

Die Chemie der Aminonaphtochinone*

Von ERNEST MERIAN

Sandoz AG, Basel

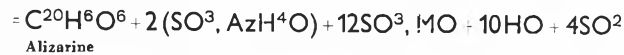
Ausgehend von einem Überblick über die Chemie des Naphtazarins und des Naphtazarinzwischenprodukts wird über einige neuere synthetische Arbeiten in dieser Farbstoffklasse berichtet, welche zu violetten, blauen und grünen Dispersionsfarbstoffen geführt haben. Außerdem wird die Konstitutionsaufklärung des als erstes rauchgasechtes Acetatseidenblau bekanntgewordenen Artisilblaus GFL besprochen. Aus einigen spektrographischen Aufnahmen, aber auch aus chemischen Erwägungen kann mit einer gewissen Wahrscheinlichkeit geschlossen werden, daß die Resonanzstrukturen des Naphtazarinzwischenprodukts und seiner Abkömmlinge der Grenzformel 4,8-Di(gegebenenfalls subst.)amino-1,5-naphtochinon nahekommen könnten, womit die Existenz von 1,5-Naphtochinonen erstmals nachgewiesen wäre.

I. Einleitung

1861 versuchte M.Z. ROUSSIN¹ aus Dinitronaphtalin Alizarin herzustellen und entdeckte dabei das Naphtazarin, welches später als Alizarinschwarz eine gewisse Rolle spielen sollte (Formel 1). Zahlreiche Patentschrif-



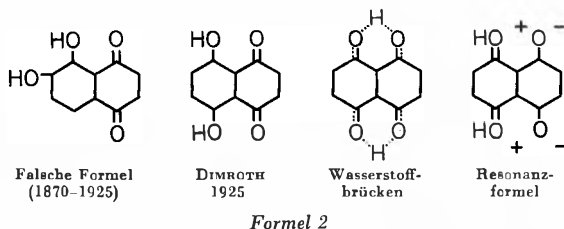
Binitronaphtaline



Alizarine

Formel 1. Von M.Z. ROUSSIN, 1861

ten² befaßten sich mit der Herstellung dieser Verbindung, deren Konstitution jedoch erst 1925 von O. DIMROTH und FR. RUCK³ mit Hilfe der Borsäureesterreaktion als 5,8-Dihydroxy-1,4-naphtochinon erkannt wurde (Formel 2). Ein weiterer Beweis dieser Konstitution ist



* Vortrag, gehalten am 23. April 1959 vor der Basler Chemischen Gesellschaft.

¹ C. R. Acad. Sci. 52 (1861) 1033.

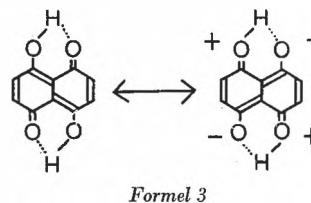
² DRP 71386 (Bayer, 1892). DRP 76922 (BASF, 1893). DRP 77330 (Bayer, 1893). DRP 79406 (BASF, 1894). DRP 84892 (Ösinger, 1895).

³ Liebigs Ann. Chem. 446 (1925) 123. Ferner P. PFEIFER, Ber. dtsch. chem. Ges. 60 (1927) 111. – Über das entsprechende o-Naphtazarin vgl. O. DIMROTH, Liebigs Ann. Chem. 456 (1927) 177. J. F. GARDEN und R. H. THOMSON, Chem. & Ind. 37 (1954) 1146; J. Chem. Soc. 1957, 2483–9.

die Synthese des Naphtazarins aus Hydrochinon und Maleinsäureanhydrid⁴. Hingegen ist die Oxydation von Juglonen zu Naphtazarinen bisher nicht gelungen. In Wirklichkeit enthält das Naphtazarinmolekül in den *peri*-Stellungen Wasserstoffbrücken. Das Molekül ist jedoch nach D. HADZI und N. SHEPPARD⁵ nicht spiegelsymmetrisch gebaut, wie J. PALACIOS und R. SALVIA⁶ und andere⁷ annahmen. Erwähnenswert sind die außerordentlich starken Verschiebungen der Hydroxyl- und Carbonylfrequenzen (siehe Abb. 1).

	normal	Naphtazarin	Chinizarin
ν (OH)	3620 cm^{-1}	3070 cm^{-1}	3030 cm^{-1}
ν (C=O)	1680 cm^{-1}	1614 cm^{-1}	1632 cm^{-1}
ν (C–O)	1350 cm^{-1}	1340 cm^{-1}	1312 cm^{-1}
δ (OH)	1200 cm^{-1}	1230 cm^{-1}	1220 cm^{-1}

Auf die beträchtlichen Unterschiede der Lage der Frequenzen zwischen Naphtazarin und Chinizarin wurde unseres Wissens bis jetzt nicht hingewiesen. Sie sind nicht allein durch den Übergang vom Naphtalinderivat zum Anthracenderivat zu erklären. Zum Beispiel beträgt die Carbonylfrequenz von α -Naphtochinon 1675 cm^{-1} und jene von Anthrachinon lediglich 3 cm^{-1} mehr. Wir möchten die Frage aufwerfen, ob nicht die über die Struktur des Naphtazarins bestehenden Widersprüche erklärt werden könnten, wenn angenommen wird, daß die Formel 3 wesentliche Beiträge zur Grundstruktur des Naph-



tazarins leistet. Bekanntlich fallen Carbonylfrequenzen niedriger aus, wenn zwei chinoide Ketogruppen in ver-

⁴ K. ZAHN und P. OCHWAT, Liebigs Ann. Chem. 462 (1928) 72, siehe auch Engl. P. 315331 (G. H. ELLIS, H. CH. OLPIN, British Celanese, 1928) und G. BADDELEY, S. M. MAKAR und M. G. IVINSON, J. Chem. Soc. 1953, 3963.

⁵ Trans. Faraday Soc. 50 (1954) 911.

⁶ Anales Fis. Quim. 32 (1934) 49.

⁷ Siehe insbesondere M. L. JOSIEN, N. FUSON, J. M. LEBAS und T. M. GREGORY, J. Chem. Physics 21 (1953) 331–40. Ferner H. BROCKMANN und B. FRANCK, Naturwiss. 42 (1955) 45–6.

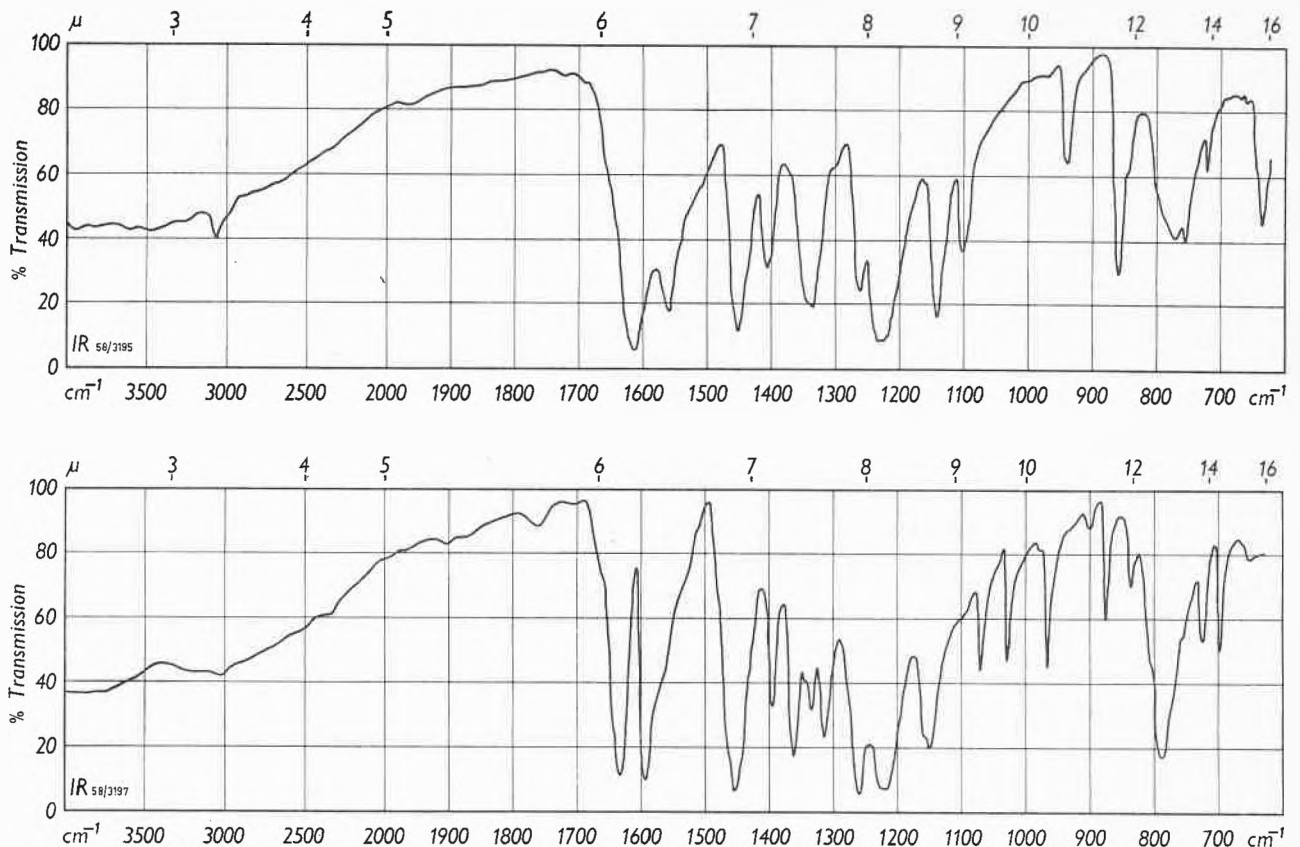
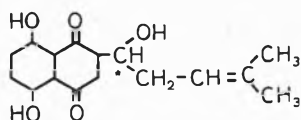


