

Chinophthalone*

Von B. K. MANUKIAN und A. MANGINI

Laboratorio dei composti organici contenenti eteroatomi del C.N.R., Ozzano Emilia (Bologna)

Summary

A review of the dyestuff class of the quinophthalones is given. Synthesis, reaction, recent structure investigations and various applications are discussed.

Einleitung

Das Gebiet der Chinophthalone hat sich in den letzten fünfzehn Jahren ungewöhnlich schnell entwickelt. Der Grund dafür wird wohl in erster Linie darin zu suchen sein, daß man bei ihnen die Möglichkeit der Verwendung zur Färbung von Kunstfasern [1] und Plastmassen entdeckte, und in zweiter Linie lassen sich diese Farbstoffe einfach und preisgünstig herstellen.

Eine summarisch abgefaßte Arbeit über dieses Gebiet wurde vor nicht allzu langer Zeit publiziert [2]. Dabei wurden aber gewisse fundamentale Zusammenhänge und vor allem die physikalisch-chemischen Untersuchungen in dieser Farbstoffklasse nicht berücksichtigt. In Anbetracht der Vielfalt der Chinophthalon-Abkömmlinge und ihrer interessanten färberischen Eigenschaften haben wir dieses Übersichtsreferat so abgefaßt, daß Aspekte in Erscheinung treten, welche als Anregung für weitere Untersuchungen in dieser Reihe dienen könnten. Ferner hoffen wir, daß auch neu erscheinende Lehrbücher über die Farbenchemie diese «Chinophthalon-Expansion» in Betracht ziehen, den Stoff entsprechend behandeln werden und daß sie *last but not least* endlich aufhören werden, veraltete Chinophthalon-Formeln abzudrucken (siehe z. B. [3]).

Allgemeines über die Darstellung der Chinophthalone

Chinophthalone können im Prinzip durch einfaches Zusammenschmelzen von Chinaldin und Phthalsäureanhydrid bzw. deren Derivate im Gegenwart von Zinkchlorid oberhalb 200 bis 220° [4,5,6,7]¹ hergestellt werden. Der Katalysator scheint eher eine Verminderung der Ausbeute zu bewirken [6]. In einigen Spezialfällen wird Phosphorsäure als Kondensationsmittel verwendet [9]. Viel sauberer lassen sich hingegen die Kondensationen in hochsiedenden, inerten Lösungsmitteln wie *o*-Dichlorbenzol [10], Trichlorbenzol [11,12], Nitrobenzol [9,12,13] und α -Chlornaphthalin [13] auch ohne Katalysator ausführen.

Über die direkte Halogenierung und Nitrierung des Chinophthalons ist wenig zu berichten. So ergibt z. B. die Bromierung des Farbstoffes in Eisessig ein stabiles,

farbloses Monobromderivat [14]. Unter drastischen Bedingungen läßt sich 3'-Hydroxychinophthalon mit elementarem Brom in 4'-Stellung bromieren [15]. Nach ZALUKAJEVs liefert die Nitrierung von Chinophthalon in Eisessig eine Mononitroverbindung [14a,16]. Am meisten ist die Sulfonierung bearbeitet worden. Je nach Menge des verwendeten Oleums, sowie Temperatur und Dauer der Reaktion lassen sich eins bis drei Sulfonsäure-Gruppen in die Chinophthalonmolekel einführen [7,17,18]. Laut einer Patentschrift liefert die Pyrolyse des Anlagerungsproduktes von Schwefeltrioxid an Chinophthalon eine Chinophthalon-monosulfonsäure [19]. Die direkten Sulfonierungen ergeben im allgemeinen Gemische, wobei die Stellung der einzelnen Sulfonsäuren unbekannt ist. Ihre Trennung, Reinigung und Analyse ist denn auch schwer und zeitraubend [20,21]. Will man hingegen die Sulfonsäuregruppe an einer bestimmten Stelle des Farbstoffes vorfinden, so muß sie schon in das entsprechende Ausgangsprodukt eingeführt werden. Die anschließende Kondensation erfolgt dann zweckmäßig in Dimethylformamid [22].

Generell werden die Abkömmlinge des Chinophthalons so hergestellt, daß man die entsprechenden Derivate des Chinaldins bzw. des Phthalsäureanhydrids zusammen reagieren läßt. Die dabei resultierenden Produkte können dann u. U. weiter umgesetzt werden.

Struktur

Im Jahre 1883 versuchte erstmals JACOBSEN die Konstitution des Chinophthalons zu postulieren [4a]. Auf Grund von Abbaureaktionen mit rauchender Salzsäure und Salpetersäure gelangte er zur Auffassung, daß der Farbstoff eine symmetrische Struktur aufweisen muß. EIBNER stellte anhand zahlreicher Untersuchungen einen plausibleren Bildungsmechanismus des Chinophthalons auf [23]. Nach ihm lagert sich primär die aktive Methylgruppe des Chinaldins bei etwa 130° an das Carbonyl des Phthalsäureanhydrids unter Bildung einer Additionsverbindung (I) [14] an. Bei etwa 160° spaltet nun diese ihrerseits Wasser ab und bildet das gelbe Isochinophthalon (II) [5]. Eine alkalische Ringöffnung des γ -Lactons II und anschließendes Ansäuern mit Eisessig ergibt die goldgelbe Chinolyl-acetophenon-*o*-carbonsäure III. Beim Erhitzen von III wird kein Isochinophthalon zurückgebildet, sondern es entsteht vielmehr das Chinophthalon (IV) vom Smp. 240° [24]. Im weiteren wurde beobachtet, daß das Isochinophthalon schon beim Erwärmen oberhalb 240° sich in Chinophthalon um-

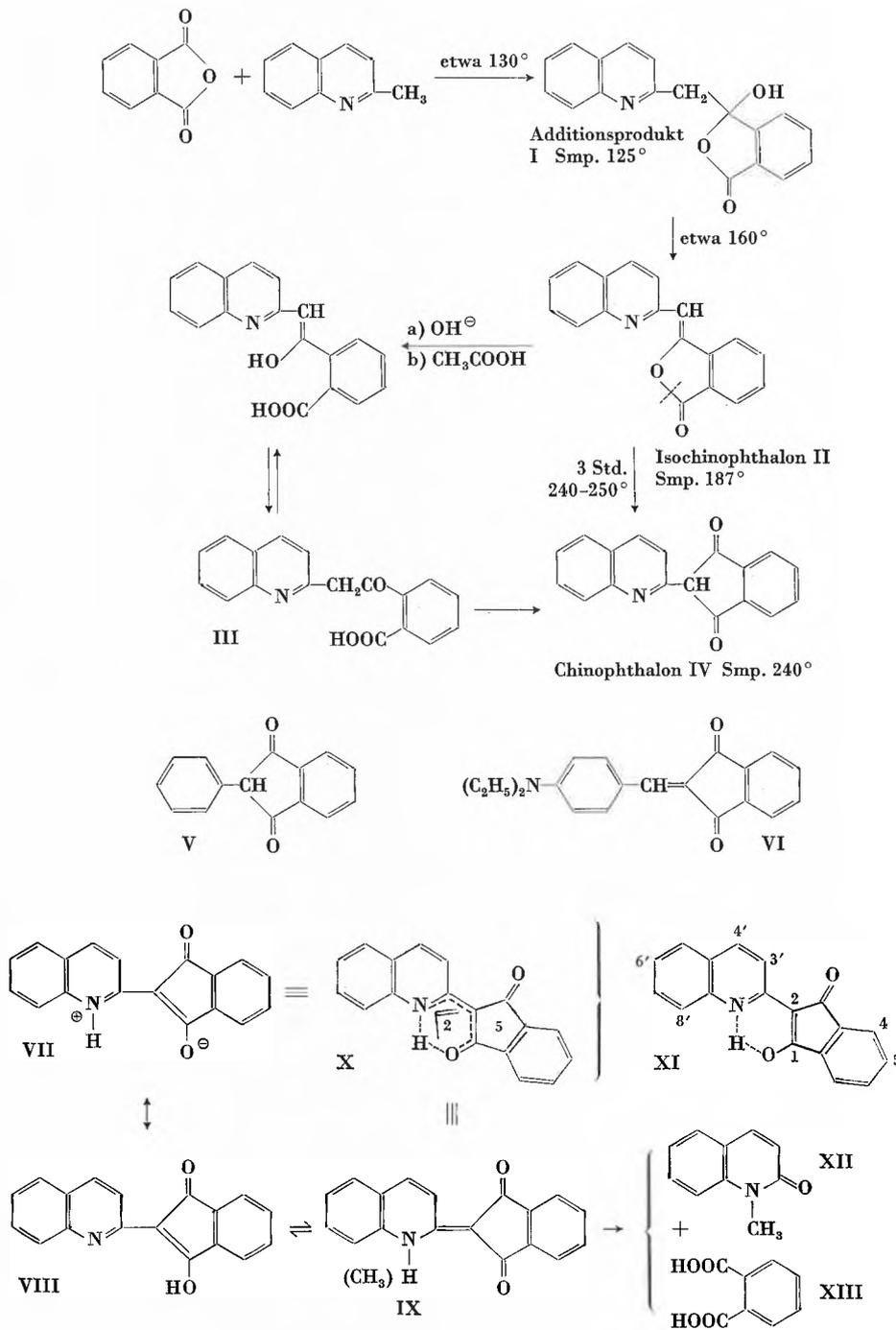
* Eingegangen am 6. Juni 1970.

