

## Zur Darstellung der Leukoschwefelsäureester von Küpenfarbstoffen

Von H. SCHENKEL

Durand & Huguenin AG, Basel

Im folgenden wird über ein spezielles Problem aus dem Gebiet der Indigosole berichtet, einem Sondergebiet der Farbstoffchemie, das seit seinen Anfängen vor nun bald vierzig Jahren mit der Firma Durand & Huguenin verbunden war und es bis heute geblieben ist.

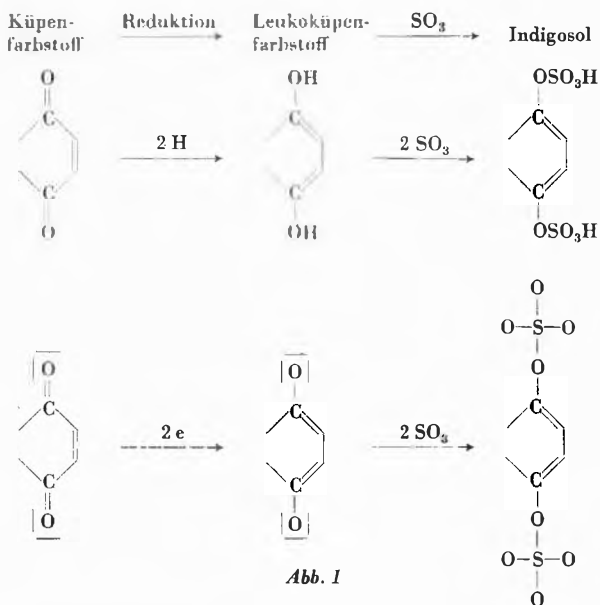
Bei den Indigosolen<sup>1</sup> handelt es sich um Leukoschwefelsäureester von Küpenfarbstoffen, also um Reaktionsprodukte einer bekannten Farbstoffklasse. Meine Aus-

führungen befassen sich nicht mit dem Problem des Farbstoffes als solchem, sondern mit dessen Umwandlung in ein für eine bestimmte Applikation geeignetes Derivat. Es ist somit nicht die Farbstoffsynthese, sondern das reaktive Verhalten des Farbstoffes, das uns hier beschäftigen wird.

In Abb. 1 ist schematisch die Reaktionsfolge dargestellt, nach der der Küpenfarbstoff durch Reduktion und anschließende Veresterung mit  $\text{SO}_3$  in das Indigosol übergeführt wird.

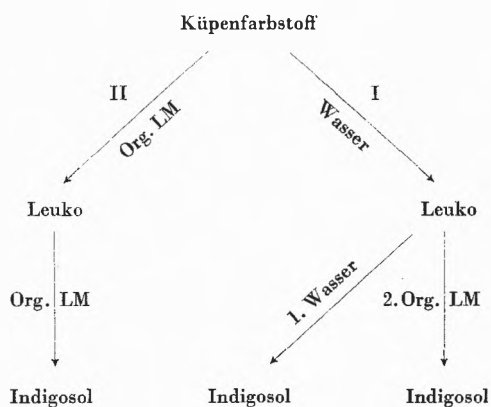
<sup>1</sup> Handelsname der Firma Durand & Huguenin.

Das Chinon wird durch zwei Wasserstoffatome zum Hydrochinon reduziert und dieses durch zwei  $\text{SO}_3$  in den sauren Dischwefelsäureester, oder ein Salz desselben, übergeführt. Die beiden Ketogruppen brauchen nicht – wie hier skizziert – in 1,4-Stellung zu stehen, sondern haben lediglich die für Chinon-Hydrochinon-Systeme bekannte Konjugation aufzuweisen.



Das untere, elektrochemische Schema soll andeuten, wie das Elektronensystem des Chinons durch Aufnahme von zwei Elektronen in das Hydrochinonsystem übergeht.

Bei Abb. 1 handelt es sich um eine grob schematische Darstellung. Jede Stufe der Reaktionsfolge (Reduktion und Veresterung) wird im allgemeinen in zwei Einzelschritten durchlaufen, was bei der Reduktion in der eventuellen Ausbildung einer Semichinonstufe seinen Ausdruck findet. Bei dem hier zu besprechenden Problem werden wir sehen, daß für gewisse Schwierigkeiten des Verfahrens der Doppelschritt der Veresterung verantwortlich ist.



