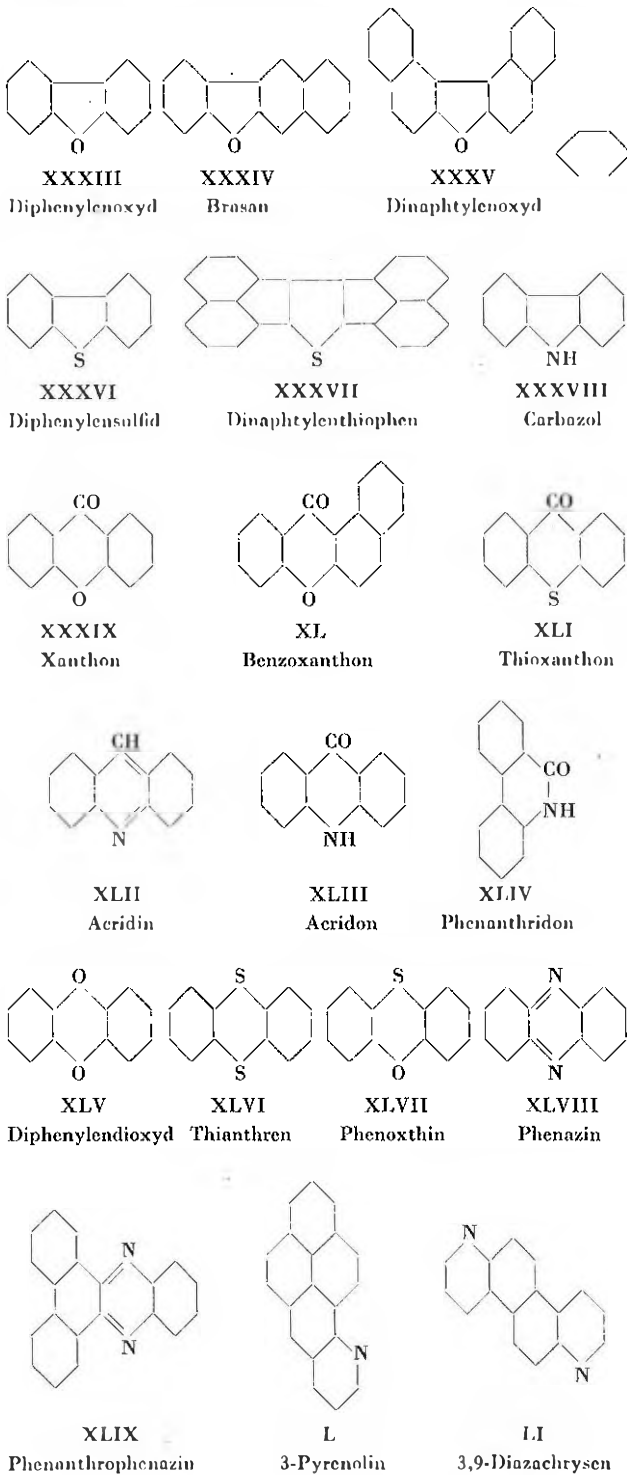
Ein Vergleich der auf den verschiedenen Farbstoffgebieten erhaltenen Resultate führt zum Schluß, daß es vor allem auf dem Gebiete der Anthrimidcarbazole und der Acylaminoanthrachinone gelingt, technisch interessante Farbstoffe zu erhalten. Es wurden deshalb, insbesondere in diesen beiden Reihen, die Untersuchungen nicht nur auf das Pyren, Chrysen und Fluoranthren beschränkt, sondern auf alle einigermaßen gut zugänglichen polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffe ausgedehnt. Neben Fluoren und Phenanthren seien hier die nachstehenden Verbindungen, die aus dem Steinkohlenteer bzw. aus anderen natürlichen Rohmaterialien gewonnen oder nach bekannten Herstellungsverfahren synthetisiert werden können, besonders erwähnt:



IV

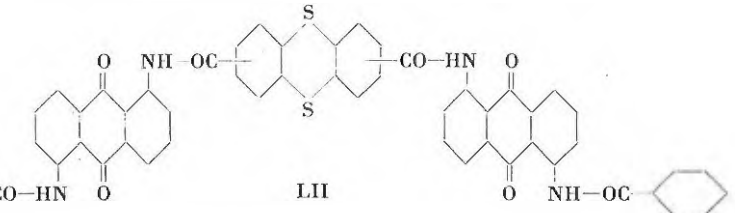
Weitere Untersuchungen befaßten sich mit der Einbeziehung mehrkerniger Heterozyklen als Bausteine

für die Farbstoffsynthese¹⁸. Die nachstehende Aufstellung stellt eine Reihe heterozyklischer Grundkörper dar, die nach Überführung in die verschiedensten Substitutionsprodukte zum Aufbau von Farbstoffen verwendet wurden:

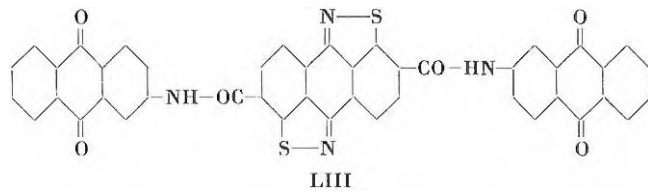


Vor allem auf dem Gebiete der Acylaminoanthrachinone lassen sich auf solchen Heterozyklen ausgezeich-

nete Farbstoffe aufbauen. So zeichnet sich der von der Thianthrendicarbonsäure abgeleitete gelbe Farbstoff (LII)



durch hervorragende Echtheiten aus, während es sich bei dem grünstichig gelben Farbstoff (LIII) der 1,5-Anthrathiazol-2,6-dicarbonsäure



wohl um den farbstärksten unter den auf dem vorliegenden Arbeitsgebiete dargestellten Farbstoffen handelt. An dieser Stelle sei auch auf die systematischen Arbeiten der I. G. Farbenindustrie über den Aufbau heterozyklischer nicht faserschädigender Küpenfarbstoffe hingewiesen¹⁹.

V

Wenn wir die Ergebnisse unserer Arbeiten überblicken, so darf als wohl wichtigste Erkenntnis die Tatsache festgehalten werden, wonach die in Farbstoffsysteme eingebauten polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffe und Heterozyklen sich nicht nur als indifferente Füllmassen verhalten, sondern sehr oft – und dies betrifft insbesondere die vierkernigen Kohlenwasserstoffe Chrysen, Fluoranthren und Pyren – die Eigenschaften der Farbstoffe, wie Farbstärke, Nuance oder Echtheiten, entscheidend und in interessanter Weise beeinflussen.

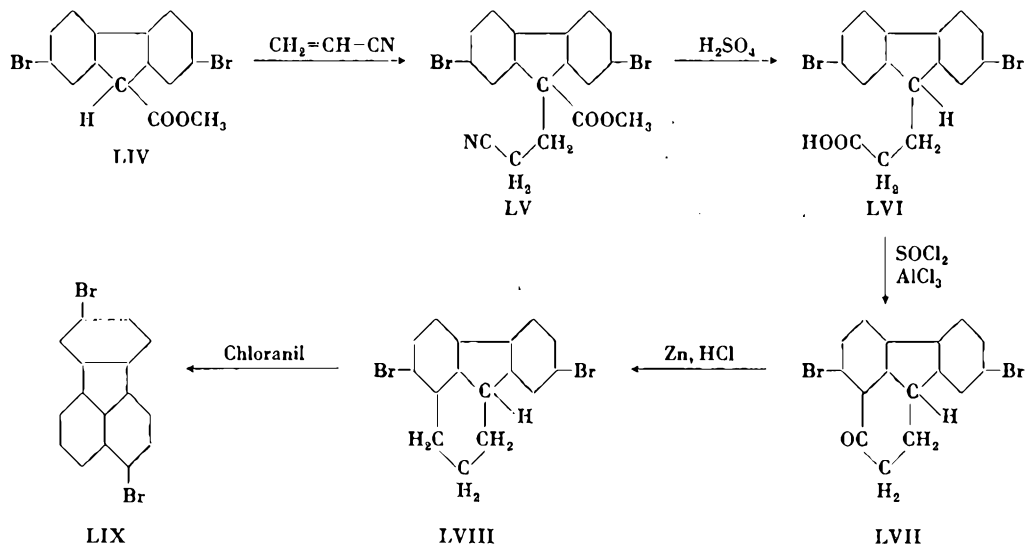
Was die Farbstärke der Färbungen anbetrifft, sind es vor allem die auf Disubstitutionsprodukten der polyzyklischen Verbindungen aufgebauten Farbstoffe, die sich besonders auszeichnen. Diese Tatsache kann zwanglos in Parallele zu der bekannten Hypothese gebracht werden, wonach ein substantiver Baumwollfarbstoff eine langgezogene Molekülstruktur aufweisen muß, wenn ein hoher Grad von Substantivität, d. h. eine befriedigende Fixierung an die Celluloseketten, gewährleistet sein soll. Daß Disubstitutionsprodukte für die Bildung langgezogener Farbstoffmoleküle besonders prädestiniert sind, ist offensichtlich.