Abb. 1. Infrarotspektren von Naphtazarin (oben) und Chinizarin (1,4-Dioxyanthrachinon) (unten)*

schiedenen Ringen, als wenn sie in demselben Ring stehen. Die neuen Formeln bringen gleichzeitig zum Ausdruck, daß Naphtazarin eine symmetrische Struktur besitzt und trotzdem ein Hydroxychinon darstellt. Obschon bis jetzt keine 1,5-Naphtochinone bekannt sind, ist deren Bildung nach L.F. FIESER⁸ theoretisch möglich. Allgemein stabilisieren Hydroxy- und Aminogruppen chinoide Strukturen.

Ausgehend vom Naphtazarin wurden in den letzten sechzig Jahren zahlreiche Verbindungen hergestellt. Einige Naphtazarinabkömmlinge sind als Naturfarbstoffe in Pflanzen, Pilzen und Seeigeln aufgefunden worden. Zwei derselben, das Alkannin und das Shikonin, wurden in früheren Zeiten zum Färben von Textilmaterialien verwendet (Formel 4). Es sind dies die Farb-



Formel 4. Alkannin: linksdrehend, Shikonin: rechtsdrehend

* Die in dieser Arbeit wiedergegebenen Infrarotspektren wurden auf dem Apparat Perkin-Elmer Modell 21 aufgenommen. Verwendet wurden Kaliumbromidpreßlinge. Aufnahmen in Nujolpasten verhielten sich analog, insbesondere waren die Hydroxyl- und die Carbonylfrequenzen auf gleiche Weise zu erkennen.

⁸ J. Amer. Chem. Soc. 52 (1930) 5220.

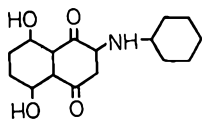
stoffe aus den Wurzeln der in Südeuropa, Ungarn und Kleinasien vorkommenden Falschen Alkanna (*Anchusa tinctoria* L.) oder Roten Ochsenzunge und andererseits der in Japan gedeihenden Pflanze *Lithospermium erythrorhizon* (Tokioviolett). Demgegenüber enthalten die Blätter der Echten Alkanna (*Lawsonia inermis* L.) oder Hennastrauch aus Nordafrika, Ostindien und dem Orient als färberisches Prinzip Lawson (2-Oxy-1,4-naphtochinon), welches als kosmetische Farbe für Haare, Fingerspitzen und Handflächen diente und im Orient immer noch ausgedehnt verwendet wird. Im *Papyrus Graecus Holmiensis* finden sich Vorschriften zum Färben mit Alkannin. Der mit Öl oder Alkohol der Wurzel entzogene Farbstoff färbt alaugebeizte Wolle und Seide in violetten Tönen von guter Echtheit gegen Licht und Wäsche**. Auch Pomaden, Polituren, Leder und Käse wurden mit Färberechsenzunge seit dem vierten vorchristlichen Jahrhundert gefärbt.

Zu wesentlich farbtiefere Verbindungen gelangte man in der Folge durch Kondensation des Naphtazarins und

** Ich verdanke diese Angaben Herrn Dr. KARL MENZI, Basel⁹.

⁹ Vgl. auch K. MENZI, *SVF Fachorgan Textilveredlung* 11 (1956) 547-76: Die Kunst des Färbens vor Perkin; ferner J.C. LEUCHS, *Beschreibung der färbenden und farbigen Körper mit genauen Angaben ihrer Eigenschaften und ihres Gebrauchs*, S. 456-8, Nürnberg 1825; L. REINHARDT, *Kulturgeschichte der Nutzpflanzen*, Band IV, 2. Hälfte, S. 123, München 1911; sowie R. PRISTER, *Teinture et Alchimie dans l'Orient Hellénistique*, S. 13, Seminarium Kondakovianum, Praha 1935, und R.H. THOMSON, *Naturally Occuring Quinones*.

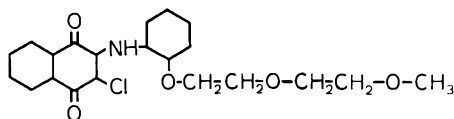
seiner Abkömmlinge mit aromatischen Aminen (Formel 5). Schon Ende des letzten Jahrhunderts wurden Kon-



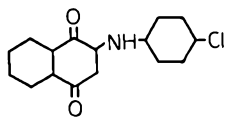
Formel 5. Alizarinschwarz SRA (BASF, 1897/STOCKAR, 1942)

densationsprodukte aus Naphtazarin und aromatischen Aminen durch Sulfurieren wasserlöslich gemacht¹⁰. Man kann aber auch das Naphtazarin direkt mit Sulfosäuren aromatischer Amine umsetzen¹¹. Die erhaltenen Farbstoffe waren einst geschätzte, aber wenig pottingechte Nachchromierungsschwarz. Ihre Konstitution wurde erst viel später durch W. STOCKAR¹² aufgeklärt, welcher feststellte, daß im wesentlichen Monokondensationsprodukte entstehen.

Nach C. METTLER¹³ färben die erwähnten Monokondensationsprodukte Acetatkunstseide in lichtunechten, unbrauchbaren Bordeauxtönen. Allgemein läßt sich sagen, daß β -substituierte Naphtazarine keine technische Bedeutung erlangt haben. Auch β -substituierte α -Naphthochinone sind bereits ungenügend lichteht, wie z. B. der rotbraune Acetatseidenfarbstoff aus 2,3-Dichlor-1,4-naphthochinon und 2-Aminophenyl-1[β -(β -Methoxy)-äthoxy]-äthyläther, welcher eine Lichtehtheit von 1 aufweist (Formel 6). Eine Ausnahme machen einige Kuponfarbstoffe, wie Helindonrot CR (Formel 7).

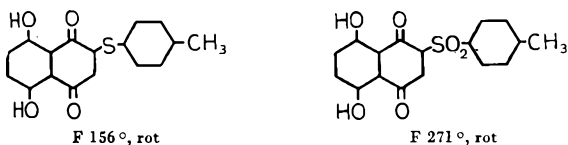


Formel 6. Rotbrauner Acetatseidenfarbstoff (Sandoz, 1954)



Formel 7. Helindonrot CR (Hoechst, 1916)

Neuerdings haben D. B. BRUCE und R. H. THOMSON¹⁴ zusammenfassend über die Chemie des Naphtazarins berichtet (Formel 8). Außer neuen O-Acetyl- und O-Alkyl-



Formel 8. (BRUCE, 1955)

¹⁰ DRP 94395 (Bayer, 1896). DRP 101525 (BASF, 1896). DRP 101152 (BASF, 1897).

¹¹ DRP 157684 (BASF, 1904).

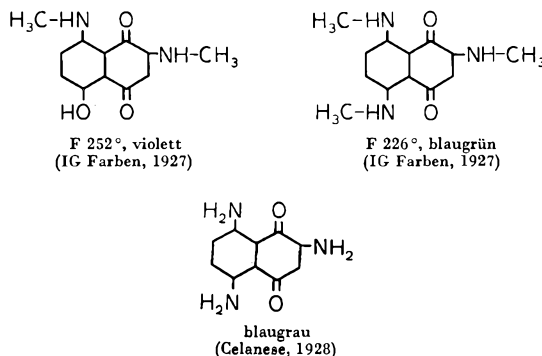
¹² Dissertation ETH, Zürich 1942, Auszug *Helv. Chim. Acta* 26 (1943) 82.

¹³ DRP 636267 = USP 2066119 (Geigy, 1934).

¹⁴ *J. Chem. Soc.* 1955, 1089-96.

abkömmlingen gelang ihnen die Addition von *p*-Toluyll-mercaptan und von *p*-Toluyllsulfat. Diese Umsetzung erfolgt bedeutend leichter als mit Anilin, während mit Blausäure überhaupt kein Additionsprodukt erhalten werden konnte¹⁵.

1927 fanden P. NAWIASKY und A. KRAUSE¹⁶, daß durch Kondensation mit aliphatischen Aminen eine oder zwei α -ständige Hydroxylgruppen ersetzt werden konnten. Die erhaltenen Verbindungen (Formel 9) färbten Acetat-kunstseide blaugrün bzw. blaustichig rot, allerdings mit völlig ungenügender Lichtehtheit¹.



