

# Über Küpenfarbstoffe der Aza-Anthrachinon-Reihe

Von HEINRICH HOPFF und VIKTOR KÄPPELI

Technisch-Chemisches Laboratorium, Eidgenössische Technische Hochschule, Zürich

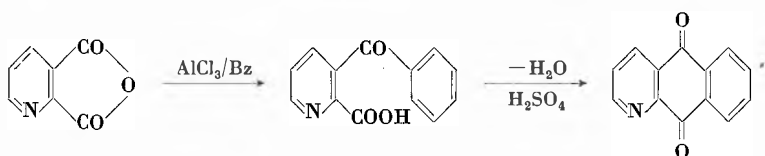
## Einleitung

Unter den vielen gelben und roten Küpenfarbstoffen der Acylamino-anthrachinon-Reihe sind einige Typen als ausgesprochene Faserschädiger bekannt. Die Ursache dieser zerstörenden Wirkung auf Cellulose ist durch die katalytische Sauerstoffübertragung des Farbstoffs auf die Faser bedingt. Die von M. KUNZ in den dreißiger Jahren veröffentlichten Untersuchungen<sup>1</sup> ergaben, daß durch den Einbau von Pyridinringen in die Anthrachinonmoleküle der schädigende Einfluß weitgehend unterbunden werden kann. Das Ziel der vorliegenden Arbeit war, anhand einiger neuer, aus 1-Aza-anthrachinon aufgebauten Küpenfarbstoffe weitere Zusammenhänge zwischen Konstitution und Faserschädigung zu untersuchen.

## Theoretischer Teil

### 1. Historisches

Der erste Versuch, ein stickstoffhaltiges Analogon des Anthrachinons auf synthetischem Wege darzustellen, wurde 1887 von A. BERNTHSEN und H. METTEGANG unternommen. Sie kondensierten Chinolinsäureanhydrid mit Benzol in Gegenwart von Aluminiumchlorid zu  $\beta$ -Benzoylpicolinsäure, jedoch mißlang die Wasserabspaltung bzw. der Ringschluß zum 1-Aza-anthrachinon.



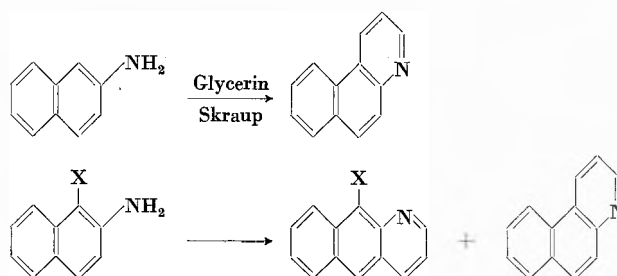
A. PHILIPS<sup>2</sup>, der die gleiche Reaktion eingehender studierte, erhielt das gesuchte Produkt in 2prozentiger Ausbeute. Infolge der elektronenanziehenden Wirkung des Stickstoffatoms läßt sich diese Ausbeute kaum verbessern. Erst 1929 gelang es H. RAUDNITZ<sup>3</sup>, ein Aza-anthrachinon-Derivat in größerer Menge herzustellen. Er verwendete für die erwähnte Friedel-Crafts-Reaktion Hydrochinon anstelle von Benzol und erhielt das Natriumsalz von 5,8-Dihydroxy-aza-anthrachinon ( $\alpha$ -Pyrchinizarin) in 44prozentiger Ausbeute. Das mit Essigsäure ausgefällte freie Pyrchinizarin weist gegenüber dem Chinizarin eine starke Farbvertiefung auf.

<sup>1</sup> M. KUNZ, *Angew. Chem.* 52 (1939) 276.

<sup>2</sup> A. PHILIPS, *Ber. dtsh. chem. Ges.* 27 (II) (1894) 1923.

<sup>3</sup> H. RAUDNITZ, *Ber. dtsh. chem. Ges.* 62 (I) (1929) 509.

J. VON BRAUN *et al.*<sup>4</sup> haben ein neues Verfahren zur Herstellung von Azaverbindungen entwickelt. Mit der von SKRAUP eingeführten Chinolinsynthese wurde aus  $\beta$ -Naphthylamin 4-Aza-phenanthren hergestellt.  $\beta$ -Naphthylamin reagiert ausschließlich in angularer Richtung, so daß die lineare Verbindung nur durch Blockierung der  $\alpha$ -Stellung erhalten wird.



Das erste brauchbare Verfahren dieser Art wurde 1935 von K. KÖBERLE<sup>5</sup> in einem Patent beschrieben. Aus dem leicht zugänglichen 1-Chlor-2-naphthylamin erhält man in etwa 30prozentiger Ausbeute 9-Chlor-aza-anthracen welches durch Chromsäureoxidation in 1-Aza-anthrachinon übergeht. Die Blockierung der 1-Stellung im  $\beta$ -Naphthylamin durch Chlor ist nicht vollständig; daneben entsteht 4-Aza-phenanthren. In neuerer Zeit wurde in Japan eine Studie über die Reaktionsweise von  $\beta$ -Naphthylaminen bei der Skraupschen Chinolinsynthese veröffentlicht<sup>6</sup>. Darnach zeigen die Phenylazo-, die Amino- und die Sulfo-Gruppe überhaupt keine blockierende Wirkung, werden also bei obiger Reaktion abgespalten. Dasselbe tritt auch bei Brom und bei der Nitrogruppe ein<sup>7</sup>; dagegen wirken die Methylgruppe sowie Chlor wenigstens teilweise blockierend.

### 2. Zwischenprodukte und Farbstoffe aus 1-Aza-anthrachinon

Mit der Methode von KÖBERLE waren Zwischenprodukte und Farbstoffe aus Aza-anthrachinonen leicht zugänglich geworden. Ein erster Vorstoß in dieser Richtung wurde von der IG Farbenindustrie AG unternommen. In mehreren Patenten wird die direkte Einführung von Nitro-, Amino-, Sulfo-, Hydroxy-, Halogen- und

<sup>4</sup> J. VON BRAUN *et al.*, *Ber. dtsh. chem. Ges.* 55 (II) (1922) 1716.