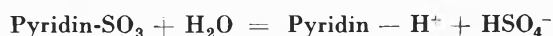
Die Verhältnisse werden noch komplizierter bei Küpenfarbstoffen, die nicht nur eines, sondern zwei und mehr Chinonsysteme im gleichen Molekül enthalten.

Schon in den ersten Indigosol-Patenten lassen sich zwei Varianten erkennen. Beim ersten Typ wird die Reduktion in bekannter Weise in wäßrigem Milieu durchgeführt. Die anschließende Veresterung wird dann in einem organischen Lösungsmittel (nach Trocknung der Leukoverbindung), wie bei dem ursprünglichen durch Durand & Huguenin ausgeführten Verfahren, oder in Wasser durchgeführt. Beim zweiten Typ wird für beide Reaktionen ein organisches Lösungsmittel, meist eine Pyridinbase, als Reaktionsmedium gewählt.

Die grundlegenden Verfahren beider Art sind nicht genereller Anwendung fähig, und wir wollen uns im folgenden mit den Arbeiten befassen, welche die Veresterung von nach diesen beiden Grundverfahren nicht veresterbaren Küpenfarbstoffen zum Gegenstand haben. Es sind dies

1. Untersuchungen der *American Cyanamid* an wäßrigen Systemen<sup>2</sup>.
2. Methoden der *I. C. I.* und der *Farbwerke Hoechst*, welche mit weniger basischen Lösungsmitteln als Pyridin arbeiten.
3. Arbeiten der *Durand & Huguenin* unter Verwendung von Pyridin, aber Zusatz von stärkeren Basen als Reaktionsmedium.

Bei ihren Untersuchungen ging die *American Cyanamid* von der zweiten Variante des ersten Typs aus, wonach die wäßrige Küpe durch Zusatz von Pyridin- $\text{SO}_3$  verestert wird. Störend wirkt hier die allzu rasch verlaufende Hydrolyse des Pyridin- $\text{SO}_3$ -Additionsproduktes, weshalb mit einem großen Überschuß desselben gearbeitet werden muß.



Durch Verwendung von  $\text{SO}_3$ -Additionsprodukten starker Basen mit einer Dissoziationskonstanten größer als  $10^{-7}$ , wie Trimethylamin, Triäthylamin oder Äthylmorpholin, konnte diese störende Konkurrenzreaktion mit dem Wasser weitgehend vermieden werden. Küpenfarbstoffe vom indigoiden Typ lassen sich so in befriedigender Weise verestern. Bei den anthrachinoiden Küpenfarbstoffen wurden jedoch nicht die gewünschten Produkte erhalten. Es werden Monoschwefelsäureester erhalten. Die genaue Untersuchung bei Anthrachinon selbst ergab, daß es sich um den Schwefelsäureester des Anthranols, der nächstfolgenden Reduktionsstufe, handelt. Es zeigte sich ferner, daß unter den gewählten Reaktionsbedingungen weder die Hydrochinone noch die Dischwefelsäureester weiterreduziert werden. Die Dischwefelsäureester der Hydrochinone und die Monoschwefelsäureester der Anthranole werden im allgemeinen nebeneinander gebildet, wobei das Verhältnis vom

<sup>2</sup> *J. Amer. Chem. Soc.* 73 (1951) 3094.

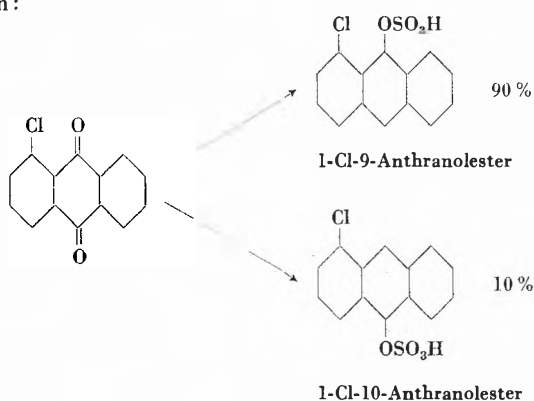
pH der Lösung und vom speziellen Aufbau des Chinons abhängig ist (vgl. Tabelle 1).