Formel 9. Stickstoffhaltige Abkömmlinge des Naphtazarins

Ähnliche Farbstoffe wurden später durch Umsetzung mit Ammoniak¹⁷, mit gegebenenfalls hydriertem Furfurylamin¹⁸, mit sulfoesterhaltigen Aminen¹⁹ und mit phosphorsäureesterhaltigen Aminen²⁰ hergestellt. 1943 erkannte D. X. KLEIN²¹, daß die Reaktion auf andere Weise geführt werden kann, wenn man Leukoverbindungen oxydiert.

2. Das sogenannte Naphtazarinzwischenprodukt

Schon 1871 stellten A. A. DE AGUIAR und AL. G. BAYER²² fest, daß bei der Herstellung von Naphtazarin aus 1,5-Dinitronaphtalin in Gegenwart von Schwefelsäureoxyd intermediär ein Zwischenprodukt entsteht, welches sich in organischen Lösungsmitteln und in Wasser violett (Absorptionsmaxima in Äthanol bei 609, 562 und 521 $m\mu$) und in konzentrierter Schwefelsäure gelb löst, während sich Naphtazarin im letzteren Lösungsmittel karminrot löst. Da dieses Zwischenprodukt in saurem Medium beträchtlich wasserlöslich ist, bereitet seine Isolierung in reiner Form ziemliche Schwierigkeiten, und es sind viele Patente bekannt, nach welchen es möglich sein soll, dasselbe rein zu erhalten²³. Dieses Naphta-

¹⁵ CH. MARSCHALK, *Bull. Soc. Chim. France* (5), 2 (1935) 1809.

¹⁶ DRP 485265 = USP 1759273 (IG Farben, 1927).

¹⁷ Engl. P. 327860 (British Celanese, 1928).

¹⁸ USP 2275741 (Eastman, 1939).

¹⁹ USP 2301382 (Eastman, 1940).

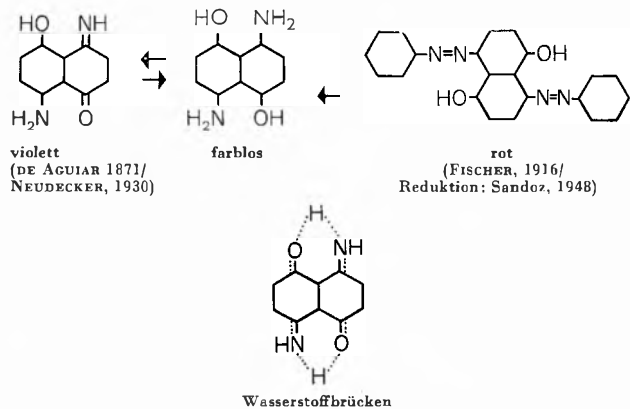
²⁰ USP 2311032 (Eastman, 1940).

²¹ USP 2399355 (Du Pont, 1943).

²² *Ber. dtsch. Chem. Ges.* 4 (1871) 439.

²³ DRP 101372, 108552 (R. BOHN, BASF, 1898). DRP 101371, 108551 (R. BOHN, BASF, 1898). DRP 111683 (A. HESS, Hoechst, 1899). DRP 138105 = USP 673640 (A. HESS, Hoechst, 1900). DRP 507347, 520089, 524503 (G. KRÄNZLEIN, IG Farben, 1928). DRP 695084, 706461, 716813 (R. ROBL, IG Farben, 1937). USP 2238938, 2238959 (D. X. KLEIN und M. S. WHELEN, DuPont, 1939). DRP 134705 = USP 667486 (R. BOHN, BASF, 1900).

zarinzwischenprodukt sollte möglichst rasch aus der schwefelsauren Lösung gefällt werden, da sonst Hydrolyse und Zersetzungsreaktion eintreten. Die Konstitution des Naphtazarinzwischenproduktes wurde erst 1930 von C. NEUDECKER²⁴ aufgeklärt. Er formulierte diese Verbindung als 5-Amino-8-hydroxy-1,4-naphtochinon-1-imin, welches auch durch die bei Sandoz gefundene Darstellung aus 1,5-Bisphenylazo-4,8-dihydroxynaph-



Formel 10. Das Naphtazarinzwischenprodukt *

alin durch Reduktion und Reoxydation²⁵ erhältlich ist. Das Naphtazarinzwischenprodukt ist, einmal isoliert, relativ stabil und muß daher innerlich abgesättigt sein, was für das Vorhandensein von Wasserstoffbrücken spricht (Formel 10), und zwar aus folgenden Gründen:

1. Das Zwischenprodukt ist in verdünnten Alkalien unlöslich.
2. Die violette alkoholische Lösung schlägt weder auf Zusatz von Alkalien noch auf Zusatz von Säuren im Farbton um.
3. Das Zwischenprodukt läßt sich weder sauer noch alkalisch kuppeln.
4. Das Zwischenprodukt läßt sich nicht diazotieren.
5. Das Zwischenprodukt ist, auf Acetatkunstseide ausgefärbt, überraschenderweise viel echter gegen Verbrennungsgase (*Gas Fumes*) als 1,4-Diaminoanthrachinon.
6. Das Zwischenprodukt ist verhältnismäßig schwer sulfierbar.

Wir haben die Infrarotspektren des Zwischenprodukts mit jenen des 1,4-Diaminoanthrachinons verglichen. Die Infrarotspektren des letzteren wurden bereits vor zehn Jahren von M. ST. C. FLETT²⁶ untersucht. In den in Abb. 2 abgebildeten Absorptionskurven haben wir von diesem Verfasser nicht erwähnte Banden festgestellt, und wir möchten die beobachteten Absorptionsmaxima wie folgt zuschreiben:

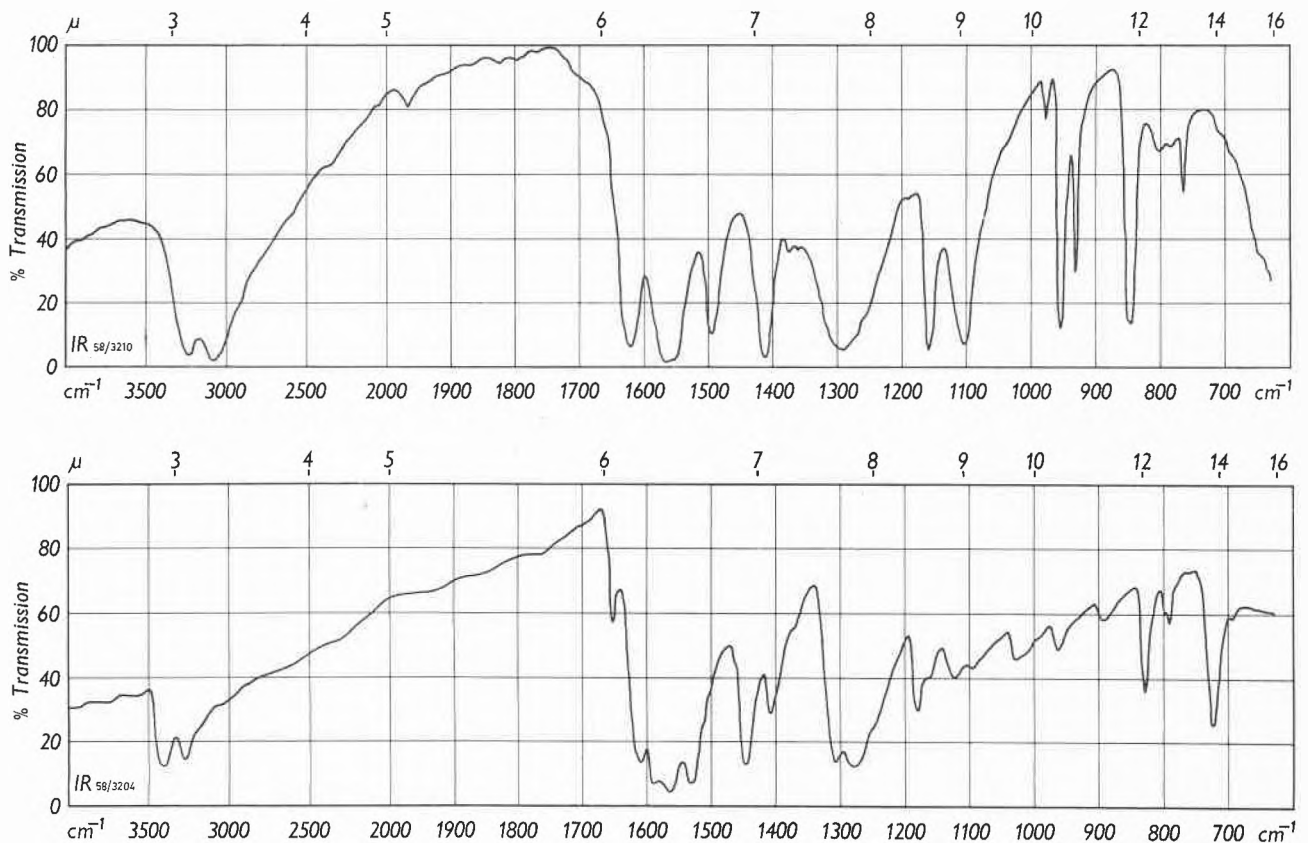


Abb. 2. Infrarotspektren des Naphtazarinzwischenprodukts (oben) und von 1,4-Diaminoanthrachinon (unten)

* Mit der Darstellung der Wasserstoffbrücke in dieser und den folgenden Formeln sollen die Bindungsverhältnisse und Elektronenverteilung offengelassen werden, d. h. die wiedergegebenen Formeln sollten nicht als symmetrische aufgefaßt werden.