Es sind nun vor allem die Disubstitutionsprodukte des Fluoranthrens, die beim Aufbau der verschiedensten Farbstoffsysteme immer wieder zu bemerkenswert in-

¹⁸ Ciba, DRP 733 756, 836 689, 855 144, FP 864 693.

¹⁹ M. KUNZ, Z. angew. Chem. 52, 276 (1939).

tensiv färbenden Produkten führten. Es hat uns deshalb ganz besonders interessiert, einen etwas besseren Einblick in die Substitutionsverhältnisse des Fluoranthens zu erhalten und vor allem die Konstitution des wichtigsten und am besten zugänglichen Fluoranthens-Disubstitutionsproduktes, des Dibromfluoranthens – das auf einfache Weise in weitere, für die Farbstoffsynthese interessante Zwischenprodukte, wie die Dicarbonsäure und das Diamin, übergeführt werden kann – aufzuklären. Dies gelang durch die folgende Synthese²⁰:

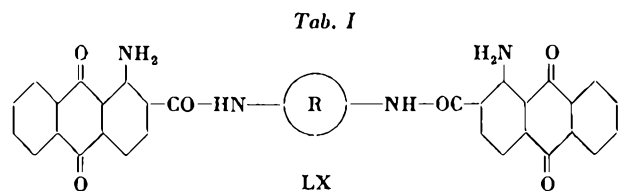


Die Kondensation von 2,7-Dibromfluoren-9-carbonsäuremethylester (LIV) mit Acrylnitril zum Dibromcarbomethoxyfluoren-propionsäurenitril (LV) erfolgt praktisch quantitativ. Die Verseifung bei höherer Temperatur führt unter Decarboxylierung direkt zur Dibromfluorenpropionsäure (LVI), die sich nach Überführung in das Säurechlorid leicht mit AlCl_3 zu LVII ringschließen läßt. Durch Clemmensen-Reduktion erhält man das 4,11-Dibromtetrahydrofluoranthene (LVIII), und schließlich gelangt man durch Dehydrieren mit Chloranil zum 4,11-Dibromfluoranthene (LIX), das sich mit dem durch Bromieren von Fluoranthene leicht zugänglichen Farbstoffzwischenprodukt als identisch erwies. Auch durch oxydativen Abbau des Dibromfluoranthens zum bekannten 2,7-Dibromfluorennon konnten wir die 4,11-Stellung der beiden Bromatome beweisen, ein Weg, der ungefähr zur gleichen Zeit auch von CAMPBELL und Mitarbeitern eingeschlagen worden ist²¹.