Tabelle 1

Anthrachinon	% Chinon zurück	% Anthranolester	% Anthrahydrochinonester
NaOH . . . . .	46,0	35,0	Spur
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> /Pyridin . . . . .	11,1	—	88,0
Versuche bei niedrigem pH:			
Anthrachinon . . . . .	11,1	—	88,0
2-Toluyll- . . . . .	17,7	—	79,0
1-Cl- . . . . .	23,0	22,2	45,0
1-Phenoxy- . . . . .	22,0	20,0	23,0
1-Anilino- . . . . .	28,0	33,3	20,0
1-CH <sub>3</sub> CONH- . . . . .	34,6	26,3	10,0
1-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CONH- . . . . .	41,2	33,3	5,0
1,2-Phthaloylcarbazol . . . . .	1,5	—	80,0
1,2-Benz- . . . . .	Spur	—	88,0

Je stärker basisch die Lösung, um so mehr Anthranol wird gebildet.  $\beta$ -Substituenten haben wenig Einfluß, während Substituenten in  $\alpha$ -Stellung des Anthrachinons die Bildung des Hydrochinonesters erschweren.

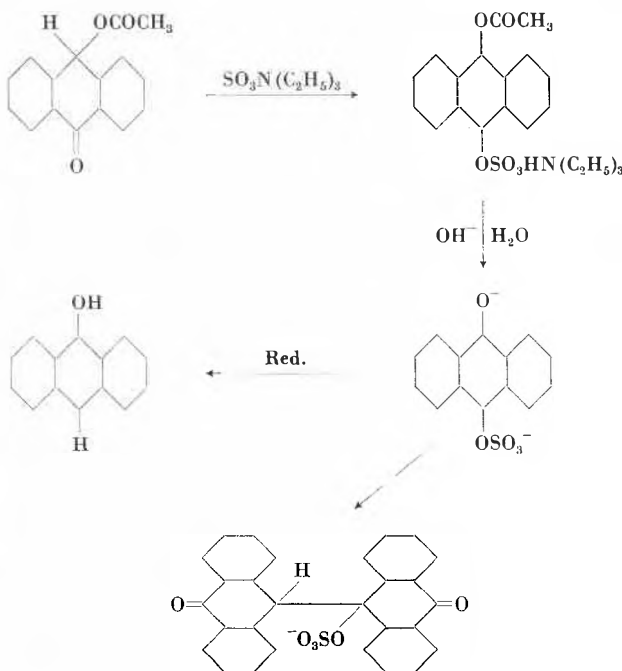
Die Strukturaufklärung des Anthranolesters von 1-Chloranthrachinon ergab das Vorliegen von zwei Isomeren:



Alle diese Tatsachen sprechen dafür, daß es der Monoschwefelsäureester des Hydrochinons ist, welcher für die Instabilität verantwortlich zu machen ist, und zwar, wie aus der pH-Abhängigkeit hervorgeht, in seiner Form als Dianion.

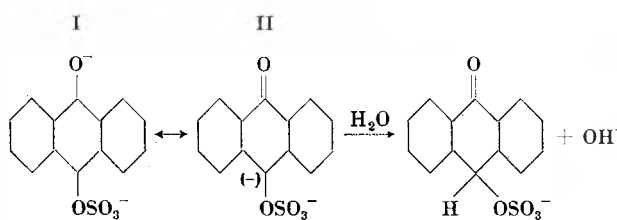
Die Versuche mit den substituierten Anthrachinonen weisen darauf hin, daß die zuerst veresterte OH-Gruppe reduktiv abgespalten wird. Denn aus sterischen Gründen ist anzunehmen, daß die Veresterung an der unbehinderten OH-Gruppe zuerst einsetzt und daß durch reduktive Abspaltung eben dieser Gruppe die 1,9-Anthranolderivate entstehen.

Versuche zur direkten Darstellung des Monoschwefelsäureesters von Anthrahydrochinon führten zu einem entsprechenden Ergebnis. Das bekannte Acetyloxanthron geht mit SO<sub>3</sub>-abgebenden Verbindungen in den Monoschwefelsäureester des Acetylanthrahydrochinons über.



Beim Versuch, die Acetylgruppe alkalisch abzuspalten, wobei man zum gesuchten Dianion gelangen sollte, wird die schon bei den Veresterungsversuchen beobachtete Instabilität gefunden. In Gegenwart von Anthrahydrochinon wird wie dort Anthranol gebildet. In Abwesenheit eines Reduktionsmittels entsteht unter Abspaltung einer Estergruppe das 10-Hydroxybianthronsulfat.