²⁴ Inauguraldissertation, Würzburg 1930.

²⁵ DRP 807211 = USP 2623872 (E. MERIAN, Sandoz, 1948). Diese Synthese stellt gleichzeitig die Stellung der Phenylazogruppen im 1,x-Bisphenylazo-4,8-dioxynaphthalin von O. FISCHER und C. BAUER, *J. Prakt. Chem.* 94 (1916) 23, sicher.

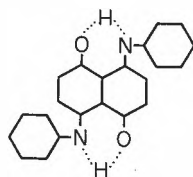
²⁶ *J. Chem. Soc.* 1948, 1445.

	Naphtazarin- zwischenprodukt	1,4-Diamino- anthrachinon
ν (NH)	3230 cm^{-1}	3400 cm^{-1}
	3080 cm^{-1}	3260 cm^{-1}
ν (C=O)	1620 cm^{-1}	1652 cm^{-1}
δ (NH)	1552 cm^{-1}	1560 cm^{-1}
ν (C-CO)	etwa 1290 cm^{-1} (breit)	1305 cm^{-1}
	1158 cm^{-1}	1178 cm^{-1}
ν (C-N)	etwa 1290 cm^{-1} (breit)	1275 cm^{-1}

Die starken Verschiebungen gegenüber der Normallage deuten auch hier auf starke Wasserstoffbrückenbindungen hin. Die zusätzlichen Verschiebungen der Carbonylfrequenz und der NH-Valenzschwingungen im Naphtazarinzwischenprodukt könnten wiederum dadurch erklärt werden, daß man diese Verbindung als 4,8-Diamino-1,5-naphtochinon interpretiert. Diese Formulierung würde auch die symmetrischen chemischen Eigenschaften verständlich machen. Tatsächlich konnten wir in diesen Verbindungen keine OH-Deformationsschwingungen und keine C-O-Valenzschwingungen finden. Nimmt man aber an, daß diese Farbstoffe tatsächlich im Grundzustand keine Hydroxylgruppe besitzen, so können sie notwendigerweise auch keine Iminogruppe enthalten. Die allgemeinen Kenntnisse über die Lage und die Intensität der C=N-Valenzabsorption sind bis jetzt noch gering. Auf Grund der unpräzisen bekannten Angaben kann ihre Existenz deshalb auf Grund der Infrarotspektren allein nicht entschieden werden. Es ist aber nach unserer Auffassung nicht ausgeschlossen, daß diese Bande tatsächlich fehlt. Die Maxima bei 1552 bzw. 1560 cm^{-1} könnten somit als NH-Deformationsschwingungsfrequenzen angesehen werden.

3. Kondensationsprodukte des Naphtazarinzwischenprodukts

Während bei der Kondensation von Naphtazarin mit Aminen in erster Linie β -Substitution eintritt, hat es sich gezeigt, daß im Falle der Kondensation des Naphtazarinzwischenprodukts mit Aminen in erster Linie die wesentlich wertvolleren α -Substitutionsprodukte entstehen. Bereits R. BOHN²⁷ setzte 1899 das Naphtazarinzwischenprodukt mit aromatischen Aminen in Eisessig um. Die Konstitution der erhaltenen Reaktionsprodukte (Formel 11) wurde 1930 von C. NEUDECKER²⁴ aufgeklärt. Diese Dikondensationsprodukte kristallisieren



Formel 11. Grün (BASF, 1899/NEUDECKER, 1930)

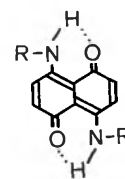
²⁷ DRP 118078 = USP 647370 (R. BOHN, BASF, 1899).

sehr schön und lösen sich in konzentrierter Schwefelsäure grünblau und färben Öle und Fette in grünen Tönen. Als Acetatseidenfarbstoffe sind sie wegen zu geringen Ziehvermögens nicht brauchbar. Hingegen färben sie Polyesterfasern in grünen Tönen mit einer Lichtechtheit von 4 an. Wir haben das Infrarotspektrum des Dianilids aufgenommen und es mit jenem des 1,4-Dianilidoanthrachinons verglichen (siehe Abb. 3).

Aus sterischen Gründen (die Arylkerne stehen im Kollatenmodell praktisch senkrecht zur Ebene des Naphthalinkerns) sind in diesen Verbindungen die 1,5-Naphtochinon- bzw. die Anthrachinonstrukturen stabilisiert, und es sind keine Iminogruppen zu erwarten. Tatsächlich konnten wir auch in diesen Verbindungen keine Banden von OH-Deformationsschwingungen und C-O-Valenzschwingungen feststellen. Die übrigen Banden möchten wir wie folgt zuschreiben:

	Naphtazarin- zwischenprodukt- dianilid	1,4-Dianilido- anthrachinon
ν (NH)	3040 cm^{-1}	3080 cm^{-1}
ν (C=O)	1608 cm^{-1}	1638 cm^{-1}
δ (NH)	1555 cm^{-1}	1580 cm^{-1}
	1530 cm^{-1}	1560 cm^{-1}
ν (N-)	1366 cm^{-1}	1368 cm^{-1}
ν (C-CO)	1280 cm^{-1}	1305 cm^{-1}
	1140 cm^{-1}	1150 cm^{-1}
ν (C-N)	1285 cm^{-1}	1270 cm^{-1}

Die Carbonylfrequenzen sind noch niedriger als jene in den nichtarylierten Verbindungen, und wiederum ist eine Differenz von 30 cm^{-1} zwischen dem Naphtalin- und dem Anthracenderivat festzustellen. Das Auftreten von Doppelbanden als Folge der NH-Deformationsschwingungen deutet ebenfalls eher auf das Vorhandensein von Phenylamino- als von Phenyliminogruppen hin. Die kurzwelligere zusätzliche aromatische Ketonfrequenz wird wie im Falle der nicht arylierten Verbindungen von der Bande der C-N-Valenzschwingung überlagert. Im übrigen verhalten sich die arylierten und nicht arylierten Verbindungen im Infrarotspektrum ähnlich, so daß das Naphtazarinzwischenprodukt und seine Derivate in ihrem Grundzustand durchaus Chinonstrukturen im Sinne der Formulierung (Formel 12) aufweisen könnten.



Formel 12

Für diese zentrumsymmetrische Konstitution spricht auch die Tatsache, daß beide Stickstoffatome äquivalent zu sein scheinen, indem einheitliche Dikondensations-

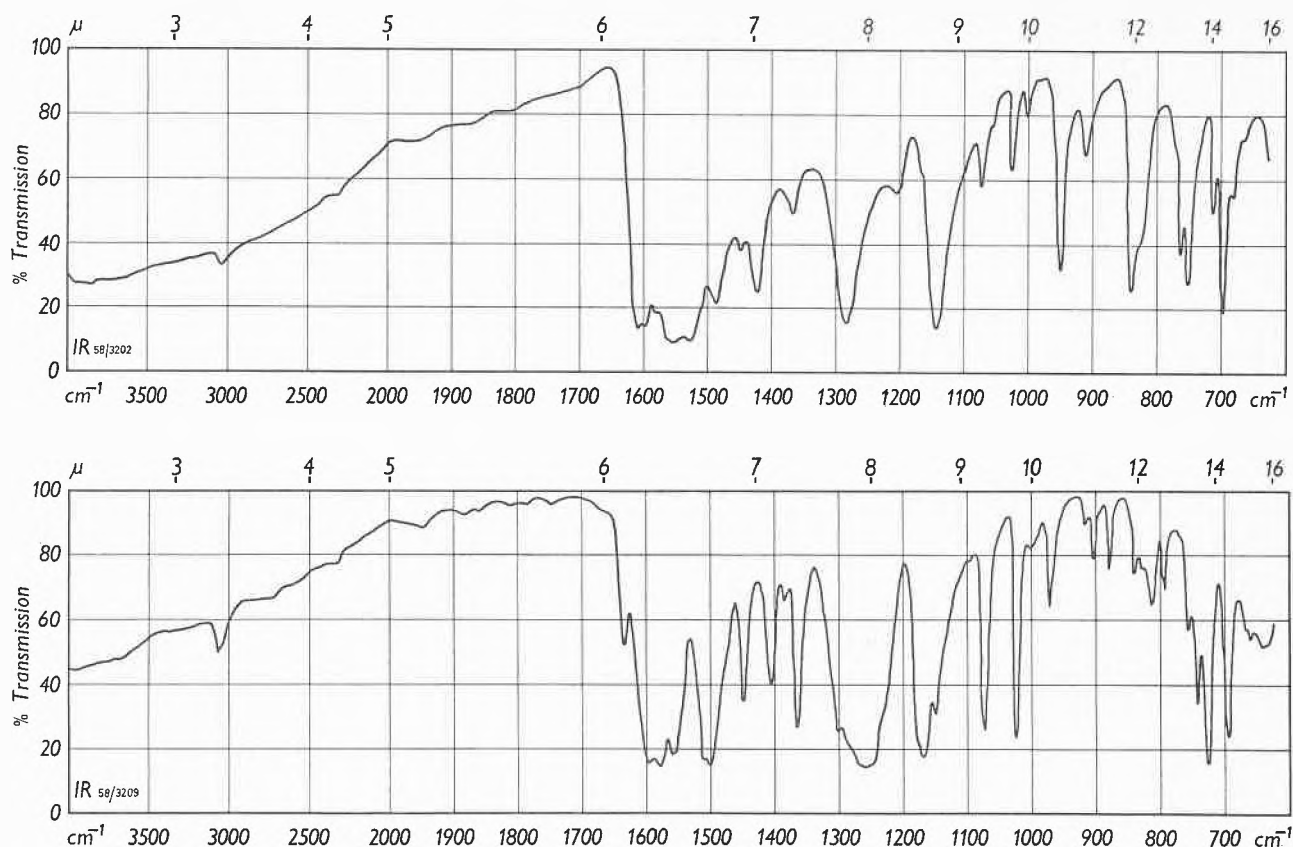
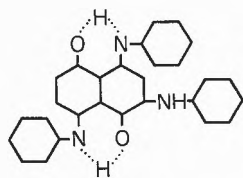