Wenn wir die Formeln von 4,11-Disubstitutionsprodukten des Fluoranthens näher betrachten, so sehen wir, daß die Substituenten eine zur p,p' -Stellung des Diphenyls vergleichbare Position einnehmen. Da nun aber auf p,p' -Derivaten des Diphenyls aufgebaute Farbstoffe sich in den verschiedensten Systemen durch eine be-

merkenswerte Substantivität und Stärke der Färbungen auszeichnen, schien es reizvoll, Farbstoffe des Fluoranthens und Diphenyls, wie z. B. vom 4,11-Diaminofluoranthene und Benzidin, dem Grundkörper des ersten substantiven Direktfarbstoffes, sich ableitende Farbstoffe, miteinander zu vergleichen. Eine solche Gegenüberstellung wird durch Tab. I veranschaulicht: Die drei Vergleichsfarbstoffe vom Säureamid-Typus (LX) wurden aus 4,11-Diaminofluoranthene (LXI), Benzidin (LXII) und p -Phenylendiamin (LXIII) durch

Umsetzung mit 2 Molen 1-Aminoanthrachinon-2-carbonsäurechlorid gewonnen. Das 4,11-Diaminofluoranthene erhält man in eindeutiger Weise aus der Dicarbonsäure durch Curtiuschen Abbau des Azides. Da die drei Farbstoffe ähnliche Nuancen besitzen – sie gehören alle der Rotreihe an – ist der Kolorist in der Lage, einen einigermaßen genauen Stärkevergleich zu geben. Tab. I zeigt, daß der Fluoranthenefarbstoff, trotz des größeren



$\text{H}_2\text{N}-\text{R}-\text{NH}_2$	Stärke der Färbung auf Baumwolle
LXI	
LXII	
LXIII	

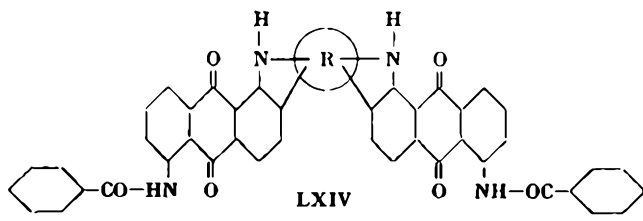
²⁰ TH. HOLBRO und E. TAGMANN, Helv. Chim. Acta 33, 2178 (1950).



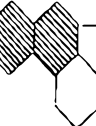
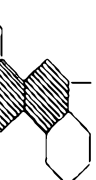
²¹ N. CAMPBELL, W. W. EASTON, J. L. RAYMENT und J. F. K. WILSHIRE, J. Chem. Soc. 1950, 2784.

farblosen Molekülanteils und trotz der Tatsache, daß die Färbungen mit gleichen Gewichtsteilen an Farbstoff und nicht etwa mit molaren Mengen erhalten wurden, eher noch stärkere Färbungen ergibt als der Benzidin-farbstoff, während das auf p-Phenylendiamin aufgebaute Rot in der Stärke deutlich abfällt. Es ist selbstverständlich, daß dieser Vergleich sich nur auf die für den Koloristen entscheidende Stärke der Färbungen bezieht und kein absolutes Maß für die Substantivität der Leukokörper oder die Farbintensität der Verbindungen selbst geben will.

Der Einbau polyzyklischer aromatischer Kohlenwasserstoffe und Heterozyklen in Farbstoffsysteme kann sich aber nicht nur in bezug auf Farbstärke, sondern sehr oft auch in bezug auf die Echtheitseigenschaften, vor allem auf die so wichtige Lichtechtheit, günstig auswirken. Auch hier stehen wiederum die vierkernigen Kohlenwasserstoffe im Vordergrund des Interesses. Dies sei an zwei Versuchsreihen, die dem Gebiete der Anthridin-carbazole entnommen sind, veranschaulicht:

Tab. II



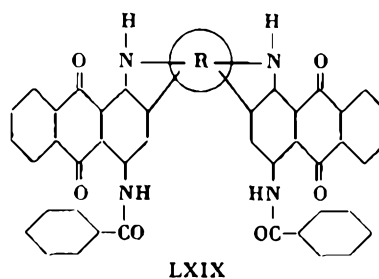
R	Nuance der Baumwollfärbung	Lichtechtheit der Baumwollfärbung
 LXV	rotbraun	6
 LXVI	braun	6-7
 LXVII	braun	7
 LXVIII	gelbbraun	8