<sup>5</sup> K. KÖBERLE, *DRP* 613 628 (1935), *Friedl.* 22 (1939) 1123.

<sup>6</sup> M. YOKOTE und M. TANABE, *J. Chem. Soc. (Japan)* 54 (1951) 476.

<sup>7</sup> R. HUISGEN, *Ann. Chem.* 559 (1948) 101.

Carboxylgruppen in 1-Aza-anthrachinon beschrieben, ohne aber die Stellung dieser Substituenten anzugeben. Die erhaltenen Substitutionsprodukte erinnern in ihren Eigenschaften an die entsprechenden Verbindungen der Anthrachinonreihe. Die genaue Bestimmung der Stellung der Substituenten bot große Schwierigkeiten, da durch die Anwesenheit eines Stickstoffes in 1-Stellung des Anthrachinons dessen Symmetrie aufgehoben wird und dadurch ein Substituent in jeder Stellung zu einem neuen Derivat führt. 1945–1947 wurden diese Verhältnisse bei der Sulfurierung und Nitrierung von 1-Aza-anthrachinon von G. R. CLEMO<sup>8</sup> aufgeklärt. Er bewies, daß bei der direkten Nitrierung von 1-Aza-anthrachinon unter milden Bedingungen (80 °C) in 80prozentiger Ausbeute das 8-Nitro-1-aza-anthrachinon entsteht, indem er 9-Chlor-aza-anthracen nitrierte, die beiden anfallenden Nitroprodukte (Nitrogruppe in 5- und 8-Stellung) trennte, beide mit Chromsäure zum Chinon oxidierte und mit dem aus der direkten Nitrierung von 1-Aza-anthrachinon anfallenden Produkt verglich. Die Struktur der beiden Nitro-chlor-aza-anthracene war schon früher von F. H. GERHARDT *et al.*<sup>9</sup> sichergestellt worden.

Farbstoffe aus 1-Aza-anthrachinon wurden erstmals von J. B. DICKEY<sup>10</sup> auf der Basis von 5,8-Dihydroxy-aza-anthrachinon dargestellt. Aus der Leukoform des genannten Körpers erhielt der Verfasser durch Kondensation mit einem primären Amin Dispersionsfarbstoffe, die sich sowohl für Nylon und Acetatseide als auch für Lacke und Schmieröle eigneten. Weitere Versuche zur Gewinnung von Küpenfarbstoffen stammen von M. YOKOTE *et al.*<sup>11</sup> In einer Anzahl von Veröffentlichungen wird die Darstellung von 8-Amino- sowie von 5,8-Diamino-aza-anthrachinon und deren Benzoylierung zu den entsprechenden Acylaminoverbindungen beschrieben. Durch Kondensation eines Aza-anthrachinons mit einem Anthrachinon-Derivat erhielt er ferner ein Anthrimid. Da genauere Angaben über die Eigenschaften dieser Küpenfarbstoffe fehlen, haben wir durch eigene Arbeiten versucht, einen näheren Einblick zu gewinnen.

### 3. Eigene Versuche

#### a) Zwischenprodukte

Zur Herstellung der Zwischenprodukte wählten wir den von KÖBERLE und YOKOTE vorgezeichneten Weg. Als Ausgangsmaterial diente das leicht zugängliche 1-Chlor-2-acetyl-naphthylamin (I). Die Skraupsche Synthese kann sowohl mit *m*-Nitrobenzolsulfonsäure als auch Arsensäure katalysiert werden, gibt aber mit der letzteren eine im Durchschnitt doppelt so große Ausbeute an 9-Chlor-aza-anthracen (II). Im Maximum wur-

den 38% des Azakörpers erhalten. Die Aufarbeitung des Rohproduktes konnte gegenüber der Literatur dadurch vereinfacht werden, daß man anstelle der mühsamen Extraktion der bei der Neutralisation der schwefelsauren Lösung ausfallenden teerigen Masse mit Aceton die wäßrige Suspension direkt mit Methylenchlorid ausschüttelte. Das chlorhaltige Produkt (II) wandert in die organische Phase und kann so leicht von den übrigen Nebenprodukten abgetrennt werden. Die Oxidation von (II) zu 1-Aza-anthrachinon (III) mit Chromsäure bietet keinerlei Schwierigkeiten; ebenso die Nitrierung von (III) zu 8-Nitro-aza-anthrachinon (IV). Dagegen gibt die im Patent von KÖBERLE beschriebene direkte Darstellung von (III) aus (I) nur geringe Ausbeute an (III).

Bei der Nitrierung von (III) muß berücksichtigt werden, daß sie nicht einheitlich verläuft. Neben einer Hauptmenge an 8-Nitro-aza-anthrachinon entsteht auch ein Teil an 7- und 6-Nitroderivat. Über die Trennung der drei Isomeren durch fraktionierte Kristallisation liegt eine Studie von M. YOKOTE<sup>11</sup> vor. Danach entstehen bei der Nitrierung etwa 60% 8-Nitro- und je etwa 20% 7- bzw. 6-Nitro-aza-anthrachinon. Wir haben eine Probe von 8-Amino-aza-anthrachinon (V) an Alox der Aktivität III chromatographiert. Neben etwas unverbrauchtem (III) wurden drei rote Zonen eluiert, deren Gewichtsanteile 22,4, 38,2 und 28,7% betragen. Im Smp. unterschieden sich die drei Verbindungen nur geringfügig; derjenige der mittleren Bande lag am tiefsten bei 266 bis 270 °C und entspricht dem in der Lit.<sup>11</sup> angegebenen Smp. von 8-Amino-aza-anthrachinon. Aus diesem Befund geht eindeutig hervor, daß die Nitrierung uneinheitlich verläuft und die daraus hergestellten Farbstoffe deshalb Isomergemische darstellen.

Die Reduktion von (IV) zu (V) mit Natriumsulfid liefert neben der Hauptmenge an Amin ein in allen hochsiedenden Lösungsmitteln fast unlösliches schwarzes Nebenprodukt, welches sich aber verküpen läßt und Baumwolle in rotstichigem Grau färbt. Die Ausbeute an (V) betrug im Maximum nur 65%. Die Reduktion läßt sich auch mit Eisen und Essigsäure durchführen, liefert aber ein unreineres Produkt.