Diese beiden Reaktionstypen sind nach den Untersuchungen von K. H. MEYER typisch für Oxanthron und nicht für Anthrahydrochinonderivate (z. B. leichte Reduktion des Oxanthrons gegenüber dem Hydrochinon und leichte Bildung des Brombianthrons aus dem Bromanthron). Es scheint deshalb angebracht, das Dianion als Oxanthronderivat (II) zu formulieren.

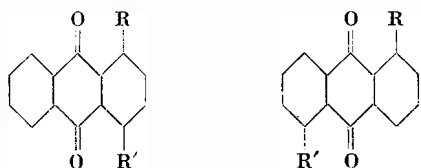


Mit dieser Formulierung ist allerdings nicht erklärt, warum das Dianion des Anthrahydrochinons selbst oder das Monoanion seines Monomethyläthers diese leichte Reduzierbarkeit nicht besitzen. Diese muß in der speziellen Struktur der SO<sub>4</sub><sup>-</sup>-Gruppe ihren Grund haben.

Gehen wir nun zu den Verfahren vom Typus II (vgl. Abb. 2) über, bei denen sowohl Reduktion wie Veresterung in einem organischen Lösungsmittel durchgeführt werden. Von den vielen vorgeschlagenen Reduktionsmöglichkeiten haben sich die Reduktion durch ein Metall (speziell Fe, Cu, Messing, Zink) in Gegenwart eines sauer reagierenden Stoffes (HCl,  $\text{CH}_3\text{COOH}$  usw.) und die Veresterung durch  $\text{SO}_3$  oder ein  $\text{SO}_3$ -Basenadditionsprodukt durchgesetzt. Oft kann für beide Reaktionen dasselbe Lösungsmittel verwendet werden. In den günstigsten Fällen kann dies in der gleichen Operation geschehen. In der einfachsten Ausführungsform geht man folgendermaßen vor: Chlorsulfonsäure, als Säure und  $\text{SO}_3$ -Lieferant, wird in eine Pyridin-Base (Pyridin,  $\alpha$ -Picolin usw.) eingetragen. Das Reaktionsprodukt verhält sich wie eine Lösung von Pyridin-HCl und Pyridin- $\text{SO}_3$  in Pyridin ( $\text{HClSO}_3 + 2\text{Py} = \text{PyHCl} + \text{PySO}_3$ ). Bei Zugabe von Küpenfarbstoff und Metall setzt die Bildung des Indigosols ein. Zunächst wird durch Pyridin-HCl und Metall der Küpenfarbstoff zur Leukostufe reduziert und anschließend durch das vorhandene Pyridin- $\text{SO}_3$  die OH-Gruppen verestert. Daß beide Reaktionen unabhängig nacheinander ablaufen, läßt sich dadurch demonstrieren, daß man durch Erniedrigung der Temperatur Reduktion ohne nennenswerte Veresterung erzielen und dann nachträglich durch Erhöhung der Temperatur die Veresterung zu Ende führen kann.

Vergleichen wir dieses Verfahren mit der Arbeitsweise in wäßriger Lösung (vgl. Tabelle 1), so finden wir, daß der Anwendungsbereich weiter ist.

Sämtliche dort angeführten Anthrachinonderivate – auch 1-Benzoylamino-anthrachinon – werden ohne wesentliche Nebenprodukte in Leukoschwefelsäureester übergeführt. Erst 1,4- und 1,5-Disubstitutionsprodukte verhalten sich anomal.



R =  $\text{NHCOCH}_3$ ,  $\text{NHCOC}_6\text{H}_5$ ,  $\text{NHCOO-alkyl}$   
(eventuell substituiert)

R' = Cl, Br,  $\text{OCH}_3$  oder R

Wir haben festgestellt, daß auch hier die entsprechenden Anthranolester gebildet werden. Erinnern wir uns an den ungünstigen Einfluß der Ionisierung der noch nicht veresterten OH-Gruppe auf das Veresterungsergebnis, so darf man wohl die günstigere Wirkung der Pyridin-Base gegenüber der wäßrig alkalischen Lösung dem geringeren Ionisierungsvermögen des Pyridins zuschreiben.