¹ Vgl. auch die Arbeiten von HAMANA und YAMAZAKI [8].

lagert. Der Umstand, daß Isochinophthalon (II) durch Einwirkung von Alkoholen in Chinophthalon übergeht [25], sowie die Bildung von Chinophthalon-Natrium (hergestellt aus Chinophthalon und metallischem Natrium) ohne Umwandlung ließen diese Struktur IV weitgehend verständlich erscheinen [25, 26].

Nun läßt sich aber nach WIZINGER die intensiv gelbe Farbe des Chinophthalons mit der vermuteten β -Diketonformel IV nicht im Einklang bringen [27]. Die Verbindung müßte auf Grund der vorgeschlagenen Formel farblos sein, denn 2-Phenyl-indandion-1,3 (V) ist farblos,

während 2-Benzyliden-indandion (VI) rot ist. Neuerdings haben IR-spektroskopische Untersuchungen in dieser Reihe diese β -Diketon-Formulierung mit Sicherheit ausgeschlossen (keine C=O-Absorption oberhalb 1700 cm^{-1}) [12]. Der experimentelle Beweis, daß hier eine enolische (VIII) bzw. eine «indigoide» (IX) Struktur vorliegt, stammt von KUHN [28]. Nach ihm zeigt die Chinophthalon-Analyse nach ZEREWITINOFF glatt ein aktives H-Atom an. Die roten, leicht hydrolysierbaren Alkalisalze lassen sich von der Enolform VIII ableiten. Die oxydative Spaltung des N-Methyl-chinophthalons mit



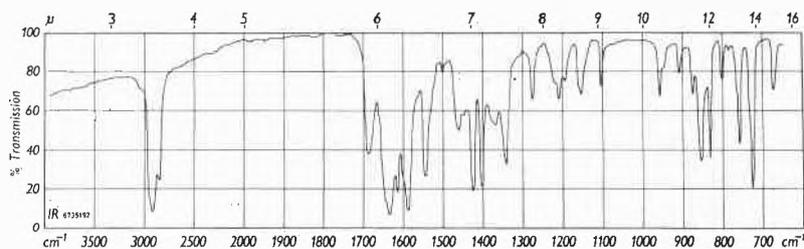


Abb. 1. IR-Spektrum von Chinophthalon (XI) in Nujol

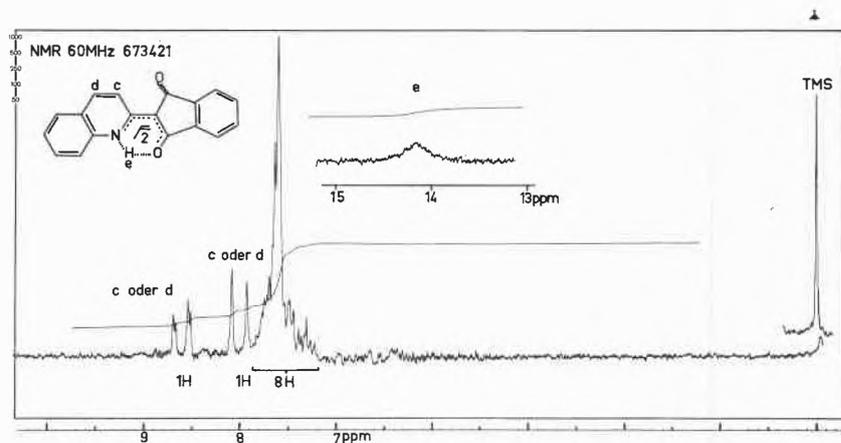


Abb. 2. NMR-Spektrum von Chinophthalon (XI) in CDCl_3

Salpetersäure ergab N-Methyl-chinolon-(2) (XII) und Phthalsäure (XIII), was auf die Imino-Struktur hinweist. Die Resonanz-Struktur würde somit die Farbigkeit und die Betain-Struktur VII den hohen Schmelzpunkt des Farbstoffes erklären, wobei «keine innermolekulare, vollständige Absättigung der Ladungen stattfindet». Im weiteren wäre nach KUHN «die Stabilität der Enolform im kristallisierten und gelösten Zustand dem zyklisch gebundenen tertiären Stickstoffatom zuzuschreiben» [28]².

Nun deuten IR- und NMR-Aufnahmen darauf hin, daß das betreffende Wasserstoffatom weder am Stickstoff noch am Sauerstoff sitzt, sondern einfach zwischen den beiden Heteroatomen N und O «eingeklemmt» ist, wobei man sich die beiden Doppelbindungen in diesem neuen Sechsering verteilt vorstellen müßte (X) [12]. Dieses «Chinophthalon-Proton» bildet nun eine beidseitig stark gebundene, intramolekulare H-Brücke derart, daß man

es im IR-Spektrum nicht vorfindet³ (vgl. Abb. 1). Erst bei der NMR-Aufnahme bei etwa 14 ppm läßt sich dieses Wasserstoffatom registrieren (vgl. Abb. 2). Dadurch wird die Annahme einer stabilen Enolgruppe und einer zyklischen Bindung des Stickstoffatoms bestätigt. Im weiteren lassen sich mit diesem für das Chinophthalon äußerst charakteristische Proton alle bis jetzt bekannten Eigenschaften des Farbstoffes, wie geringe Löslichkeit, verhältnismäßig hoher Schmelzpunkt, Bildung von Alkalisalzen, Bildung von N-Methyl-chinophthalon usw., erklären. Daß im Chinophthalon «auch unter scharfen Bedingungen nur eine Carbonylgruppe nachzuweisen ist» [28], findet ihre Bestätigung dadurch, daß man im IR-Spektrum die C=O-Frequenz erst bei 1680 cm^{-1} antrifft [12] und nicht unterhalb 1640 cm^{-1} , wie für ein ausgesprochenes Keto-Enol-System⁴ zu erwarten wäre. Daß die beobachtete Wellenzahl 1680 cm^{-1} wirklich vom Carbonyl des Fünfringketons stammt, läßt sich durch

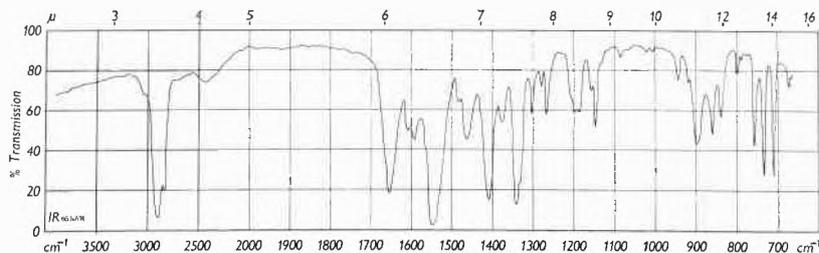


Abb. 3. IR-Spektrum von 3'-Hydroxy-chinophthalon (XXX) in Nujol

² Weitere Hinweise über die Konstitution des Chinophthalons vgl. [29].