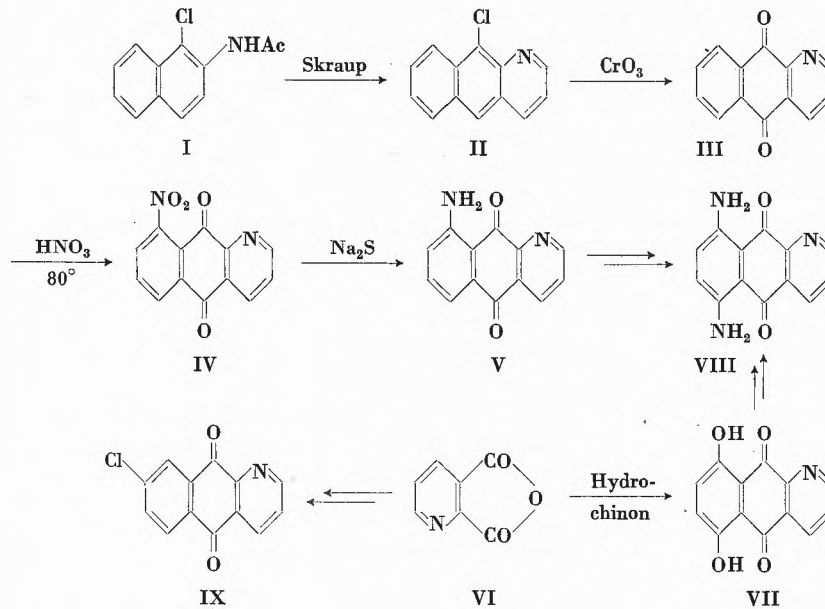
Die Synthese von 5,8-Diamino-aza-anthrachinon (VIII) kann auf zwei Wegen erfolgen: entweder über Pyrchinizarin (VII) oder aus (V) durch Nitrierung und Reduktion. Der zweite Weg ist wesentlich einfacher und liefert eine höhere Ausbeute an (VIII), im besten Fall 50%. Das Produkt enthält aber etwas Schwefel. Die Synthese von Pyrchinizarin (VII) nach FRIEDEL-CRAFTS ergab nicht die erwartete Menge an Reinprodukt. Die Kondensation von Leuko-pyrchinizarin mit Ammoniak unter Druck bei 100 °C ist temperaturempfindlich. Die Aufarbeitung gestaltet sich schwierig und benötigt mehrtägiges Extrahieren mit Methanol/Chlorbenzol-Gemisch im Soxhlet. Die beste erzielte Ausbeute an reinem Diamin betrug nur etwa 12%. Die Umsetzungen erfolgen nach folgenden Formeln:

<sup>8</sup> G. R. CLEMO *et al.*, *J. Chem. Soc.* 1945, 829, 1947, 539.

<sup>9</sup> F. H. GERHARDT *et al.*, *J. Amer. Chem. Soc.* 66 (1944) 479.

<sup>10</sup> J. B. DICKEY, U. S. Pat. 2552263 (1951).

<sup>11</sup> M. YOKOTE, *J. Chem. Soc. (Japan)* 54 (1951) 173, 219; 56 (1953) 673, 770, 796, 952; 57 (1954) 137, 195, 712; 58 (1955) 574, 678, 932; 59 (1956) 862, 865.



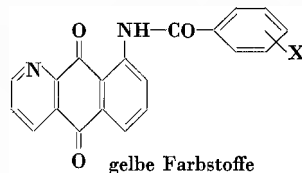
Von weiteren Zwischenprodukten sei noch die Herstellung von 7-Chlor-aza-anthrachinon (IX) erwähnt. Im Gegensatz zu Benzol liefert die Reaktion mit Chlorbenzol und Chinolinsäureanhydrid nach FRIEDEL-CRAFTS beim Ringschluß wegen der größeren Elektronendichte im Kern eine etwas höhere Ausbeute an (IX). Die Wasserabspaltung ist aber sehr temperaturempfindlich und muß unter genau eingehaltenen Bedingungen durchgeführt werden.

#### b) Farbstoffe

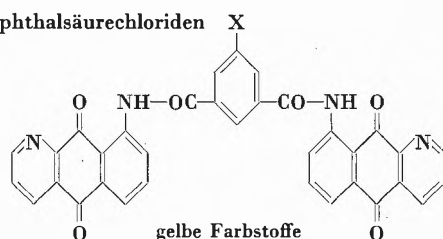
Die Kondensation der Aza-amino-anthrachinone mit den Säurechloriden wurde in allen Fällen in üblicher Weise durchgeführt. Als Lösungsmittel dienten je nach Löslichkeit der Farbstoffe Chlorbenzole oder Nitrobenzol. – Es wurden folgende Typen untersucht:

*A-Reihe:* aus 8-Amino-aza-anthrachinon (V) mit

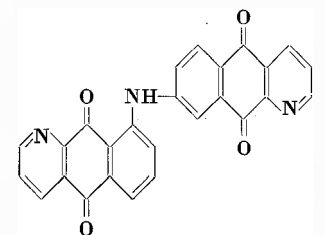
##### a) Benzoesäurechloriden



##### b) Iso- und Terephthalsäurechloriden



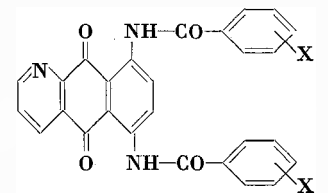
#### c) Aza-anthrimiden



graue bis orangegraue Farbstoffe

*B-Reihe:* aus 5,8-Diamino-aza-anthrachinon (VIII) mit

##### Benzoesäurechloriden



rosarote Farbstoffe

#### c) IR-Spektren

Es wurden die Spektren je einer gewöhnlichen Anthrachinonverbindung mit ihrem stickstoffhaltigen Analogon verglichen.