Abb. 3. Infrarotspektren des N,N-Diphenylaphtazarinzwischenprodukts (oben) und von 1,4-Dianilidoanthrachinon (unten)

produkte leichter zu fassen sind als einheitliche Monokondensationsprodukte.

Beim Erwärmen des Naphtazarinzwischenproduktes in Anilin und seinen Homologen²⁸ entstehen andere Kondensationsprodukte, und zwar graublau Trikondensationsprodukte (Formel 13). Sowohl die Di- wie die Trikondensationsprodukte fanden als solche keine Ver-



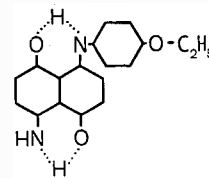
Formel 13. Graublau (Hoechst, 1899/NEUDECKER, 1930)

wendung. Sie wurden nach Patentangaben sulfuriert, und die erhaltenen sauren Farbstoffe färben Wolle grün bzw. grau. Das sulfurierte Trikondensationsprodukt gelangte als Säurealizingrau G in den Handel, welches besonders für die Halbwoolfärberei geeignet ist. Der Farbstoff hat auf der Wolle eine Lichtechtheit von 4–5 und ist gut carbonisierrecht. Hingegen sind die Naßechtheiten mäßig.

1934 wurde die Bearbeitung dieses Farbstoffgebietes von C. METTLER wieder aufgenommen¹³ und gefunden,

²⁸ DRP 125574 = USP 668445 (A. HESS, Hoechst, 1899).

daß bei mildernden Bedingungen auch Monokondensationsprodukte hergestellt werden können, welche sich im Unterschied zu den Dikondensationsprodukten in konzentrierter Schwefelsäure mit brauner Farbe lösen und welche Acetatkunstseide grünstichig blau anfärben (Formel 14). Der Farbstoff aus Naphtazarinzwischenprodukt und *p*-Phenetidin ist der erste Handelsfarbstoff



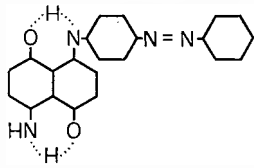
Formel 14. Setacylblaugrün BS (Geigy, 1934)

der Naphtazarinreihe, welcher für Acetatkunstseide Verwendung fand. Er trägt den Namen Setacylblaugrün BS supra und besitzt eine Lichtechtheit von 5 auf Acetatkunstseide und von 3 auf Polyesterfasern. Bei diesem Handelsfarbstoff handelt es sich um ein technisches Gemisch.

In den letzten zwanzig Jahren sind eine Reihe von weiteren Patenten bekanntgeworden²⁹, welche die Her-

²⁹ USP 2135366 (J. M. TINKER, L. SPIEGLER und D. X. KLEIN, Du Pont, 1937). DRP 730536 = USP 2183870 (R. ROBL, IG Farben, 1937). B. I. O. S., Final Report Nr. 1484. Engl. P. 720850 = USP 2687941 (V. S. SALVIN, Celanese, 1952). USP 2555973 (E. MERIAN, Sandoz, 1948).

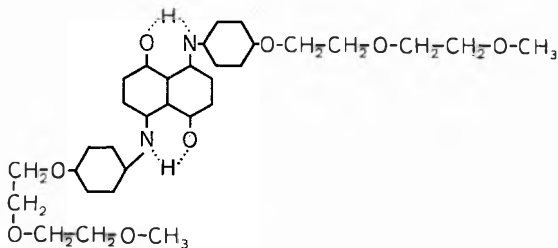
stellung anderer Monokondensationsfarbstoffe beanspruchen. Andere Effekte wurden durch Kondensation des Naphtazarinzwischenprodukts mit Aminoazofarbstoffen erzielt³⁰. Die neuen Farbstoffe (Formel 15) ziehen in Form ihrer technischen Herstellungsgemische in grün-



Formel 15. Grün (Sandoz, 1948)

nen, gelbgrünen, oliven und gelbbraunen Farbtönen auf Acetat Kunstseide. Insbesondere stellt der Farbstoff aus *p*-Aminoazobenzol ein reines Grün mit einer Lichtechtheit von 5–6 dar.

Während alle bisher genannten Produkte technische Gemische darstellen, geht die neue Entwicklung dahin, einheitliche Dispersionsfarbstoffe mit entsprechend verbesserten Naßechtheiten herzustellen. Nur speziell ausgewählte Kondensationsprodukte besitzen trotzdem ein genügendes Ziehvermögen. Zum Beispiel färbt der Farbstoff aus einem Mol Naphtazarinzwischenprodukt und 2 Mol 4-Aminophenyl-1- $[\beta$ -(β' -methoxy)äthoxy]-äthyläther³¹ (Formel 16) Acetat Kunstseide in waschechten Grüntönen mit einer Lichtechtheit von 7. In entsprechen-



Formel 16. Grün (Sandoz, 1954)

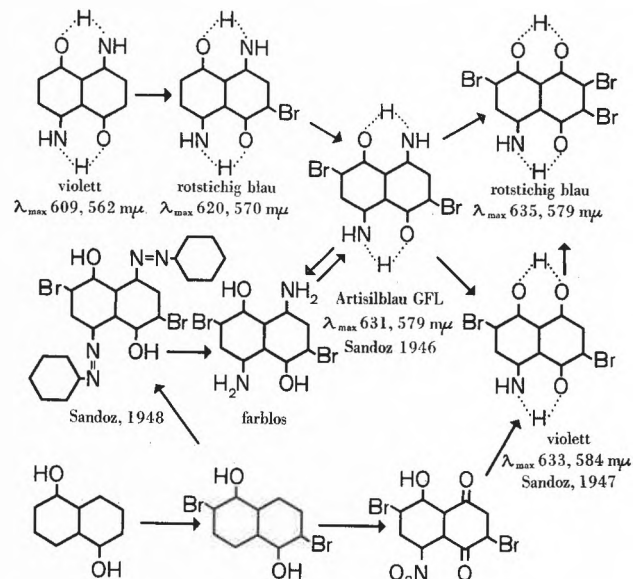
der Weise wurde ein Mol Naphtazarinzwischenprodukt mit 2 Mol 4-Amino-4'-octyl-1,1'-diphenyläther kondensiert. Der erhaltene grüne Farbstoff zieht nicht auf Acetat Kunstseide und eignet sich wegen ungenügender Acetonlöslichkeit auch nicht zum Färben in der Masse. Durch Sulfierung in 27prozentigem Oleum bei 20 bis 40°C erhält man einen relativ schwer wasserlöslichen Farbstoff, welcher relativ schlecht auf Wolle, besser auf Naturseide mit einer Lichtechtheit von 2–3 aufzieht.

4. Kernhalogenierte Naphtazarinzwischenprodukte

In den 1940er Jahren war es ein Bedürfnis, ein reines, licht- und rauchgasechtes Acetatseidenblau zu finden. Die Rauchgasechtheit spielt in Industrieländern eine große Rolle, wo infolge der in der Luft befindlichen

nitrosen Gase und des Ozons namentlich blaue Acetatseidenfärbungen zerstört werden. Aber auch gewisse Ausfärbungen von Direktfarbstoffen auf Baumwolle oder Viscose sind dieser Gefahr unterworfen. 1944 gehörten die sich auf dem Markt befindlichen Acetatseidenblau entweder der Klasse der Monoazofarbstoffe oder jenen der gegebenenfalls substituierten 1,4-Diaminoanthrachinonfarbstoffe an. Erstere haben den Vorteil der Ätzbarkeit und der relativ guten Rauchgasechtheit, sind aber sehr schlecht lichtecht. Letztere haben eine sehr reine Nuance, sind zum Teil hervorragend lichtecht, aber rauchgasunecht und lassen sich nicht weiß ätzen. 1946 fand V. KARTASCHOFF³² auf dem Gebiete der Aminonaphtochinone ein Blau, das lichtecht, relativ gut rauchgasecht und praktisch weiß ätzbar war. In neuester Zeit ist es auch in der Anthrachinonreihe gelungen, licht- und rauchgasechte blaue Dispersionsfarbstoffe zu finden, welche allerdings etwas trüber sind. Ein solches Blau ist das Eastman Fast Blue GLF³³, ein Gemisch aus Reaktionsprodukten, die bei der Umsetzung von 4,5-Dinitro-1,8-dihydroxyanthrachinon mit *p*-Aminophenyläthylalkohol erhalten werden.