Zur Darstellung der Ester der letztgenannten beiden Farbstofftypen sind im wesentlichen zwei Verfahren mit Erfolg ausgearbeitet worden. Im ersten Verfahren, das zur Hauptsache von der I. C. I. stammt, wird in einem viel schwächer basischen Medium als Pyridin gearbeitet.

Als Reaktionsmedium dienen speziell Amide sekundärer Amine, vorzugsweise Dimethylformamid. Im zweiten, von Durand & Huguenin stammenden Verfahren wird dem üblichen Veresterungsgemisch eine starke Base spezieller Struktur zugesetzt. Ich habe absichtlich die beiden Verfahren unmittelbar hintereinandergestellt, um deren Gegensätzlichkeit zum Ausdruck zu bringen. Im folgenden wird der Versuch unternommen, das reaktive Verhalten in beiden Fällen zu deuten.

Der Erfolg der ersten Methode scheint mir auf einem dem pH-Einfluß im wässrigen System analogen Effekt zu beruhen. Die Reduktion in diesem relativ stark sauren Milieu durch das Metall erfolgt äußerst rasch.

Tabelle 2: Reduktion mit Fe/HCl

Reaktionsmedium	Zeit (sec) für 1/5 Reduktion
Dimethylformamid . . . . .	15
Methyläthylketon . . . . .	20
Dioxan . . . . .	30
$\alpha$ -Picolin . . . . .	240
Dimethylanilin . . . . .	720
Diäthylcyclohexylamin . . . . .	$\infty$

In Tabelle 2 sind vergleichbare Zeiten für die Reduktion eines Küpenfarbstoffes mit Fe-Pulver und HCl in verschiedenen Lösungsmitteln aufgeführt. Wird dazu in Dimethylformamid 15 sec benötigt, so sind die entsprechenden Zeiten z. B. in  $\alpha$ -Picolin 240 sec. Somit kann man wohl bei der Veresterung in Dimethylformamid mit einem großen Überschuß an Leukoverbindung rechnen, so daß auch hierin die Verhältnisse den Versuchen in wässriger Lösung weitgehend entsprechen. Der zunächst gebildete Monoester befindet sich in einem äußerst sauren Milieu, so daß ein der Salzbildung der verbleibenden OH-Gruppe in Wasser analoger Effekt weitgehend zurückgedrängt wird. Dadurch ist die für die leichte Überreduktion verantwortliche oxanthronähnliche Struktur nur in geringem Teil vorhanden und die weitere Veresterung zum gewünschten Dischwefelsäureester des Hydrochinons bevorzugt.

Ganz anders liegen die Verhältnisse bei der zweiten Methode. Läßt man z. B. 1,4-Dibenzoylamino-anthrachinon nach dem Standard-Verfahren in Pyridinbase mit Eisen und Chlorsulfonsäure reagieren, so erhält man als einziges Produkt den Anthranolschwefelsäureester. Führt man solche Versuche unter Zusatz steigender Mengen eines tertiären aliphatischen Amins – also einer stärkeren Base – durch, so wird die Reduktion in entsprechender Weise verlangsamt. Schon bei Zusatz von 1 Mol Base pro Mol  $\text{HClSO}_3$  tritt oft ohne vorherige Aktivierung des Eisens keine Reduktion mehr ein. Mit zwei Mol Base pro Mol  $\text{HClSO}_3$  konnte in keinem Falle mehr Reduktion festgestellt werden. Dies ist ohne weiteres verständlich,

da das Chlorhydrat einer tertiären aliphatischen Base, wie wir sahen, zu wenig sauer ist, um bei den gewählten Reaktionsbedingungen mit dem Eisen reduzierend zu wirken. Beim zweiten Schritt der Reaktionsfolge tritt aber bei Vorliegen einer Leukoverbindung auch mit einem SO<sub>3</sub>-Additionsprodukt einer starken Base Veresterung ein. Unsere systematische Untersuchung des Einflusses verschiedener starker Basen auf diesen zweiten Schritt der Reaktion, und zwar bei einem Verhältnis Base : HClSO<sub>3</sub> = 1 : 1, ergab folgendes: Bei Verwendung der üblichen Basen aliphatischen Charakters, wie Trimethylamin, Triäthylamin oder N-Äthylmorpholin, wird, wie in der Pyridinbase allein, der Anthranolester gebildet. Werden jedoch Basen zugefügt, bei denen der Stickstoff an ein sekundäres Kohlenstoffatom gebunden ist, so werden überraschenderweise die gewünschten Hydrochinondischwefelsäureester gebildet.