Allgemein kann festgestellt werden, daß die Spektren der Aza-Verbindungen eine weitgehende Übereinstimmung mit denjenigen der Nicht-aza-Verbindungen aufweisen. Der hauptsächlichste Unterschied besteht in der durch den induktiven Einfluß des Kernstickstoffes bedingten Aufspaltung der Carbonylschwingung in zwei getrennte Banden beim Aza-Körper. Ein weiterer Unterschied besteht im Auftreten einer kleinen Pyridinringbande bei 1050 bis 1055  $\text{cm}^{-1}$ , die als charakteristisch für Aza-Verbindungen bezeichnet werden darf. Es folgen die wichtigsten der aufgenommenen Vergleichsspektren:

## 1. Anthrachinon – Aza-anthrachinon

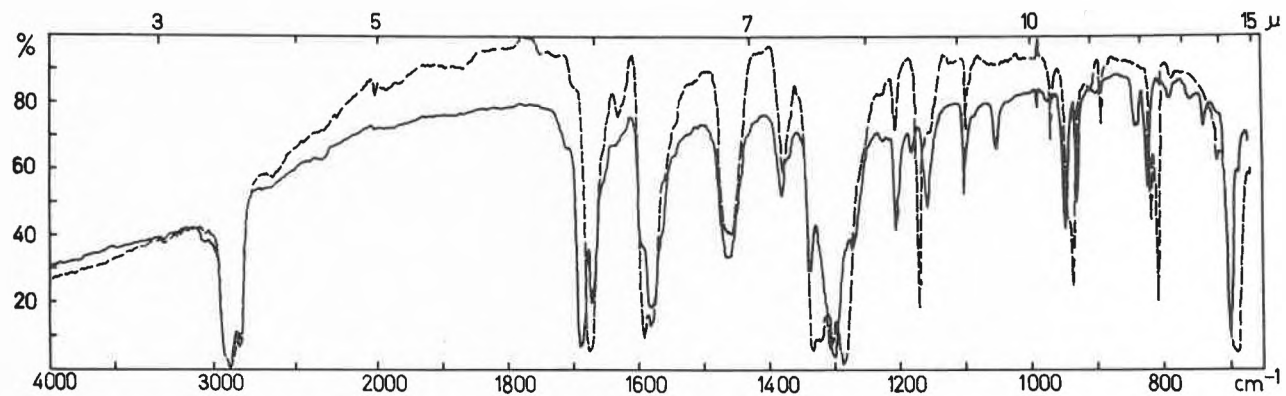


Abb. 1. IR-Spektrum in Nujol von Anthrachinon ---, von 1-Aza-anthrachinon —

## 2. Indanthregelb 5GK – Farbstoff A1 («Aza-indanthregelb 5GK»)

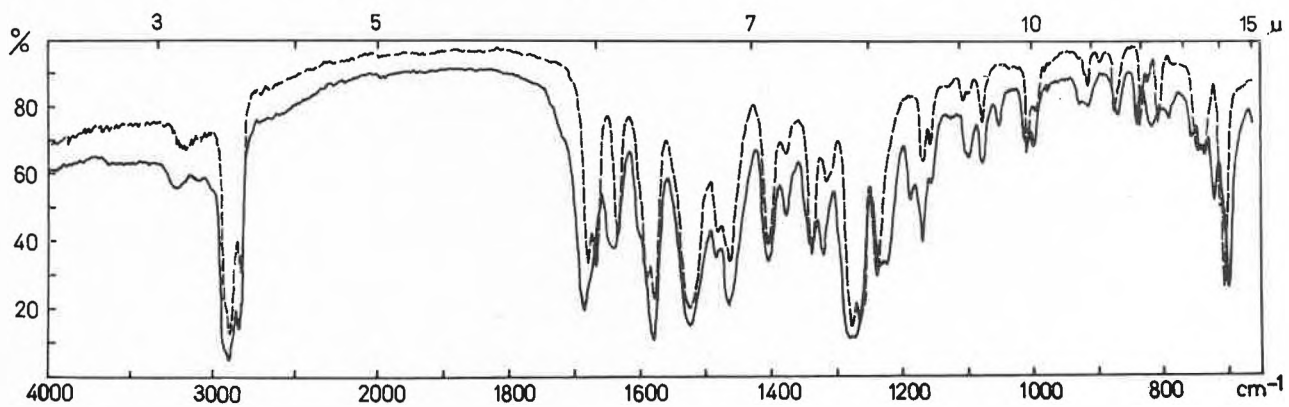


Abb. 2. IR-Absorptionsspektrum in Nujol von Indanthregelb 5GK ---, von Farbstoff A1 —

## 3. Indanthrenrot 5GK – Farbstoff B1 («Aza-indanthrenrot 5GK»)

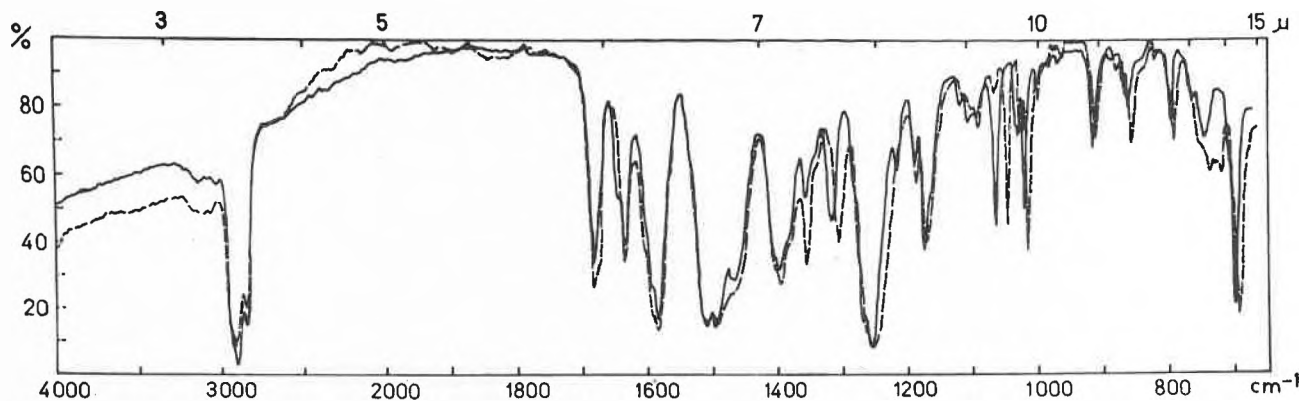


Abb. 3. IR-Absorptionsspektrum in Nujol von Indanthrenrot 5GK ---, von Farbstoff B1 —