Die Erfindung von V. KARTASCHOFF bestand darin, das auf Acetat Kunstseide unvollständig aufziehende violette Naphtazarinzwischenprodukt *in statu nascendi* zu halogenieren. Durch Einführung von zwei Bromatomen im Molekül erhält man eine bedeutende Verschiebung des Farbtons nach grünstichig blau. Das erhaltene technische Gemisch besitzt außerdem ein wesentlich besseres Ziehvermögen auf Acetat Kunstseide als das Naphtazarinzwischenprodukt, während das reine Dibromderivat, wie zu erwarten ist, nur ein ganz un-



Formel 17. Halogenierte Naphtochinonimine

³⁰ DRP 850035 = USP 2553049/50 (E. MERIAN, Sandoz, 1949).

³¹ Franz. P. 1117386 = DRP 965523 (E. MERIAN, Sandoz, 1954).

³² DRP 841314 = USP 2553048 (V. KARTASCHOFF, Sandoz, 1946).

³³ DRP 923620 = USP 2641602 (J. M. STRALEY und J. B. DICKEY Eastman, 1950).

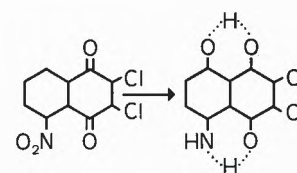
genügendes Ziehvermögen aufweist. Dieses Farbstoffgemisch ist unter dem Namen Artisilblau GFL in den Handel gekommen und weist auf Acetatkunstseide eine Lichtechtheit von 6–7 und auf Polyesterfasern eine solche von 5–6 auf. Auf der letzteren Faser, die 1946 noch nicht im Handel war, hat der Farbstoff trotz seiner schlechten Wollreserve besonderes Interesse als Selbstfarbe gefunden, da die herkömmlichen 1,4-Diaminoanthrachinone lichtunecht sind und nach rot verschießen und die neuen Anthrachinonfarbstoffe vom Typus des Eastman Fast Blue GLF trüber und schwieriger zu färben sind. Die neuen 1,4-Diaminoanthrachinon-2,3-dicarbonsäureimide vom Typus des Latyl Brilliant Blue BG sind zwar noch reiner im Farbton und noch lichtechter als Artisilblau GFL, sind aber sehr teuer und besitzen ein geringes Aufbauvermögen (Formel 17).

Es galt nun die Stellung der zwei Bromatome im Molekül aufzuklären: Das Dibromdiaminonaphtochinon läßt sich in Äthanol in Gegenwart von Natriumacetat nicht mit O-Phenylendiamin in der Siedehitze kondensieren. Beim Verkochen des Farbstoffs mit 5prozentiger Salzsäure wird ein sublimierbares Dibromnaphthazarin (Absorptionsmaxima in Äthanol 570, 528 und 491 $m\mu$) gebildet, welches nicht identisch ist mit dem bekannten 2,3-Dibromnaphthazarin. Aus diesen beiden Gründen ergibt sich, daß die beiden Bromatome verschiedenen Ringen des Naphtochinonimines angehören müssen. Da die Direktionskraft des Sauerstoffs im allgemeinen größer ist als jene des Stickstoffs, war zu vermuten, daß die Bromatome in *ortho*-Stellung zu den Oxy- bzw. Sauerstoffchinongruppen eintreten. Dafür spricht ferner die Tatsache, daß durch Erhitzen mit Kaliumsulfid das Brom nicht durch Sulfonsäuregruppen ersetzt wird, wie dies bei 1-Amino-2-bromanthrachinonverbindungen der Fall ist. Durch die Synthese des Farbstoffs auf einem völlig andern, aber eindeutigen Weg ließ sich diese Auffassung bestätigen²⁵. Wie F.M. ROWE³⁴ zeigte, erhält man beim Bromieren von 1,5-Dihydroxynaphtalin in Eisessig das bei 224° schmelzende 2,6-Dibrom-1,5-dihydroxynaphtalin. Daraus läßt sich durch Vereinigung mit überschüssigem Diazobenzol in stark alkalischem Medium 1,5-Bisphenylazo-3,7-dibrom-4,8-dihydroxynaphtalin herstellen. Den gleichen Disazofarbstoff erhält man durch milde Bromierung von 1,5-Bisphenylazo-4,8-dihydroxynaphtalin in Eisessig in Gegenwart von Natriumacetat. Der dibromierte Disazofarbstoff läßt sich in wässriger Dispersion mit salzsaurer Zinnchlorürlösung zum farblosen 1,5-Diamino-4,8-dihydroxy-3,7-dibromnaphthalin reduzieren, welches durch Reoxydation in das mit Artisilblau GFL identische Dibromdiaminonaphtochinon übergeht. Führt man die Bromierung von 1,5-Bisphenylazo-4,8-dioxynaphtalin in 94-prozentiger Schwefelsäure bei 80° durch, so wechselt die grüne Lösung ihre Farbe nach Gelb, und man erhält

³⁴ J. Chem. Soc. 1942, 236. Siehe auch A.S. WHEELER, J. Amer. Chem. Soc. 52 (1930) 4872.

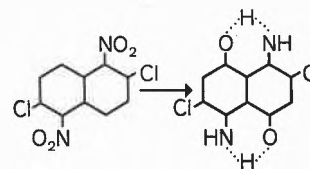
nach dem Ausladen auf Eiswasser in einem Arbeitsgang 3,7-Dibrom-1,5-diamino-4,8-naphtochinon mit den Absorptionsmaxima in Äthanol bei 631 und 579 $m\mu$ neben bromierter Sulfanilsäure.

Die Halogenatome stabilisieren das Aminonaphtochinonmolekül bis zu einem gewissen Grade. So ist es möglich, durch milde Hydrolyse in 85prozentiger Schwefelsäure bei 80°C aus 3,7-Dibrom-1,5-diamino-4,8-naphtochinon das violette, in Schwefelsäure karminrot lösliche 3,7-Dibrom-5-amino-1-hydroxy-4,8-naphtochinon herzustellen³⁵, während die entsprechende unhalogenierte Monoaminoverbindung bis jetzt nicht gefaßt werden konnte. Auch dieser Farbstoff eignet sich sehr gut zum Färben von Acetatkunstseide (Lichtechtheit 6–7) und von Polyesterfasern (Lichtechtheit 5–6). Zum gleichen Farbstoff führt ein konstitutionsbeweisender Weg²⁵, ausgehend vom 1,5-Dihydroxynaphtalin über das 2,6-Dibrom-1,5-dihydroxynaphtalin und das 3,7-Dibrom-5-nitro-8-hydroxy-1,4-naphtochinon. Neuerdings wurde das sich färberisch ähnlich verhaltende ebenfalls violette 2,3-Dichlor-5-amino-1-hydroxy-4,8-naphtochinon (Formel 18)³⁶ durch Umsetzung von 2,3-Dichlor-5-nitro-1,4-



F 176°
Sandoz, 1953
violett
Formel 18

naphthochinon mit Schwefelsesquioxid erhalten. Andererseits zieht das aus 2,6-Dichlornaphtalin über das 2,6-Dichlor-1,5-dinitronaphtalin mit Schwefelsesquioxid herstellbare 2,6-Dichlor-1,5-diamino-4,8-naphtochinon (Formel 19) nur ungenügend auf Acetatkunstseide und auf Polyesterfasern auf und ist interessanterweise auch nicht rauchgasechter als das 3,7-Dichlorisomere.



F 253°
Sandoz, 1951
 λ_{\max} 624,
575 $m\mu$
Formel 19

Neuerdings ist es M. FR. SARTORI³⁷ gelungen, aus 2,3-Dimethyl-1,4-naphtochinon über das 2,3-Dimethyl-5-nitro-1,4-naphtochinon und das 2,3-Dimethyl-5-amino-1,4-naphtochinon den orangen Polyesterfarbstoff 2,3-2,3-Dimethyl-5-amino-6,8-dibrom-1,4-naphtochinonher-

³⁵ USP 2538005 (V. KARTASCHOFF, Sandoz, 1947).

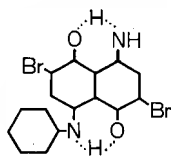
³⁶ DRP 962629 = USP 2764600 (E. MERIAN, Sandoz, 1953).