³ Solche Fälle sind nicht neu; vgl. z.B. den Fall der Hydroxy-anthraquinone [30].

⁴ Über Keto-Enol-Absorption vgl. [31].

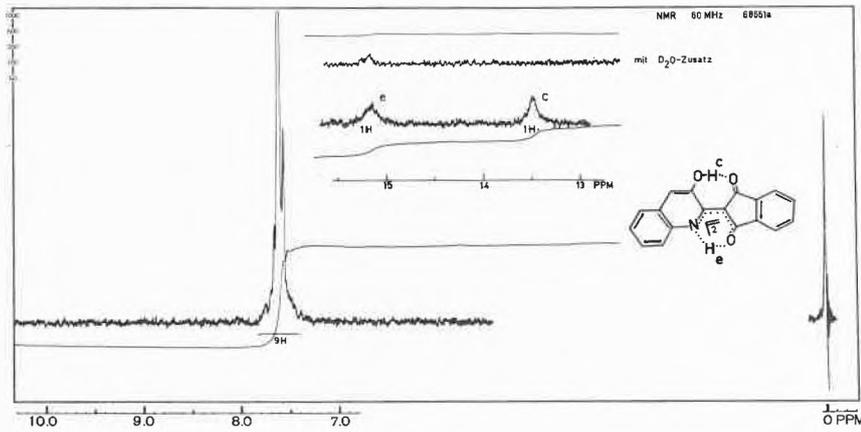
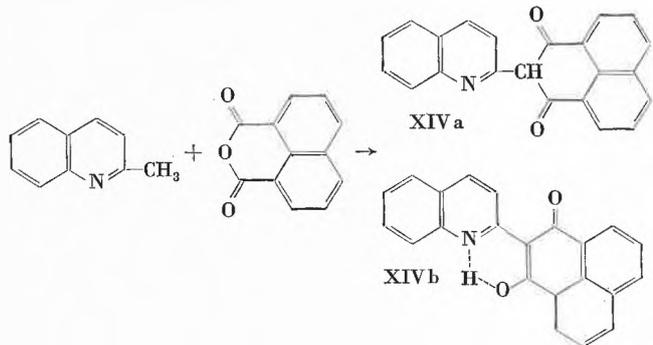


Abb. 4. NMR-Spektrum von 3'-Hydroxychinophthalon (XXX) in $AsCl_3$

die Einführung einer Hydroxylgruppe in 3'-Stellung bestätigen. Dann bildet sich nämlich eine neue intramolekulare Wasserstoffbrücke zwischen dem OH und dem C=O des Fünfrings, was in einem Frequenzabfall von etwa 30 cm^{-1} zum Ausdruck kommt (vgl. Abbildungen 3 und 4) [12,13].

Chinonaphthalone

Ähnlich dem unsubstituierten Chinophthalon (XI) läßt sich durch Umsetzung von Chinaldin mit Naphthalensäureanhydrid das Chinonaphthalon (XIV) herstellen [18c,32,33,34]⁵. Die Vermutung, es käme beim letzteren eher die β -Diketon-Struktur XIV a in Frage [33], konnte mit IR und NMR nicht bestätigt werden [12].



Vielmehr sind hier ähnliche Verhältnisse zu finden wie beim Chinophthalon (XI). Das Erscheinen des «Chinonaphthalon-Protons» im NMR-Spektrum bei etwa 19 ppm deutet eher auf die Struktur XIV b hin (vgl. Abb. 5). Der Umstand, daß das Chinophthalon XI

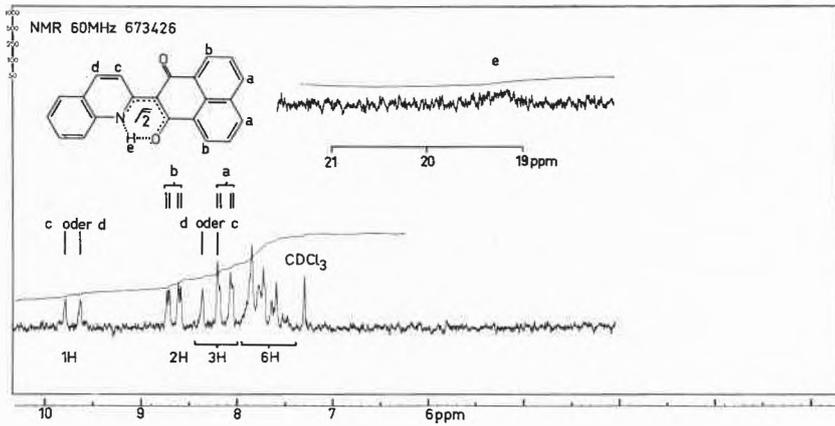


Abb. 5. NMR-Spektrum von Chinonaphthalon (XIV b) in $CDCl_3$

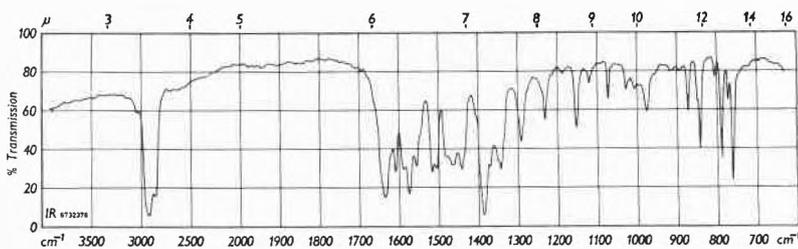
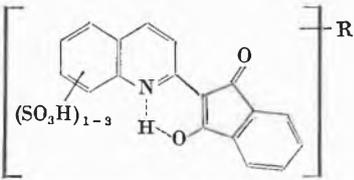


Abb. 6. IR-Spektrum von Chinonaphthalon (XIV b) in Nujol

⁵ Über Kondensationen von Chinaldin mit Diphensäure-anhydrid bzw. von α -Picolin mit Phthalsäureanhydrid vgl. [35] bzw. [9,24,26].

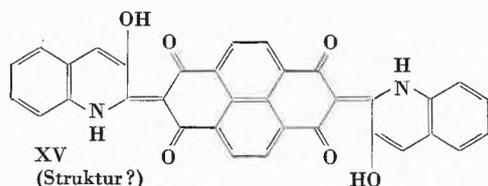
Tabelle 1. Zur Gruppe von *CI Acid Yellow 3* gehörende Handelsfarbstoffe¹⁰

CI 47005	Handelsname	Firma
	Quinoline Yellow 2S (alte Bezeichnung) R = H, (selten CH ₃)	
<i>CI Acid Yellow 3</i>	11641 Yellow	D.F. Anstead Ltd., Romford (Essex)
	Chinaldingelb O	Sandoz
	Quinoline Yellow 2SF	Sandoz
	Chinoline Yellow 4G	Geigy
	Erio Chinoline Yellow 4G	Geigy
	Calcocid Chinoline Yellow W	Calco Chem. (Cyanamid)
	Acid Leather Yellow 7GF	Ciba, Clayton
	Quinoline Yellow A	ICI
	Quinoline Yellow	Paul Entrop, Fabrique Belge de Matières Colorantes
	Quinoline Yellow extra-greenish	Nederlandsche Verf. en Chem. Fabr. N. V., Delft, Holland
<i>CI Food Yellow 13</i> EWG-Katalog: E104	Ariavit Yellow 3.75	Durand & Huguenin (Sandoz)*
	Ariavit Yellow 3.13 (Al-Salz)	Durand & Huguenin (Sandoz)*
	Canary Yellow Geigy	Geigy
	D & C Yellow Nr. 10	H. Kohnstamm & Co., Brooklyn (N. Y., USA)
<i>D & C Yellow 10</i> Col. for Cosmetics	Ariabel Yellow 12.10	Durand & Huguenin (Sandoz)*
	Ariabel Yellow 12.12	Durand & Huguenin (Sandoz)*

* Hat die Produktion jetzt Williams, Hounslow (England), überlassen.