## Experimenteller Teil

### 1. Zwischenprodukte

#### 9-Chlor-aza-anthracen (II)

75 g (0,34 Mol) (I) in 440 g 70prozentiger Schwefelsäure und 162 g Glycerin wurden auf etwa 140°C erhitzt. Der dunkelbraunen Lösung ließ man 92 g Arsensäure in 180 g 70prozentiger Schwefelsäure innert 1½ Std. tropfenweise zufließen. Die erst stürmische Reaktion ließ allmählich nach. Nach einer weiteren halben Stunde ließ man erkalten, verdünnte mit 800 ml Wasser, entfernte die schwarzen Verunreinigungen durch Abnutzen und neutralisierte die nunmehr klare Lösung mit Natronlauge. Das Gemisch wurde hierauf portionenweise mit Methylenchlorid ausgeschüttelt, die organische Phase gewaschen, getrocknet und zur Trockene eingedampft. Der Rückstand wurde in Aceton aufgenommen, filtriert und aus dem Filtrat das Produkt mit Wasser ausgefällt und aufgearbeitet. Hellbraune Blättchen. Eine Probe wurde 2mal aus Methanol/Methylenchlorid umkristallisiert und 5 mal am HV sublimiert. Smp. der zitronengelben Kristalle: 141 bis 144°C (Lit. 141°C). Ausbeute etwa 18 bis 26 g (25 bis 35% der Theorie).

$C_{13}H_8NCl$  ber. C: 73,07% H: 3,77% N: 6,56% Cl: 16,60% (213,64) gef. C: 72,99% H: 3,87% N: 6,56% Cl: 16,70%

#### 1-Aza-anthrachinon (III)

10 g rohes (II) (47 mMol) wurden in 60 ml Eisessig gelöst und unter Rühren zum Sieden erhitzt. Die braune Lösung wurde portionenweise mit 10 g techn. Chromtrioxyd versetzt, wobei die Masse bei jeder Zugabe aufschäumte. Unter Abklingen der Reaktion wechselte die Farbe allmählich von Braun nach Grün. Man ließ noch 2 Std. bei 80° reagieren, fügte Wasser zu und ließ über Nacht stehen. Den ausgefallenen gelbbraunen Niederschlag nutschte man ab, wusch mit Wasser und trocknete. Eine Probe wurde aus Aceton/Wasser umgefällt und 4 mal am HV sublimiert. Dunkelgelbe Nadeln vom Smp. 274 bis 276° (Lit. 278°) Ausbeute fast quantitativ.

$C_{13}H_7O_2N$  ber. C: 74,64% H: 3,37% N: 6,70% (209,20) gef. C: 74,32% H: 3,26% N: 6,60%

#### 8-Nitro-aza-anthrachinon (IV)

9 g (43 mMol) 1-Aza-anthrachinon (III) wurden in der 10-fachen Menge konz. Schwefelsäure gelöst und die Lösung auf 80° erwärmt. Innert kurzer Zeit ließ man 18 ml Salpetersäure ( $d = 1,4$ ) zufließen. Der Kolben wurde zeitweilig mit Luft gekühlt, um die Temperatur auf derselben Höhe zu halten. Die klagewordene Lösung wurde noch weitere 2 Std. reagieren gelassen und sodann auf viel Eis ausgegossen. Die flockige gelbe Aufschlammung wurde mit Ammoniak neutralisiert und der rote Nitrokörper abgenutscht und getrocknet. Zur Analyse kristallisierte man eine Probe 4 mal aus Benzol um und trocknete 2 Tage am HV. Glänzende violette Nadeln vom Zersetzungspunkt bei 210° (Lit. 215 bis 218°). Ausbeute etwa 80 bis 95% der Theorie.

$C_{13}H_6O_4N_2$  ber. C: 61,42% H: 2,38% (254,19) gef. C: 61,32% H: 2,41%

#### 8-Amino-aza-anthrachinon (V)

23,6 g (93 mMol) rohes (IV) wurden mit 32 g krist. Natriumsulfid, 240 ml Wasser und einer Spur Alkohol versetzt und auf 75 bis 80° erwärmt. Die anfänglich dunkelgrüne Suspension wurde allmählich rotbraun. Man ließ unter gelegentlichem Rühren ½ Std. reagieren, ließ erkalten, setzte konz. Salzsäure zu und nutschte den schwarzen Kristallbrei des Hydrochlorids ab. Das Produkt wurde hierauf mit Methanol erschöpfend extrahiert. Als unlöslicher Körper blieb ein schwarzes Neben-

produkt zurück. Aus dem Filtrat fiel nach dem Eindampfen das Amin als rotbraunes Pulver aus. Ausbeute etwa 55 bis 65% der Theorie. Eine Probe wurde 2mal aus Methanol/Wasser umgefällt und 5 mal am HV sublimiert. Glänzende, rotschwarze Kristalle vom Smp. 259 bis 261° (Lit. 265 bis 268°).

$C_{13}H_8O_2N_2$  ber. C: 69,64% H: 3,60% N: 12,50% (224,22) gef. C: 69,56% H: 3,67% N: 12,29%

#### Pyrrhinizarin (VII)

50 g Kochsalz und 250 g Aluminiumchlorid wurden auf 180° erhitzt, bis eine klare Schmelze entstanden war. Hierauf gab man portionenweise ein gut durchgerührtes Gemisch von 22 g Hydrochinon und 30 g Chinolinsäureanhydrid (je 0,20 Mol) zu. Unter heftigem Aufschäumen nahm die Schmelze sogleich eine purpurrote Farbe an. Nach Beendigung der Zugabe ließ man noch eine Viertelstunde bei 200 bis 210° reagieren und goß die noch heiße Schmelze auf Eis, worauf sich der Komplex vollständig löste. Die purpurne Lösung wurde mit soviel konz. Natronlauge versetzt, bis sich alles Aluminiumhydroxid wieder löste. Nach längerem Stehenlassen wurde der feine schwarze Niederschlag von Natrium-pyrrhinizarin abgenutscht, in Wasser aufgeschlämmt und das freie Pyrrhinizarin mit Essigsäure ausgefällt. Ausbeute etwa 10 bis 20% der Theorie. Zur Analyse wurde eine Probe 4 mal aus Benzol umkristallisiert und 2 Tage getrocknet. Glänzende violette Nadeln vom Smp. 237 bis 239° (Lit. 237°).