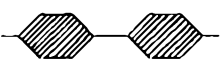
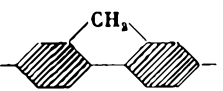
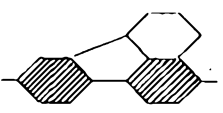
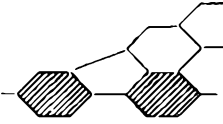
Die vier Vergleichsfarbstoffe des oben dargestellten Typs (LXIV) wurden durch Umsetzung von Dibromderivaten des Benzols (LXV), Naphtalins (LXVI), Phenanthrens (LXVII) und Chrysens (LXVIII) mit 2 Mol 1-Amino-5-benzoylaminoanthrachinon und anschließendem Ring-

schluß mit Schwefelsäure erhalten. Die letzten drei Farbstoffe sind besonders gut miteinander vergleichbar. Alle enthalten den Naphtalinrest, der an den gleichen Stellen mit den NH-Brücken verbunden ist. Die Gegenüberstellung zeigt, wie die Erhöhung der Ringzahl eine Erhöhung der Lichtechtheit zur Folge hat. Diese ist in den üblichen Noten ausgedrückt, wobei 1 die schlechteste und 8 die beste Note bedeuten. Ausgehend vom m-Dibrombenzol erhält man einen rotbraunen Farbstoff mit der Lichtechtheit 6. 2,6-Dibromnaphtalin ergibt ein Braun mit der Note 6-7, 6,10-Dibromphenanthren ein Braun mit 7 als Lichtechtheit, und aus 2,8-Dibromchrysen läßt sich der lichtechteste Farbstoff herstellen. In dunklen Tönen verdient er die Maximalnote 8.

Tab. III bezieht sich auf vier vergleichbare Farbstoffe eines weiteren Anthrachinoncarbazol-Typs (LXIX), der anstelle des 1-Amino-5-benzoylaminoanthrachinons das 1-Amino-4-benzoylaminoanthrachinon als verküpfbare Komponente aufweist. Alle Farbstoffe enthalten das Diphenylskelett, das in p,p'-Stellung mit den NH-Gruppen verknüpft ist.

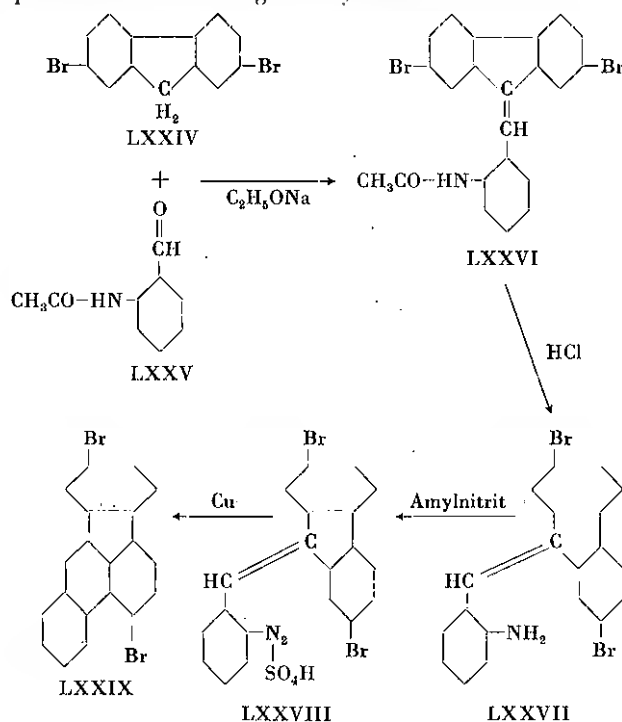
Tab. III



R	Nuance der Baumwollfärbung	Lichtechtheit der Baumwollfärbung
 LXX	schwarzbraun	5
 LXXI	schwärzliches Olivbraun	5-6
 LXXII	schwarzbraun	8
 LXXIII	schwarzbraun	6-7