(Fünfringketon) eine C=O-Bande bei etwa 1680 cm⁻¹ aufweist und das Chinonaphthalon XIV (Sechsringketon) eine solche bei etwa 1635 cm⁻¹ (Verminderung um 45 cm⁻¹), ist nicht nur auf die enolische Natur des Farbstoffes zurückzuführen, sondern schließt in sich auch den Übergang vom Fünfring zu einem Sechsring ein (vgl. Abb. 6). Bekanntlich ist eine Ringerweiterung im allgemeinen mit einem Frequenzabfall verbunden [36].

Eine gewisse Unklarheit herrscht bei den Chinonaphthalonen der Naphthalin-tetracarbonsäure-Reihe [34, 37]. So z. B. zeigt die Verbindung XV im IR-Spektrum (Nujol) ein Dublett bei 1770/1735 cm⁻¹, was sehr wahrscheinlich auf die Aufhebung der Planarität zurückzuführen ist⁶.



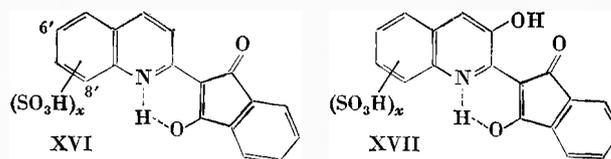
Chinophthalon-Farbstoffe

In bezug auf chemisch-applikatorisches Verhalten lassen sich die Chinophthalon-Farbstoffe in drei Gruppen einteilen: anionische, kationische und neutrale (nichtionische).

⁶ Im Sichtbaren weisen die Spektren der 3'-Hydroxychinophthalon-Abkömmlinge im Vergleich zu denjenigen ihrer entsprechenden hydroxylfreien Derivate einen hypsochromen Effekt auf [38].

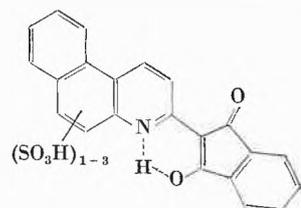
a) Anionische

Diese Gruppe umfaßt die Sulfon- und Carbonsäure-Derivate des Chinophthalons. Das bekannteste unter ihnen: *Chinolingelb 2S* (XVI) (*CI Acid Yellow 3*), ein disulfoniertes Chinophthalon, wurde schon sehr früh als saurer Wollfarbstoff verwendet. Gelegentlich färbt man damit Seide und Nylon, und zwar dort, wo die Lichtechtheit keine Rolle spielt ($L = 2$, waschunecht). Als grünstichiger, gelber Papierfarbstoff besitzt 2S keine große Substantivität. Sein Ba-Salz diente eine Zeitlang als billiger Tapetenfarbstoff. Noch heute wird dieses Produkt XVI, bekannt als *Ariavitgelb 3.75* (Durand & Huguenin), zum Färben von Teigwaren, Puddingpulver,



Zuckerwaren, Limonaden, Glace und Senf verwendet. Als Lebensmittelfarbstoff (*CI Food Yellow 13*, EWG-Katalog: E 104) ist er ungiftig, sofern er kein freies Chinaldin enthält [39]. Über die Handelsfarbstoffe, welche zur Gruppe des *Acid Yellow 3* gehören, vgl. Tabelle 1.

Durch die Einführung von Chlor in 6'-Stellung (*Chinolingelb PN*, *CI Acid Yellow 2*, CI 47010) [40] bzw. in 8'-Stellung (*Chinolingelb H*, CI 47015) [41] ließ sich die Lichtechtheit leicht verbessern [42]. Andere Sub-

Tabelle 2. Zur Gruppe von *CI Acid Yellow 5* gehörende Handelsfarbstoffe¹⁰

Quinoline Yellow KT extra konz.
(IG-Farben, alte Bezeichnung)

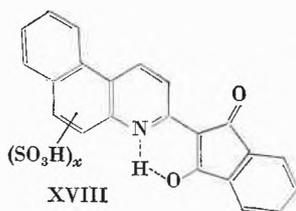
Quinoline Yellow GP
(neue Bezeichnung)

CI 47035	Handelsname	Firma
<i>CI Acid Yellow 5</i>	Quinoline Yellow KT Papierechtgelb KT Sulfacid Yellow 5J	ICI BASF Compagnie Francaise des Matières Colorantes, Paris Ciba
	Pergacid Yellow 4 GAL	Ciba
<i>CI Direct Yellow 5</i>	Chinoline Yellow KT	Sandoz
	Durazol Paper Yellow KT	ICI
	Quinoline Yellow P	Geigy
	Direct Chinoline Yellow P	Ciba
	Phenamine Pure Yellow 6G	Geigy

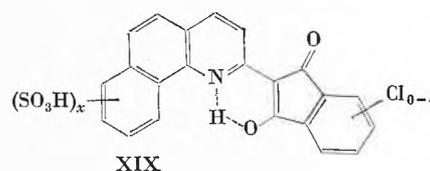
stituenten, wie Phenyl, *p*-Chlorphenyl usw., brachten nichts Wesentliches [43].

Eine sprunghafte Aufbesserung der Lichtechtheit erreichte man durch Einführung einer Hydroxylgruppe in die 3-Stellung des Chinolindinringes. Das wohlbekannte *Supralichtgelb GGL* (XVII), ein sulfoniertes 3'-Hydroxychinophthalon, wurde als saurer Wollfarbstoff mit einer Lichtechtheit von über 7 in den Handel gebracht [18a]. Über die Gründe dieser außerordentlichen Echtheit war man seiner Zeit nicht ganz im klaren. Einzig wurde festgestellt, daß dieses Hydroxyl sich nicht alkylieren läßt und «kein normales OH mehr» darstellt [44]⁷. Trotz diesen guten Eigenschaften konnte sich der Farbstoff wegen «katalytic fading» jedoch nicht durchsetzen [45]⁸.

Die Kondensation von β -Naphthochinaldin mit Phthalanhydrid und anschließende Sulfonierung liefert ein wasserlösliches 5', 6'-Benzochinophthalon [18b]. Letzteres, bekannt unter den Namen *Quinoline Yellow GP* (XVIII) (*CI Direct Yellow 5*), wird als Papierfarbstoff speziell wegen seiner guten Celluloseaffinität dem *Auramin* [46] vorgezogen. Ferner kann man damit Baumwolle und Viscoserayon färben, und seine Leichtmetall-Lacke finden als Pigmente (Tinte) Verwendung. Über die Handelsfarbstoffe, welche zum *Direct Yellow 5* gehören, vgl. Tabelle 2.



XVIII



XIX

In Analogie zu *Quinoline Yellow GP* erhält man aus α -Naphthochinaldin das entsprechende 7',8'-Benzoquinophthalon (XIX). Das *Calcomine Direct Chinoline* (*Cyanamid*) stellt sehr wahrscheinlich einen solchen im Phthalsäure-Rest chlorierten Papierfarbstoff dar [47].