$C_{13}H_7O_4N$  ber. C: 64,73% H: 2,93% N: 5,81% (241,19) gef. C: 64,99% H: 3,00% N: 5,58%

#### 5,8-Diamino-aza-anthrachinon (VIII)

##### a) aus Pyrrhinizarin (VII)

16,2 g (67 mMol) rohes (VII), 335 ml Wasser und 8 g Natriumhydroxid wurden auf dem Wasserbad auf 50° erwärmt und mit 30 g Natriumdithionit versetzt. Die tiefblaue Lösung wechselte die Farbe sofort nach Dunkelbraun. Man ließ 1 Std. reagieren, kühlte das Gefäß mit Eiswasser und nutschte den feinen Niederschlag von Leuko-pyrrhinizarin ab.

Der noch feuchte Rückstand wurde in etwa 100 ml konz. Ammoniak suspendiert und das Gemisch auf zwei Bombenrohr-Gläseinsätze verteilt. Man ließ 7 Std. bei 95 bis 100° reagieren, nutschte hierauf die grobkörnige schwarze Aufschlammung ab, fällte den Rückstand aus Schwefelsäure/Wasser um und extrahierte 2 bis 3 Tage in einer Soxhlet-Apparatur mit einem Gemisch von Methanol/Chlorbenzol. Der violette Extrakt wurde zur Trockene eingedampft, mit wenig Ammoniakwasser versetzt und der violett-schwarze Körper abgenutscht. Ausbeute 2,05 g = 12,8% der Theorie, bezogen auf Pyrrhinizarin. Zur Analyse wurde eine Probe 4 mal am HV sublimiert. Schwach glänzende, schwarze Kristalle vom Zersetzungspunkt bei 230°.

$C_{13}H_9N_3O_2$  ber. C: 65,25% H: 3,79% (239,23) gef. C: 65,38% H: 3,64%

##### b) aus 8-Amino-aza-anthrachinon (V)

20 g (89 mMol) (V) und 90 g krist. Oxalsäure wurden während 1½ Std. auf 120° erhitzt. Es entstand eine rotviolette Schmelze, die allmählich erstarrte. Sie wurde mit heißem Wasser zersetzt und der braune Festkörper von Oxamido-aza-anthrachinon abgesaugt. Ausbeute 24,9 g = 94% der Theorie.

24 g (81 mMol) trockenes Zwischenprodukt wurde mit der 10-fachen Menge konz. Schwefelsäure übergossen und auf -2° gekühlt. Hierauf wurden 8 g Kaliumnitrat eingetragen. Die Masse wurde 2½ Std. bei dieser Temperatur gerührt und über Nacht in der Kälte stehengelassen. Man goß auf Eis aus und nutschte den hellbraunen Niederschlag von 5-Nitro-8-oxamido-aza-anthrachinon ab.

Der feuchte Rückstand wurde in Wasser aufgeschlämmt, auf 80° erwärmt und mit Soda bis zur alkalischen Reaktion versetzt. Der Mischung wurden 70 g wss. Natriumsulfid zugesetzt und die sogleich violett verfärbte Masse ½ Std. gerührt. Man säuerte mit konz. Salzsäure an, nutschte den schwarzen Niederschlag des Hydrochlorids ab und extrahierte den Rückstand im Soxhlet 2 bis 3 Tage mit Methanol/Chlorbenzol. Der Extrakt wurde wie bei a) aufgearbeitet.

#### 7-Chlor-aza-anthrachinon (IX)

80 g (0,54 Mol) Chinolinsäureanhydrid (VI), 1280 g Chlorbenzol und 280 g wasserfreies Aluminiumchlorid wurden auf 120° erhitzt. Bei 60° setzte eine lebhafte Reaktion ein. Man ließ 17 Std. bei 120° reagieren und goß das Gemisch auf etwa 1400 ml kalte konz. Salzsäure. Hierauf unterwarf man dasselbe einer Wasserdampfdestillation. Der Rückstand wurde durch eine Glasfilternutsche gesaugt und das klare Filtrat eingeeengt. Das nach dem Erkalten ausgefallene Hydrochlorid der 3-p-Chlorbenzoyl-2-pyridincarbonsäure wurde abgenutscht und durch Umfällen aus Methanol/Wasser in die freie Säure übergeführt. Sandfarbene Kristalle vom Smp. 153 bis 154° (Lit. 149 bis 151°). Ausbeute 75,9 g = 54% der Theorie (Lit. 50 bis 75%).<sup>11</sup>

74 g (0,28 Mol) des Zwischenproduktes wurden in die 10-fache Menge konz. Schwefelsäure eingetragen und vorsichtig auf 240° erhitzt. Bei 230° färbte sich die Masse violett. Die Temperatur von 240 bis 245° wurde während 55 Min. genau eingehalten und das Gemisch hierauf erkalten gelassen. Man goß auf Eis aus, entfernte die schwarze Verunreinigung durch Filtrieren und neutralisierte das klare Filtrat mit konz. Ammoniak. Es bildete sich ein feiner kristalliner Niederschlag, welcher wie üblich aufgearbeitet wurde. Rohausbeute 4,6 g = 6,6% der Theorie (Lit. 18 bis 27%). Eine Probe wurde aus Methanol/Wasser umgefällt und 5mal am HV sublimiert. Schwach gelbgrüne, glänzende Kristalle vom Smp. 257 bis 261° (Lit. 250 bis 251°).