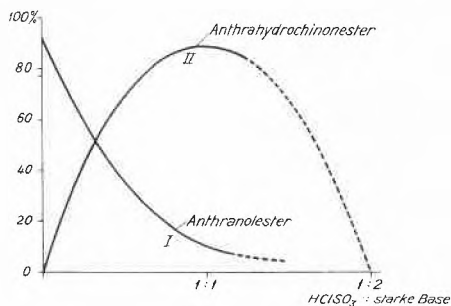
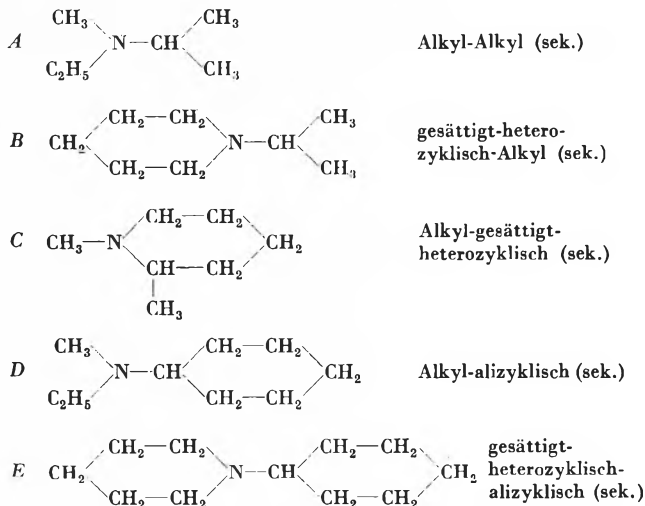
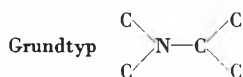


Abb. 3

Abb. 3 zeigt, wie sich das Verhältnis von Anthranolester zu Anthrahydrochinonester bei steigender Zugabe einer dieser Basen ändert. Auf der Abszisse ist das Verhältnis von starker Base zu Chlorsulfonsäure aufgetragen. Ohne starke Base wird nur Anthranolester gebildet. Mit steigendem Zusatz sinkt der Anteil an Anthranolester, dafür steigt der Anteil an Anthrahydrochinonester. Beim Verhältnis 1:1 erreicht dieser Anteil ein Maximum. Bei Zugabe von noch mehr Base verläuft die Reduktion immer langsamer, wobei die Ausbeute bei gegebener Reaktionsdauer wegen unvollständiger Umsetzung wieder absinkt.

Wir haben folgende Basentypen untersucht:



Sämtliche Basen dieser Art sind im gewünschten Sinne wirksam, mit Ausnahme derjenigen unter A und D, bei denen am Stickstoff zwei CH<sub>3</sub>-Gruppen sitzen (z. B. Dimethylcyclohexylamin). Alle diese Tatsachen weisen darauf hin, daß es sich hier um einen vorwiegend sterischen Effekt handelt.

Durch die starke räumliche Abschirmung des Stickstoffs wird folgendes bewirkt: Gegenüber dem kleinen Proton ändert sich die Basizität im Vergleich mit beispielsweise N(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub> nicht wesentlich. Der die Reduktion abschwächende Einfluß ist annähernd derselbe geblieben. Gegenüber dem räumlich ausgedehnten SO<sub>3</sub> hingegen wird die Basizität des Stickstoffs bedeutend abgeschwächt, das SO<sub>3</sub> ist weniger fest gebunden und somit reaktiver. In der Reaktion



wird das Basen-SO<sub>3</sub>-Additionsprodukt leichter reagieren, während die Neutralisation der entstehenden Protonsäure ebenso vollständig wie sonst ist, so daß die Reaktion erleichtert wird. Wir nehmen deshalb an, daß es diese Effekte sind – *Abschwächung des Reduktionsvermögens und Beschleunigung der Veresterung* –, welche die unerwünschten Reaktionen der Monoesterstufe (Disproportionierung zu Anthranol und Anthrachinon oder Weiterreduktion durch das im Reaktionsgemisch vorhandene Metall) weitgehend zurückdrängen.