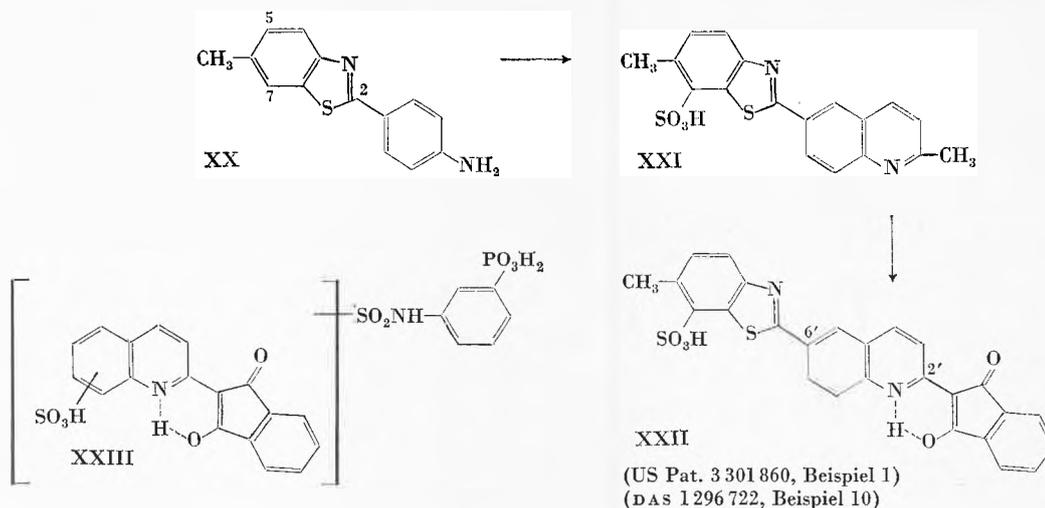
Ein sehr brillanter Papierfarbstoff XXII mit guter Lichtechtheit und Farbstärke wurde vor kurzem von CLARKE hergestellt [48]. 2-(*p*-Aminophenyl)-6-methylbenzthiazol (XX) wurde in 7-Stellung sulfoniert und die Sulfonsäure dann mit Paraldehyd zur 6-Methyl-2-(2-methyl-6-chinoly)-7-benzthiazol-sulfonsäure (XXI) zyklisiert. Die anschließende Kondensation mit Phthalsäureanhydrid in Dimethylformamid ergab den erwähnten gelben Farbstoff XXII (2-[2'-(1,3-Dioxo-2-indanyl)-6'-chinoly]-6-methyl-benzthiazol-7-sulfonsäure). Das Bemerkenswerte an dieser Verbindung XXII ist die Anwesenheit des Benzthiazol-Restes in 6'-Stellung des Chinophthalons, womit eine hohe Substantivität zu Cellulosepulv erreicht wird⁹. Der Vorteil dieses Handelsfarbstoffes gegenüber den obenerwähnten Sulfochinophthalonen ist, daß man cellulosehaltiges Material ohne Rücksichtnahme auf das pH und ohne Leimharz- und Aluminiumsulfat-Zusätze färben kann [48b]

⁹ Ob mit anderen Heterozyklen, wie Benzoxazolen, Benzimidazolen und Benztriazolen, gleichfalls gute koloristische Eigenschaften zu erreichen sind, muß noch bewiesen werden.

¹⁰ Soweit als möglich wurden die neuesten Handelsnamen anhand des *Col. Index*, 2. Auflage (Additions and Amendments), bis und mit Nr. 27 (New Series), April 1970, aufgeführt. Für die älteren bzw. jetzt ungültigen Bezeichnungen siehe [50].

⁷ Über die Gründe dieser hohen Lichtechtheit siehe [13].

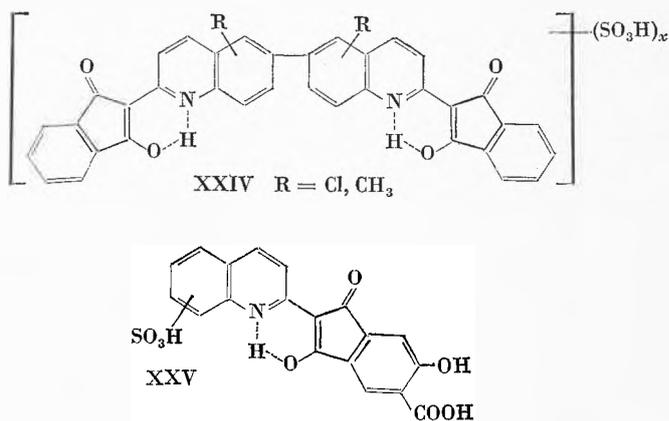
⁸ Über den Einfluß der Sulfonsäure-Gruppen auf die koloristischen Eigenschaften des Chinophthalons vgl. [21].



(als Baumwollfarbstoff, $L = 4$ bis 5 ; als Papierfarbstoff, $L = 3$).

Laut einem französischen Patent [49] lassen sich Überzüge aus Aluminiumoxid mit einem Chinophthalonfarbstoff vom Typus XXIII grünlich-gelb färben. Die gefärbten Gegenstände werden anschließend eine Weile in kochendem Wasser gehalten, um die Schließung der Alox-Poren zu erzwingen. Der so fixierte Farbstoff zeigt nun überraschenderweise, trotz Fehlens der Hydroxylgruppe in 3'-Stellung, eine hohe Lichtechtheit¹¹.

6,6'-Bichinaldine, beidseitig mit Phthalsäureanhydrid umgesetzt und dann sulfoniert, geben substantive Baumwoll- und Seidenfarbstoffe (XXIV) mit sehr guter Säure- und Alkali-Echtheit [7, 51].



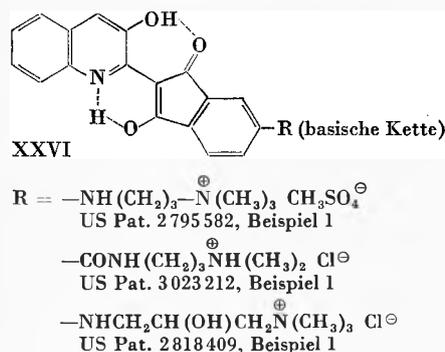
Nichtsulfoierte 3'-Hydroxychinophthalon-5-carbonsäure kann direkt zum Färben von Papier, Wolle und Nylon verwendet werden [52].

Nach KNICHT [53] erhält man eine sehr echte Gelbfärbung, wenn man Wolle mit XXV ausfärbt und anschließend nachchromiert.

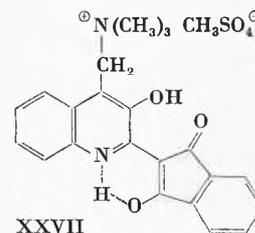
¹¹ Auch mit *Chinolingelb 2S* (XVI) lassen sich Aluminiumoxid-Oberflächen in einer Acetat-Pufferlösung während 15 Minuten ($pH = 4$ bis 7) bei 60° anfärben [49b].

b) Kationische

Schon frühzeitig haben DuPont-Chemiker erkannt, daß man Fasern aus Polyacrylnitril mit basischen Chinophthalon-Abkömmlingen färben kann. Ausgehend von 5-Nitro- bzw. 5-Amino-3'-hydroxychinophthalon oder 3'-Hydroxychinophthalon-5-carbonsäure, lassen sich eine Anzahl lichtechter, gelber Farbstoffe vom Typus XXVI synthetisieren. Für den Aufbau der basischen Seitenkette wird vor allem N,N-Dimethyl-1,3-propandiamin [54, 55] oder das preisgünstigere Epichlorhydrin verwendet [56]. Das auf dem Markt erschienene *Sevron Yellow MFW*¹² (CI Basic Yellow 31) ging sehr wahrscheinlich aus diesen Arbeiten hervor.

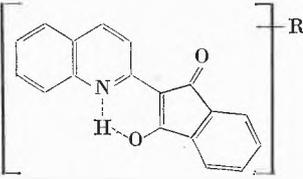


Vor kurzem sind einige neue lichtechte, kationische Chinophthalon-Farbstoffe patentiert worden. So wird z. B. aus 3'-Hydroxychinophthalon mit Paraldehyd und Dimethylamin-hydrochlorid sowie anschließender Quaternisierung das Produkt XXVII hergestellt [57]. Mit

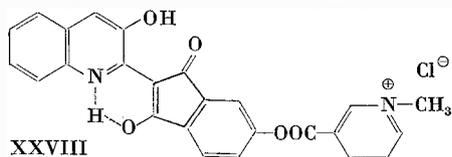


¹² Alte Bezeichnung: *Sevron Yellow MF* (DuPont).