$C_{13}H_6O_2NCl$  ber. C: 64,08% H: 2,48% N: 5,75% Cl: 14,55%  
(243,65) gef. C: 63,97% H: 2,60% N: 5,71% Cl: 14,41%

## 2. Farbstoffe

### A-Reihe: Farbstoffe aus 8-Amino-aza-anthrachinon

#### a) Farbstoffe mit einem Aza-anthrachinonrest

##### Farbstoff A 4

2,5 g 8-Amino-aza-anthrachinon (11 mMol), etwa 50 g Chlorbenzol und 3,5 g Benzoylchlorid wurden auf dem Ölbad zum Sieden erhitzt. In der Nähe des Sdp. begann eine lebhafte Reaktion, und die Farbe des Gemisches wechselte von Rot nach Braun. Nach 2stündigem Kochen unter Rückfluß ließ man erkalten, setzte Petroläther zu und nutschte nach einiger Zeit den flockig ausgefallenen Farbstoff ab. Man wusch den braunen Rückstand mit Äther und Petroläther aus und trocknete ihn an der Luft. Ausbeute 3,1 g = 84% der Theorie. Zur Analyse wurde eine Probe 6 mal aus Benzol umkristallisiert und 93 Std. am HV getrocknet. Hellbraune glänzende Kristalle vom Smp. 263 bis 265°.

$C_{20}H_{12}O_3N_2$  ber. C: 73,16% H: 3,68% N: 8,53%  
(328,33) gef. C: 73,35% H: 3,70% N: 8,42%

#### b) Farbstoffe mit zwei Aza-anthrachinon-Resten

##### Farbstoff A 1

3,0 g (13 mMol) (V) wurden in 35 g Trichlorbenzol mit 1,5 g (= 10% Überschuß) Isophthaloylchlorid auf 215° erhitzt. Schon bei etwa 150° setzte die Reaktion ein, und die Farbe des Gemisches änderte von Rot nach Braun. Nach 2stündigem Rückflußkochen wurde erkalten gelassen und wie bei Farbstoff A 4 aufgearbeitet. Gelbgrünes Pulver. Ausbeute 2,3 g = 59% der Theorie. Zur Analyse wurde 7 mal aus Chlorbenzol umkristallisiert und 2 Tage am HV getrocknet. Orange matte Kristalle vom Zersetzungspunkt oberhalb 295°.

$C_{34}H_{18}O_6N_4$  ber. C: 70,58% H: 3,14% N: 9,69%  
(578,54) gef. C: 70,59% H: 3,32% N: 9,58%

Zum IR-Spektrumsvergleich wurde eine Probe Indanthrengebl 5 GK ebenfalls 7 mal aus Chlorbenzol umkristallisiert.

Tabelle 1. Einige weitere Farbstoffe mit einem Aza-anthrachinon-Rest  
(Zahl in runder Klammer = Mol.-Gew.)

Kondensation	Ausbeute	Smp.	Analyse/Aussehen
(V) + <i>m</i> -Fluorbenzoylchlorid Farbstoff A 9 Medium: <i>o</i> -Dichlorbenzol (346,30)	77%	234–237°	ber. C: 69,36% H: 3,20% gef. C: 69,27% H: 3,12% ber. N: 8,09% F: 5,49% gef. N: 7,97% F: 5,35% gelbbraune glänzende Kristalle aus Benzol
(V) + <i>m</i> -Brombenzoylchlorid Farbstoff A 8 Medium: wie A 9 (407,24)	82%	271–273°	ber. C: 58,99% H: 2,72% gef. C: 59,15% H: 2,95% ber. N: 6,88% gef. N: 6,90% dunkelgelbe, leicht glänzende Kristalle aus Benzol
(V) + <i>p</i> -Brombenzoylchlorid Farbstoff A 7 Medium: wie A 9 (407,24)	89%	284–286°	gef. C: 59,17% H: 2,93% gef. N: 6,90% rotbraune matte Kristalle aus Benzol
(V) + <i>m</i> -Aminobenzoylchlorid Farbstoff A 11 Medium: wie A 9 (343,35)	48%	284–286°	ber. C: 69,96% H: 3,82% gef. C: 69,80% H: 4,16% ber. N: 12,24% gef. N: 12,08% rotviolette, stark glänzende Kristalle aus Benzol

Tabelle 2. Einige weitere Farbstoffe mit zwei Aza-anthrachinon-Resten

Kondensation	Ausbeute	Smp.	Analyse/Aussehen
(V) + Terephthaloylchlorid Farbstoff A 2 Medium: <i>o</i> -Dichlorbenzol (578,54)	93 %	zersetzt ab 310°	ber. C: 70,58% H: 3,14% gef. C: 70,28% H: 3,34% dunkelgelbe, seidartig glänzende Kriställchen aus Dimethylformamid
(V) + 5-Fluorisophthaloylchlorid Farbstoff A 13 Medium: Nitrobenzol (596,54)	84 %	über 360°	ber. C: 68,45% H: 2,87% gef. C: 68,37% H: 2,78% ber. N: 9,39% gef. N: 9,43% hellgelbe Nadelchen aus Dimethylformamid
(V) + 2,5-Dichlor-terephthaloylchlorid Farbstoff A 14 Medium: Nitrobenzol (647,44)	90 %	über 360°	ber. C: 63,07% H: 2,49% gef. C: 62,90% H: 2,52% ber. N: 8,65% gef. N: 8,51% gelbe, watteartige Nadelchen aus <i>o</i> -Dichlorbenzol
(V) + 2,5-Difluor-terephthaloylchlorid Farbstoff A 15 Medium: Nitrobenzol (614,53)	93 %	über 360°	ber. C: 66,45% H: 2,62% gef. C: 66,64% H: 2,60% gelbe, watteartige Kriställchen aus Trichlorbenzol

*c) Farbstoffe durch Kondensation zweier Aza-anthrachinon-Körper*

Als Beispiel sei hier das «Aza- $\alpha,\beta$ -anthrimid» (Farbstoff A 20) erwähnt:

*Farbstoff A 20*

3,0 g (13 mMol) 8-Amino-aza-anthrachinon (V), 3,4 g (14 mMol) 7-Chlor-aza-anthrachinon (IX), etwa 150 g Nitrobenzol, 1,0 g Kupfer-I-chlorid und 3,5 g Natriumacetat wurden während 2 Std. unter Rückfluß gekocht. Aus der dunkelorange Suspension wurde der Farbstoff nach dem Erkalten mit Alkohol vollständig gefällt, abgenutscht und mit heißem Wasser, Methanol und Aceton gewaschen. Mattschwarzes Pulver. Ausbeute 3,6 g = 62% der Theorie. Eine Probe wurde zweimal aus *o*-Dichlorbenzol umkristallisiert. Infolge der geringen Löslichkeit wurde nur ein IR-Spektrum aufgenommen. Ketonbanden bei 1675 und 1630  $\text{cm}^{-1}$ . Pyridinringbande bei 1055  $\text{cm}^{-1}$ .