³⁷ USP 2687939 (M. FR. SARTORI, Du Pont, 1952).

zustellen, welcher mit *p*-Toluolsulfamid in den blauen Acetatseidenfarbstoff 2,3-Dimethyl-6-brom-5,8-diamino-1,4-naphtochinon oder mit Borsäure in 20prozentigem Oleum in den violetten Acetatseidenfarbstoff 2,3-Dimethyl-6-brom-5-amino-8-hydroxy-1,4-naphtochinon überführbar ist. In entsprechender Weise gelangte der gleiche Erfinder³⁸, ausgehend vom 2,3-Dichlor-5-nitro-1,4-naphtochinon durch Bromieren zum roten Polyesterfarbstoff 3-Chlor-2,6,8-tribrom-5-amino-1,4-naphtochinon.

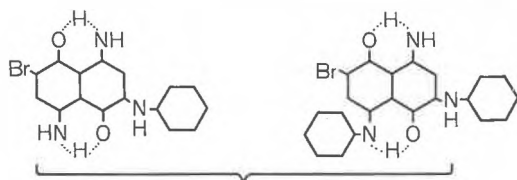
5. Kondensationsprodukte aus halogenierten Naphtazarinzwischenprodukten

Es war naheliegend, kernhalogenierte Naphtazarinzwischenprodukte für zahlreiche Kondensationsreaktionen heranzuziehen. So läßt sich 3,7-Dibrom-1,5-diamino-4,8-naphtochinon mit Aminen zu neuen Farbstoffen umsetzen³⁹. Auch in dieser Reihe sind α -Kondensationsprodukte bezüglich Lichtechtheit wertvoller als entsprechende β -Kondensationsprodukte. Setzt man das genannte Dibromdiaminonaphtochinon bei 90°C in Eisessig mit Anilin um, so erhält man mehrheitlich das in Schwefelsäure gelb lösliche 3,7-Dibrom-1-amino-5-anilido-4,8-naphtochinon (Formel 20), welches ein ungenügendes Aufziehvermögen zu Acetatseide aufweist.



Formel 20. Blau (Sandoz, 1946)

Die erhaltenen Farbtöne sind aber nuancenrein und lichtecht. Kondensiert man andererseits in einem Überschuß von Anilin bei 60°C, so entsteht ein marineblaues Reaktionsgemisch, welches Ausgangsprodukt, 3-Anilido-7-brom-1,5-diamino-4,8-naphtochinon und 1-Amino-3,5-dianilido-7-brom-4,8-naphtochinon (Formel 21) enthält und sich rotviolett in konzentrierter Schwefelsäure löst.

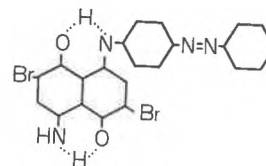


Formel 21. Marineblaue Mischung (Sandoz, 1946)

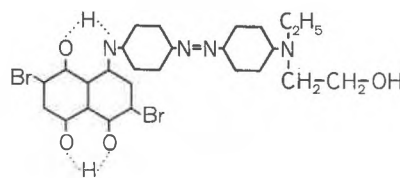
Die Lichtechtheit eines solchen Marineblaus beträgt 4–5 auf Acetatseide. Auf Polyesterfasern ist das Ziehvermögen ungenügend. Ein Acetatseide marineblau färbendes Präparat wird auch erhalten, wenn man 173 Teile 3,7-Dibrom-1,5-diamino-4,8-naphtochinon, 50 Teile Natriumbicarbonat, 48 Teile Anilin und 360 Teile eines

Dispergiermittels während 48 Stunden bei 60° trocken vermahlt.

In entsprechender Weise lassen sich halogenierte Naphtazarinzwischenprodukte in Eisessig mit Aminozoverbindungen kondensieren, wobei grüne, olivgrüne, braune und graue Dispersionsfarben³⁰ (Formel 22) für Acetatseide mit Lichtechtheiten zwischen 5 und 4 entstehen.



grün (Sandoz, 1949)



rotbraun (Sandoz, 1949)

Formel 22

Halogenierte Naphtochinonimine lassen sich auch unter Substitution eines Halogenatoms mit Phenolen kondensieren³⁹. Das violette 3-Phenoxy-7-brom-1,5-diamino-4,8-naphtochinon löst sich in konzentrierter Schwefelsäure gelb, zieht schlecht auf Acetatseide und besitzt eine Lichtechtheit von 3. Die Kondensationen mit Alkoholen, wie Glycerin und Aminobutanol, führen zu erikaroten Farbstoffen, die auf Acetatseide nicht mehr aufziehen, weil ihre Wasserlöslichkeit bereits zu groß ist.

Durch Umsetzung von 6,8-Dibrom-5-amino-2,3-dimethyl-1,4-naphtochinon mit Arylaminen gelangte M. FR. SARTORI³⁷ ebenfalls zu blauen Dispersionsfarbstoffen für Acetatseide und Polyesterfasern, während der Farbstoff aus 5-Amino-6-brom-8-anilido-2,3-dimethyl-1,4-naphtochinon, Benzaldehyd und Ammoniak⁴⁰ Acetatseide und Polyesterfasern in echten roten Tönen färbt. Wird die letztere Verbindung sulfiert, so erhält man saure Woll- und Nylonfarbstoffe mit gegenüber Anthrapyrimidinen verbesserter Affinität, Brillanz und Lichtechtheit. Halogenierte Aminonaphtochinone lassen sich auch in wässrig-alkoholischem Medium in Gegenwart von säurebindenden Mitteln, wie z. B. Natriumacetat mit wasserlöslichen aromatischen Aminen kondensieren⁴¹. Setzt man z. B. 3,7-Dibrom-1,5-diamino-4,8-naphtochinon mit J-Säure um, so wird ein Bromatom durch den J-Säurerest ersetzt unter gleichzeitiger Hydrolyse einer Aminogruppe, die im Reaktionsgemisch in Form von Ammoniumacetat nachgewiesen werden kann. Die erhaltenen Kondensationsprodukte lösen sich in

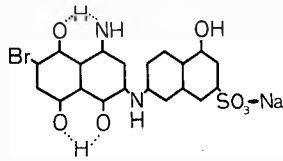
³⁸ USP 2687940 (M. FR. SARTORI, Du Pont, 1952).

³⁹ DRP 838292 = USP 2553046 (V. KARTASCHOFF, Sandoz, 1946).

⁴⁰ USP 2680114 (M. FR. SARTORI, Du Pont, 1953).

⁴¹ Franz. P. 969178 = USP 2553047 (V. KARTASCHOFF, Sandoz, 1947).

Wasser mit roter, violetter bis blauer Farbe und färben animalische Fasern in violetten, blauen bis grauen Tönen an (Formel 23). Die erzielten Färbungen können nachchromiert oder nachgekupfert werden. Einige Farb-



Formel 23. Blaugrau (Sandoz, 1947)

stoffe eignen sich auch zum Färben nach dem sogenannten Metachromverfahren. Die erhaltenen Färbungen besitzen im allgemeinen gute Naßechtheiten und zeichnen sich besonders durch eine gute Carbonisierbarkeit aus.

6. Einige Zusammenhänge zwischen Konstitution und Farbe

Es ist bekannt⁴², daß 1,4-Diaminoanthrachinone im allgemeinen ein charakteristisches Doppelmaximum im Rotgebiet aufweisen, während 1,5-Diaminoanthrachinone diese Eigenschaft nicht besitzen. Diese Aufspal-

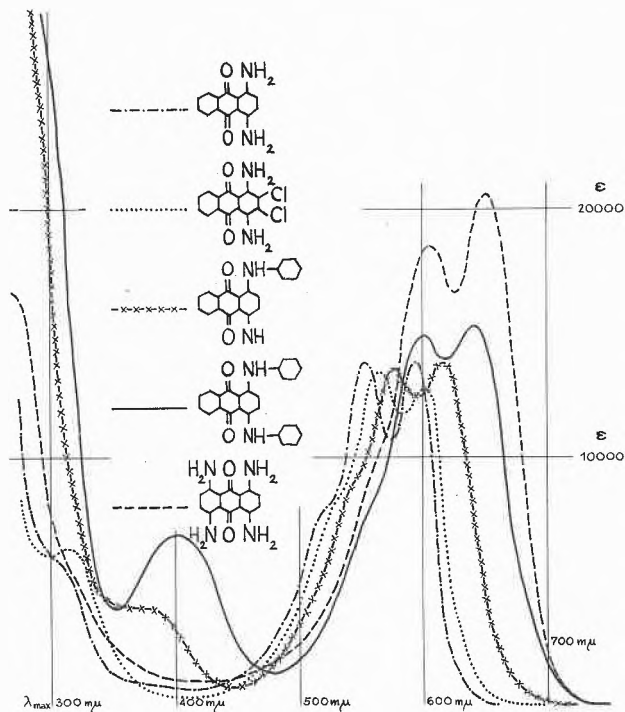


Abb. 4. 1,4-Diaminoanthrachinone (Spektren in Dimethylformamid)

tung der sogenannten X-Bande in zwei gleich starke Maxima wurde von J. J. MORAN und H. J. STONEHILL⁴³ theoretisch zu deuten versucht. Chinizarin zeigt diese Aufspaltung nicht (sie ist höchstens angedeutet), weil

⁴² C. F. H. ALLEN, C. V. WILSON und G. F. FRAME, *J. Org. Chem.* 7 (1942) 169 ff. R. H. PETERS und H. H. SUMNER, *J. Chem. Soc.* 1953, 2101. G. S. EGERTON und A. G. ROACH, *J. Soc. Dyers & Colourists* 74 (1958) 401 ff.