Tabelle 3. Zur Gruppe von CI Solvent Yellow 33 gehörende Handelsfarbstoffe¹⁰

CI 47000	Handelsname	Firma
 frei von Sulfonsäure-Gruppen R = H (selten CH ₃ , Cl)	Nitro Fast Yellow SL Chinoline Yellow D Sol. in Spirits Oil Yellow SIS Petrol Yellow C Quinoline Yellow Base Waxoline Yellow T Arlosol Yellow PS, S	Sandoz General Dyestuff (USA) Calco Chem. (Cyanamid) Patent Chem., Paterson (USA) National Aniline (Allied Chem., USA)
	Chinoline Yellow ZSS 11 709 Yellow Atul Quinoline Yellow	ICI Associated Research Lab., Bombay (India) Calco Chem. (Cyanamid) D. F. Anstead, Romford (Essex-England) Atul Prod., Bombay (India)

dem Paraldehyd erreicht man die Einführung einer substituierten Methyl-Gruppe in die 4'-Stellung. Durch Variation des Amins (z. B. N-Methylanilin, Piperidin, Morpholin) lässt sich nun hier eine Reihe von gelben Farbstoffen erzeugen, welche eine gute Thermofixierbarkeit und Ziehvermögen auf Polyäthylenterephthalatfasern aufweisen.



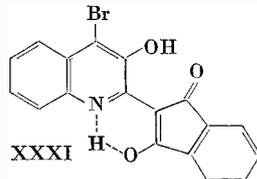
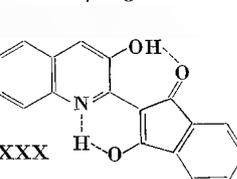
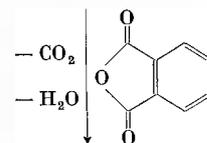
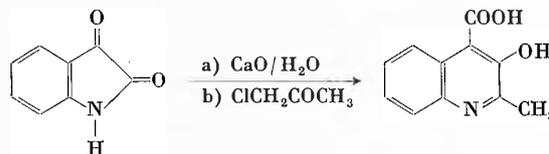
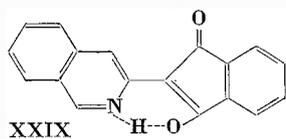
Das Allerneueste in der basischen Reihe stellt die Verbindung XXVIII dar [58].

c) Neutrale (nichtionische)

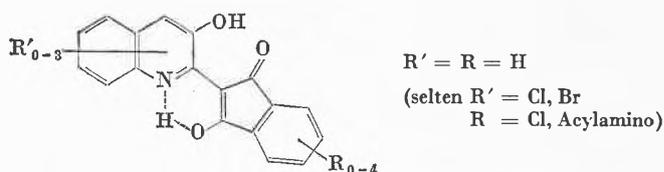
Aus applikatorischen Gründen ist es zweckmäßig, die neutralen Chinophthalone in zwei Untergruppen einzuteilen: Dispersions- und Pigmentfarbstoffe.

Dispersionsfarbstoffe: Das Interesse für die nichtionischen Chinophthalone als Dispersionsfarbstoffe nahm mit dem Aufkommen der Polyester- und Polyamidfasern rapid zu. Der älteste Farbstoff in dieser Reihe, das unsubstituierte Chinophthalon XI (CI Solvent Yellow 33), wird wegen seiner schlechten Lichtechtheit als Dispersionsfarbstoff wohl abgelehnt, findet aber auch heute noch als Sprit-, Fett- und Wax-Farbe Verwendung (vgl. Tabelle 3). Die Einführung von Substituenten, wie Methyl, Nitro und Trimethylsilyl, verbesserten die koloristischen Eigenschaften des Chinophthalons nicht wesentlich [59,60]. In 4-,5-,6'- oder in 8'-Stellung eingeführte Halogenatome bewirkten wohl eine merkliche Aufbesserung der Lichtechtheit und des Ziehvermögens auf Polyesterfasern, doch sind die erhaltenen Eigenschaften bei weitem noch ungenügend [59].

Der aus 3-Methylisochinolin hergestellte, mit Chinophthalon isomere Grundkörper XXIX erwies sich nicht nur farbschwach, sondern hat auch ein schlechtes Ziehvermögen [61].



BASF Brit. Pat. 1036389
Beispiel 1 (1965)

Tabelle 4. Zur Gruppe von *CI Disperse Yellow 54* gehörende Handelsfarbstoffe¹⁰

	Handelsname	Firma
<i>CI Disperse Yellow 54</i>	Latyl Yellow 3G	DuPont
	Terasil Yellow 2GW	Ciba, Clayton
	Foron Brilliant Yellow E-3GFL	Sandoz
	Serilene Yellow 3GL	Yorkshire Dyeware, Leeds (England)
	Genacron Yellow 3GL	General Dyestuff (USA)
	Samaron Yellow 3GL	Hoechst
	Amacron Yellow L-3G	Amer. Aniline Prod.
	Pamacron Yellow L3G-54	Pygmentos y Oxidos, S.A. Monterrey (Mexico)
	Dispersol Fast Yellow T3G	ICI Stamford (USA)
	Calcosperse Yellow 3G	Calco Chem. (Cyanamid)
	Polydye Yellow 3G	Interchem. Corp. (USA)
R = H, R' = Br	Palanyl Yellow 3G	BASF

Es war wiederum den DuPont-Chemikern vorbehalten, festzustellen, daß sich 3'-Hydroxychinophthalon XXX als Dispersionsfarbstoff eignet. Ausgehend von Isatin und Chloraceton, wird die 3-Hydroxychinaldin-4-carbonsäure hergestellt¹³ [63]. Letztere liefert mit Phthalsäureanhydrid unter Kohlendioxid- und Wasserabspaltung den gewünschten gelben Farbstoff XXX¹⁴ [65]. Das auf dem Markt erschienene *Latyl Yellow 3G* von DuPont (*CI Disperse Yellow 54*) stellt reines 3'-Hydroxychinophthalon dar. Bei einer Lichtechtheit von über 6 ist XXX genügend thermofixierend und zeigt ein gutes Ziehvermögen auf Acetatseide, Nylon, Dacron und Polystyrol. Die Einfachheit der Synthese und die Tatsache, daß auch Amino- und Nitro-3'-hydroxychinophthalon sich gleichfalls als Dispersionsfarbstoffe eignen [66], veranlaßte nun die Chemiker zu einer intensiveren Forschung in dieser Richtung (vgl. Tabelle 4).

Wegen ungenügender Sublimierbarkeit konnte bei dem 3'-Hydroxychinophthalon das Thermosol-Färbverfahren nicht angewendet werden. Man versuchte deshalb durch direkte oder indirekte Einführung von Halogenatomen sowohl in den Chinaldin- als auch in den Phthalsäure-Rest die Sublimierbarkeit von XXX zu verbessern [67]. Es hat sich gezeigt, daß die bei der direkten Chlorierung von XXX anfallenden chlorhaltigen Isomergemische färberisch sogar wertvoller sind als die einzelnen Farbstoffe selbst («Synergistischer Effekt») [68]. Die Bromierung von 3'-Hydroxychinophthalon in der Schmelze ergab das farbstarke, gelbe 3'-Hydroxy-4'-brom-chinophthalon (XXXI) [15]. Letzteres, ein Handelsfarbstoff mit guter Licht- (über 6) und

Thermofixier-Echtheit, vermag Nylon und Dacron zu färben, nicht aber Acetatseide. Dank der Reaktivität dieses Bromatoms in 4'-Stellung lassen sich aus XXXI nun weitere Chinophthalon-Derivate darstellen [69]. Nach neuesten Untersuchungen kann man Mischgewebe von Cellulose- und Polyesterfasern mit einem Farbstoffgemisch aus 3'-Hydroxy-4'-brom-chinophthalon und einem Reaktivfarbstoff glatt färben [70]. 3'-Hydroxychinophthalone mit einer Acylamino-Gruppe ($-\text{HN}-\text{CO}-\text{CH}_3$) im Phthalsäure-Rest eignen sich vorzüglich zum Färben von Polyesterfasern nach dem Thermosolverfahren [71].