Das p,p'-Dibromdiphenyl ist das Ausgangsprodukt eines schwarzbraunen Farbstoffes (LXX) mit der Lichtechtheitsnote 5. Das 2,7-Dibromfluoren ergibt ein schwärz-

liches Olivbraun (LXXI), das bereits etwas besser lichtecht ist (5-6). Das vierkernige 4,11-Dibromfluoranthen führt zu einem Schwarzbraun (LXXII), das zu den lichtechtesten Farbstoffen gezählt werden darf. Das 4,11-Dibrom-5,6-benzofluoranthen ergibt ebenfalls ein interessantes Schwarzbraun (LXXIII), das jedoch in bezug auf Lichtechtheit wie auch in bezug auf Farbstärke den Fluoranthenfarbstoff nicht erreicht. Dieser Befund stellt keinen Sonderfall dar. Es ist uns bis jetzt nicht gelungen, nach irgendeiner der geschilderten Methoden auf fünf- und mehrkernigen aromatischen Kohlenwasserstoffen – vom technischen Standpunkte aus gesehen – ebenso gute Farbstoffe aufzubauen, wie dies in der Reihe der vierkernigen Verbindungen der Fall ist. Das 4,11-Dibrom-5,6-Benzofluoranthen stellt übrigens das erste wohldefinierte Disubstitutionsderivat der Fluoranthenreihe dar. Wir erhielten dieses Zwischenprodukt durch die folgende Synthese²²:



²² R. TODLER, TH. HOLBRO, P. SUTTER und W. KERN, *Helv. Chim. Acta* 24, 100 E (1941).

2,7-Dibromfluoren (LXXIV) wird mittels Natriumäthylat mit 2-Acetaminobenzaldehyd (LXXV) zu 2,7-Dibrom-9-(2-acetaminobenzal)-fluoren (LXXVI) kondensiert. Hierauf wird die Acetaminogruppe verseift, das entstandene Amin (LXXVII) mit Amylnitrit in die Diazoverbindung (LXXVIII) verwandelt und schließlich durch Erwärmen mit Kupferpulver der Ringschluß zum 4,11-Dibrom-5,6-benzofluoranthen (LXXIX) herbeigeführt.

Auf die Beziehungen zwischen Konstitution und Farbe kann im Rahmen der vorliegenden Arbeit nicht eingegangen werden. Die Aufklärung dieser Zusammenhänge müßte das Thema besonderer Untersuchungen bilden, die der Chemiker allein nicht durchführen kann. Es sei lediglich nochmals die Tatsache festgehalten, wonach die Eingliederung polyzyklischer aromatischer Kohlenwasserstoffe und Heterozyklen in Farbstoffsystemen öfters bemerkenswerte Farbverschiebungen zur Folge haben kann.

VI

In den Abschnitten I-V wurde versucht, einen zusammenfassenden Überblick über Untersuchungen zu geben, die auf einem von der Farbstoffchemie in neuerer Zeit besonders beachteten Gebiete durchgeführt worden sind und die es unter anderem ermöglicht haben, für einige polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe und Heterozyklen eine erstmalige technische Verwendung zu finden. Die zukünftige Entwicklung auf dem vorliegenden Farbstoffgebiete wird weitgehend vom weiteren Ausbau der Chemie der polyzyklischen Verbindungen abhängen. Da nun aber an der Verfeinerung der Aufarbeitungsmethoden für Steinkohle, Braunkohle, Öl und andere natürliche, für die organisch-chemische Industrie wichtige Rohstoffe intensiv gearbeitet wird und überall an Hochschulen und in der Industrie die Synthese polyzyklischer Verbindungen und ihrer Derivate ein besonderes Interesse beansprucht, darf die Erwartung ausgesprochen werden, daß diese Entwicklung auch die Farbstoffchemie in interessanter und fruchtbarer Weise weiter beeinflussen wird.