**B-Reihe: Farbstoffe aus 5,8-Diamino-aza-anthrachinon**

*Farbstoff B 1*

2,5 g (10 mMol) (VIII), 3,1 g Benzoylchlorid und etwa 100 g Nitrobenzol wurden während 1½ Std. unter Rückfluß gekocht und nach dem Erkalten wie bei Farbstoff A 4 aufgearbeitet. Ausbeute an braunschwarzem Rohfarbstoff 2,9 g = 63% der Theorie. Zur Analyse wurde 4mal aus Benzol umkristallisiert

und 24 Std. am HV getrocknet. Glänzende dunkelrote Kristalle vom Smp. 293 bis 294°.

$\text{C}_{27}\text{H}_{17}\text{O}_4\text{N}_3$  ber. C: 72,47% H: 3,84% N: 9,39%  
(447,46) gef. C: 72,46% H: 4,04% N: 9,53%

Zum IR-Spektrumsvergleich wurde eine Probe Indanthrenrot 5 GK 5mal aus Benzol umkristallisiert.

**3. Echtheitsprüfungen an den erhaltenen Farbstoffen**

Sämtliche Farbstoffe wurden nach üblicher Methode verpastet und auf Ziehvermögen, Nuance und einige Echtheiten untersucht. Für die Prüfung sind wir der Firma J. R. Geigy AG zu großem Dank verpflichtet.

Sämtliche Aza-anthrachinon-Farbstoffe zeigen ein schlechtes Ziehvermögen. Sie lassen sich auch in 8prozentiger Färbung nicht in die Richttypentiefe 1/1 einfärben. Ebenso ist die Lichtechtheit gering. Die Farbstoffe sind auch in dieser Hinsicht wesentlich schlechter als die Vergleichstypen der Anthrachinonreihe. Was die übrigen geprüften Echtheiten anbelangt, so kann festgestellt werden, daß die Aza-anthrachinone in den meisten Fällen ähnliche Werte aufweisen wie die Vergleichsfarbstoffe. Befriedigend sind lediglich die Reib-, Wasser- und Alkaliechtheiten, während bei der Bügelechtheit sogar sehr gute Noten erreicht werden.

Tabelle 3. Einige weitere Farbstoffe der B-Reihe

Kondensation	Ausbeute	Smp.	Analyse/Aussehen
(VIII) + <i>m</i> -Fluorbenzoylchlorid Farbstoff B 2 Medium: Nitrobenzol (483,44)	62 %	293–294°	ber. C: 67,08% H: 3,13% gef. C: 66,89% H: 3,37% ber. N: 8,69% gef. N: 8,55% rotviolette matte Kristalle
(VIII) + <i>m</i> -Methoxybenzoylchlorid Farbstoff B 5 Medium: wie B 2 (507,51)	63 %	244–248°	ber. C: 68,63% H: 4,17% gef. C: 68,79% H: 4,10% rote matte Kristalle

Die Nuancen aller Aza-anthrachinone sind tiefer und trüber als diejenige der Acylamino-anthrachinone, was auf den farbvertiefenden Einfluß des Kernstickstoffes zurückzuführen ist.

Die genannten Echtheiten lassen sich, wie die Befunde zeigen, auch durch Einführung von Substituenten nicht wesentlich verbessern.

#### *Faserschädigungsprüfung*

Einige der Aza-anthrachinon-Farbstoffe wurden, um den Einfluß des Kernstickstoffes zu studieren, einer Faserschädigungsprüfung unterzogen. Dazu wurden Garnreißproben von ungefärbtem, gefärbtem und belichtetem Material vorgenommen und die Unterschiede in der Reißfestigkeit bestimmt.

Aus den Messungen geht hervor, daß die Farbstoffe mit einem Aza-anthrachinon-Rest ungefähr den gleichen Abfall an Reißfestigkeit ergeben wie der Vergleichsfarbstoff aus der Anthrachinonreihe. Die einfachen Farbstoffe der Aza-Reihe sind daher ebenfalls als Faserschädiger anzusprechen. Bei den Farbstoffen mit zwei Aza-anthrachinon-Resten dagegen ist der Abfall der Reißfestigkeit rund 10mal geringer als beim Vergleichsfarb-

stoff. Hier zeigt sich der schon von M. KUNZ festgestellte Effekt deutlich, daß die Faserschädigung durch Einführung eines Stickstoffatoms in das Anthrachinongerüst auf ein Minimum reduziert wird.

#### **Zusammenfassung**

Nach bekannten Methoden der Literatur wurde 1-Aza-anthrachinon dargestellt und in das 8-Amino- sowie 5,8-Diamino-Derivat übergeführt. Diese Zwischenprodukte wurden mit geeigneten Säurechloriden zu Aza-anthrachinon-Küpenfarbstoffen kondensiert. Von diesen wurden einige Echtheiten bestimmt, die mit wenigen Ausnahmen unbefriedigende Werte aufwiesen. Eine Faserschädigungsprüfung ergab, daß die höhermolekularen Farbstoffe dieser Reihe keinen faserschädigenden Einfluß mehr zeigen, während bei den einfachen Farbstoffen keine Verminderung der Schädigung gegenüber den normalen Anthrachinonfarbstoffen festzustellen ist.