Nach ZWILMEYER [56] liefert die Umsetzung von 5-Amino-3'-hydroxy-chinophthalon mit Epichlorhydrin und anschließende Behandlung mit verschiedenen sekundären aliphatischen Aminen eine Reihe von gelben Dispersionsfarbstoffen vom Typus XXXII. Durch Kondensation mit sekundären Aminen bzw. mit Alkoholen ergibt 3'-Hydroxychinophthalon-5-carbonsäurechlorid mit Säureamide [XXXIII, $\text{R} = -\text{N}(\text{CH}_3)_2$] bzw. Ester [XXXIII, $\text{R} = -\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$], welche als Farbstoffe sehr gute Allgemeinechtheiten aufweisen [52, 55, 72]¹⁵. Das im Handel befindliche *Latyl Yellow GFS* von DuPont entstammt höchstwahrscheinlich diesen Untersuchungen.

Von sämtlichen im Handel befindlichen Dispersionsfarbstoffen (einschließlich die Anthrachinon- und Azo-Verbindungen) machen heute die Chinophthalone etwa 3% aus [74]: wohl wenig, doch werden bestimmt in nächster Zeit noch weitere Chinophthalon-Abkömmlinge auf den Markt kommen.

¹³ Diese Umsetzung stellt eine Pfitzinger-Reaktion dar, vgl. KULKA [62].

¹⁴ Vgl. auch die Arbeiten von CROSS und HENZE [64].

¹⁵ Vgl. auch [73].

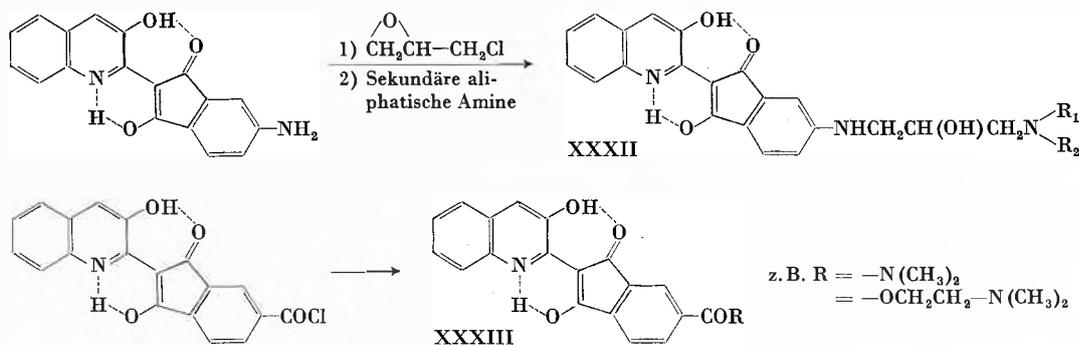
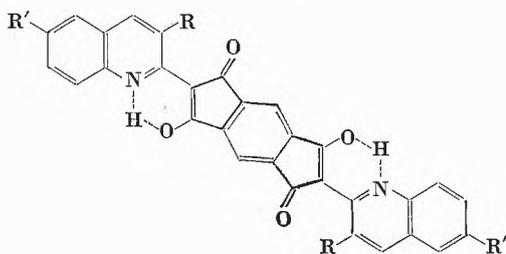


Tabelle 5. Färberische Eigenschaften von substituierten Dichinophthalon-Farbstoffen



R	R'	M	V	H	L	Farbton (Verschnitt) des Pigmentes in PVC
3'-Hydroxychinophthalon		1	5	5	gut	gelb
H	H	5	5	5	mäßig	orange-bräunlich*
OH	H	5	5	5	vorzüglich	oliv
OH	Cl	5	-5	5	vorzüglich	oliv-bräunlich
OH	Br	5	4-5	5	sehr gut	oliv-braun

M = Migration, V = Verschnitt, H = Hitzetest, L = Lichtechtheit (Verschnitt)

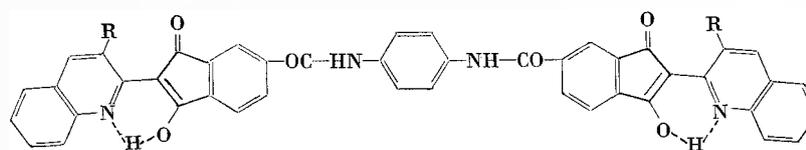
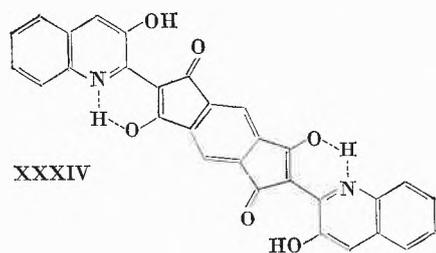
* Mit Dimethylformamid gereinigt.

Pigmentfarbstoffe: Betrachtet man die besprochenen Applikationsgebiete der Chinophthalone, so fragt man sich, ob diese nicht auch als Pigmente verwendet werden könnten. Wohl wurden sie zu Färbungen von Polyäthylen-terephthalat in der Masse vorgeschlagen [75], doch gezielte Anstrengungen in Richtung Pigmentfarbstoffe, speziell für PVC, Kautschuk, Polypropylen und Autolacke, wurden erst in allerneuester Zeit gemacht.

Es ist bekannt, daß Verbindungen mit Wasserstoffbrücken und vor allem Acylamino-Gruppen ($-\text{HN}-\text{CO}-$) im allgemeinen gute Pigmente darstellen [76]. Unter Berücksichtigung der tautomeren Chinophthalonformel IX ($-\text{HN}-\text{C}=\text{C}-\text{CO}-$) würde nun ein «doppeltes» 3'-Hydroxychinophthalon diese Faktoren weitgehend in sich vereinigen.

So z. B. stellte das aus Pyromellitsäure-dianhydrid erhaltene Dihydroxy-dichinophthalon XXXIV, in PVC eingefärbt, einen hervorragenden Pigmentfarbstoff dar [77], nicht aber das aus Naphthalin-tetracarbonsäure-dianhydrid erhaltene Derivat XV [37] (vgl. auch Tabelle 5).

Das von ROSENTHAL [11] synthetisierte Produkt XXXV zeigte erwartungsgemäß wegen des Fehlens der OH-Gruppe in den 3'-Stellungen keine gute Licht- und Migrationsechtheit. Erst durch die Einführung der fehlenden Hydroxyle konnte ein lichtechtes, gelbes Pigment (XXXVI) für PVC und Alkyd-Melamin-Einbrennlack erhalten werden [78]. Im weiteren ließ sich hier durch Kondensation mit Benzidinen auch noch die Löslichkeit dieser Substanzen sehr stark herabsetzen.