⁴³ J. J. MORAN und H. I. STONEHILL, *J. Chem. Soc.* 1957, 765 ff.

das Sauerstoffatom weniger leicht Elektronen abgibt als das Stickstoffatom. Hingegen ist im 1-Hydroxy-4-amino-anthrachinon schon eine deutliche Aufspaltung

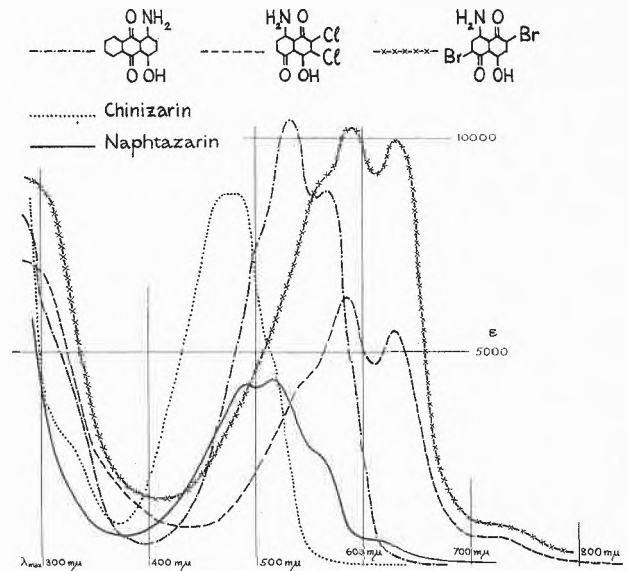


Abb. 5. Hydroxychinone (Spektren in Dimethylformamid)

in zwei ungleiche Maxima feststellbar. Im Falle des Naphtazarins ist die Aufspaltung etwas ausgeprägter als beim Chinizarin, wobei die geringe molare Extinktion des Naphtazarins bemerkenswert ist. 3,7-Dibrom-5-amino-1-hydroxy-4,8-naphtochinon³⁵ und 2,3-Dichlor-5-amino-1-hydroxy-4,8-naphtochinon³⁶ zeigen, wie das vergleichbare 1-Hydroxy-4-aminoanthrachinon, eine deutliche Aufspaltung. Überraschenderweise besitzt die 2,6-Dibromverbindung eine höhere Extinktion als die 2,3-Dichlorverbindung.

Das Naphtazarinzwischenprodukt zeigt ebenfalls eine deutliche Aufspaltung der X-Bande, wobei allerdings das langwelligere Maximum stärker ausgeprägt ist. Ver-

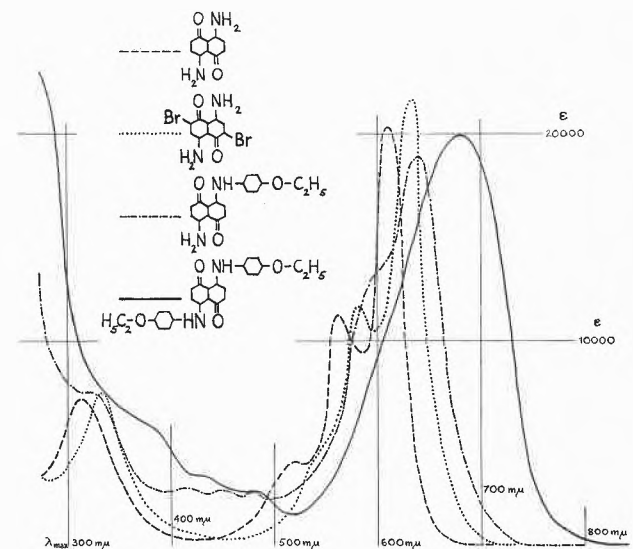
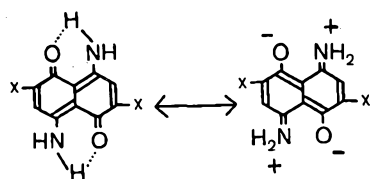


Abb. 6. Amino-1,5-naphtochinone (Spektren in Dimethylformamid)

gleichen wir das unhalogenierte Naphtazarinzwischenprodukt und das dibromierte Artisilblau GFL³², so erleichtern die Bromatome durch ihren induktiven Effekt die Elektronenverschiebung (s. Formel 24), und es ist zu erwarten, daß das halogenierte Naphtazarinzwischen-



x=H, Br

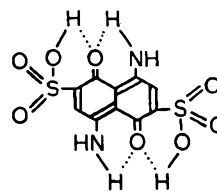
Formel 24

produkt etwas stärker polarisiert ist. Tatsächlich ist der Abstand der beiden Maxima in Äthanol 5 $m\mu$ größer. Noch stärker polarisiert ist das bereits erwähnte 3,7-Dibrom-5-amino-1-hydroxy-4,8-naphtochinon. Das kurzwelligere Maximum ist bei dieser Verbindung sogar stärker als das langwelligere, weshalb der Farbstoff in Lösung oder auf Acetatreyon und auf Polyesterfasern gefärbt im Gegensatz zum Artisilblau GFL violett erscheint, trotzdem das eine Maximum nicht und das andere Maximum um 4 $m\mu$ nach längeren Wellen verschoben ist. Bemerkenswerterweise sind die molaren Extinktionen der Diamino-1,5-naphtochinone höher als jene der vergleichbaren Anthrachinonfarbstoffe.

Wird das Naphtazarinzwischenprodukt monoaryliert, so geht das Doppelmaximum in eine nur noch schwach angedeutete Aufspaltung über, und im Falle der Diarylierung verschwindet das kurzwellige Maximum vollständig, weil die erwähnte Elektronenverschiebung nicht mehr möglich ist. Dies scheint einen neuen Hinweis für die 1,5-Naphtochinonstruktur dieser Verbindungen darzustellen. Dazu ist allerdings zu sagen, daß im Falle der 1,4-Diamonanthrachinone fast die gleichen sterischen Verhältnisse vorliegen und die Aufspaltung der X-Bande trotzdem durch Arylierung nicht verlorenght. Daß es sich um einen sterischen und nicht um einen mesomeren Effekt handelt, geht daraus hervor, daß 4-Amino-8-hexahydroanilido-1,5-naphtochinon bereits keine Aufspaltung der X-Bande mehr zeigt. Die Tatsache, daß auch die Naphtazarinzwischenproduktdisulfonsäure⁴⁴ keine Aufspaltung der X-Bande zeigt, deutet darauf hin, daß diese Verbindung der Grenzformel (25) nahekommt,

⁴⁴ DRP 117359 (Hoechst, 1899). DRP 126198 (Bayer, 1900).

in welcher ebenfalls eine gewisse Stabilisierung der 1,5-Naphtochinonstruktur eingetreten ist. Ein weiterer Be-



Formel 25

weis für diese zusätzlichen intramolekularen Wasserstoffbrücken stellt der Farbstoff 1,5-Diamino-3,7-dimethylsulfonyl-4,8-naphtochinon dar, welcher wieder eine deutliche Aufspaltung der X-Bande in zwei Maxima bei 600 $m\mu$ und bei 655 $m\mu$ in Dimethylformamid aufweist.

7. Ausblick

Die den Anthrachinonfarben nahestehenden Aminonaphtochinonfarbstoffe haben in den letzten sechzig Jahren Anwendung als Beizen-, Säure- und Dispersionsfarbstoffe gefunden. Trotz dem niedrigeren Preis gegenüber den Anthrachinonfarbstoffen konnten sich jedoch auf die Dauer nur einige Dispersionsfarbstoffe durchsetzen. Der Grund ist vermutlich darin zu suchen, daß das Naphtochinonssystem vor allem in wässrigem Medium weniger stabil ist als das Anthrachinonssystem. Deshalb konnten z. B. bis jetzt keine Walfarbstoffe in der Aminonaphtochinonreihe gefunden werden. Sind naphtochinoide Dispersionsfarbstoffe hingegen in hydrophoben Fasern gelöst, so sind sie weitgehend von hydrolytischen Einflüssen geschützt und auch weniger empfindlich gegen Rauchgase als die Aminoanthrachinone, in welchen das Gleichgewicht zugunsten der Chinongruppe und der freien Aminogruppe verschoben ist. Aus diesem Grunde hat insbesondere das 1946 gefundene Artisilblau GFL in der Acetatseiden- und Polyesterfaserfärberei einen wichtigen Platz eingenommen. Es ist zu hoffen, daß die Forschung auf diesem interessanten Arbeitsgebiet damit nicht abgeschlossen ist und daß noch weitere schöne Resultate erzielt werden.

Herrn Dr. O. SENN möchte ich für seine Unterstützung bei der Bearbeitung dieses Arbeitsgebiets, den Herren Dr. U. GUGERLI und Dr. M. KOHLER für die Aufnahme der wiedergegebenen Spektren recht herzlich danken. Ganz besonders aber widme ich diese Übersicht dem Andenken von Herrn Dr. VALENTIN KARTASCHOFF.