R = H: XXXV

R = OH: XXXVI Ciba, DAS 1279258, Beispiel 1

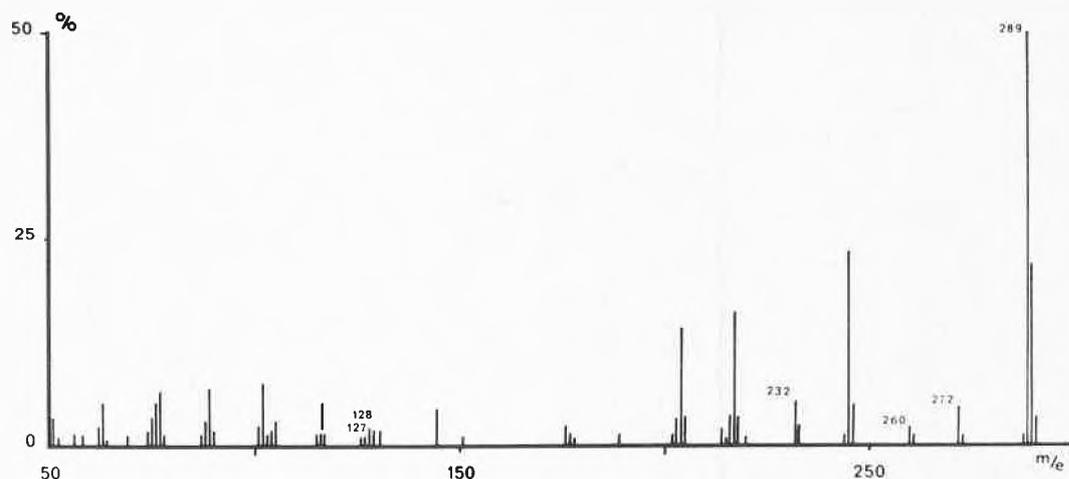
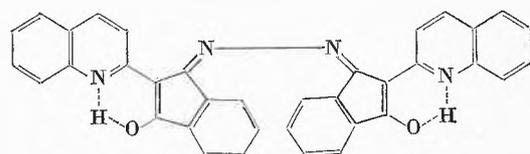


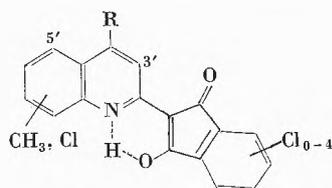
Abb. 7
Massenspektrum von
3'-Hydroxychinophthalon (XXX)¹⁷

Tabelle 6. Produktion und Verkauf einiger Chinophthalon-Farbstoffe in den USA [82]

Produkt	Produktion in Tonnen					Verkauf in Tonnen					Preisbewegung in \$/lb
	1964	1965	1966	1967	1968	1964	1965	1966	1967	1968	
Acid Yellow 3	—	—	7,3	18,1	8,2	12,7	14,1	15,4	16,8	11,8	2,88–3,85
Direct Yellow 5	65,8	34,0	77,1	62,6	103,4	55,8	47,6	75,7	78,9	95,7	2,85–3,03
Disperse Yellow 54	93,9	83,9	—	78,0	191,4	70,3	70,3	—	101,6	166,9	3,64–3,84 lb = 0,45359 kg



XXXVII



R = OH: XXXVIII
R = CONH₂: XXXIX

Die bei der Umsetzung von Hydrazin mit 2 Molekeln Chinophthalon erhaltene Verbindung XXXVII erwies sich – sehr wahrscheinlich wiederum wegen des Fehlens der OH-Gruppen in den 3'-Stellungen – als lichtunechter Pigmentfarbstoff [79]¹⁶.

Neuerdings wurde erkannt, daß Chinophthalon-Abkömmlinge mit einer Hydroxy- (XXXVIII) [80] bzw. mit einer Acylamino-Gruppe (XXXIX) [81] in 4'-Stellung ebenfalls licht- und migrationsechte Pigmentfarbstoffe ergeben.

Abschließend sei vermerkt, daß es häufig mit Hilfe eines Massenspektrums gelingt, die neutralen Chinophthalone ausfindig zu machen. Es hat sich nämlich ge-

zeigt, daß das Auftreten eines Signals («Chinolin-Pik») bei m/e 128 bzw. m/e 127 sehr spezifisch für das unsubstituierte Chinophthalon bzw. für 3'-Hydroxychinophthalon ist [79] (vgl. Abb. 7).

Herrn Dr. H. BECK von der Sandoz-Dokumentationsstelle (Leitung: Dr. K. KÄGR) danken wir für seine Mitarbeit bei der Patentrecherche.

Der eine von uns (B.K.M.) dankt dem Consiglio Nazionale delle Ricerche, Roma, für die Gewährung eines Stipendiums.

Literaturverzeichnis

1. *Amer. Dyestuff Rep.* 44 (1955) 844.
2. H. ILLY und L. FUNDERBURK in R. E. KIRK und D. F. OTHMER, *Encyclopedia of Chemical Technology*, 2. Ausgabe, Vol. 16, S. 886, Interscience, New York 1968.
3. E. N. ABRAHART, *Dyes and their Intermediates*, S. 234, Pergamon Press, London 1968.
4. E. JACOBSEN, *Frdl. Fortschr. Teerfarbenfabr.* 1 (1882) 161 (DRP 23 188, 25 144, 27 785); vgl. auch M. C. TRAUB, *Ber. dtsh. chem. Ges.* 16 (1883) 298. a) E. JACOBSEN und C. L. REIMER, *Ber. dtsh. chem. Ges.* 16 (1883) 2602, 1082.
5. A. EIBNER und H. MERKEL, *Ber. dtsh. chem. Ges.* 35 (1902) 2297.
6. S. UENO und T. SUZUKI, *Chem. Zbl.* 1933/II, 1527.
7. A. E. PORAI-KOSCHITZ und A. I. KULIKOW, *Chem. Zbl.* 1938/II, 319.
8. M. HAMANA und M. YAMAZAKI, *Chem. Pharm. Bl. (Tokyo)* 11 (1963) 415.
9. D. G. MANLY, A. RICHARDSON, A. M. STOCK, C. H. TILFORD und E. D. AMSTUTZ, *J. Org. Chem.* 23 (1958) 373.
10. J. OGILVIE (National Aniline), US Pat. 1 963 374 (1929).
11. H. ROSENTHAL, Diss. ETH Zürich, Nr. 3685, Juris-Verlag, Zürich 1965.
12. F. KEHRER, P. NIKLAUS und B. K. MANUKIAN, *Helv. Chim. Acta* 50 (1967) 2200.
13. B. K. MANUKIAN, P. NIKLAUS und H. EHSAM, *Helv. Chim. Acta* 52 (1969) 1259.

¹⁶ Man müßte das entsprechende hydroxylhaltige Produkt herstellen und auf seine Lichtechtheit in PVC prüfen.

¹⁷ Bezogen auf den Basis-Pik m/e 289 = 100% sind nur die Signale mit einer Intensität > 1% angegeben.

14. a) A. EIBNER und O. LANGE, *Liebigs Ann. Chem.* 315 (1901) 305–56; b) A. EIBNER und H. MERKEL, *Ber. deutsch. chem. Ges.* 35 (1902) 1657.
15. A. SCHÖLLIG (BASF) DP 1 229 663 (1964).
16. L. ZALUKAJEVS, *Chem. Abstr.* 52 (1958) 2015e; vgl. auch *Chem. Abstr.* 54 (1960) 8835b; 51 (1957) 5073g; 49 (1955) 7568e.
17. S. Ueno und T. SUZUKI, *Chem. Zbl.* 1934/II, 1305.
18. a) G. KRÄNZLEIN, H. SCHLICHENMAIER und L. SCHÖRNIG (IG Farben) DRP 619 521 (1935); b) BIOS-Report Nr. 961 (1945); c) Y. YAMAZAKI, T. ISHII und K. SHIRO, *Chem. Abstr.* 53 (1959) 14105i.
19. IG Farben DRP 665 599 (1934), vgl. *Chem. Abstr.* 30 (1936) 4694⁵.
20. F. C. RAMUSINO und A. STACCHINI, *Bollettino dei laboratori chimici provinciali (Bologna)* 14 (1963) 379.
21. S. SUZUKI und Y. BANSHO, *J. Chem. Soc. Japan (Ind. Chem. Section)* 72 (1969) 706.
22. R. A. CLARKE (DuPont), US Pat. 3 108 109 (1963).
23. A. EIBNER, *Ber. deutsch. chem. Ges.* 37 (1904) 3605.
24. A. EIBNER und K. HOFMANN, *Ber. deutsch. chem. Ges.* 37 (1904) 3011.
25. A. EIBNER, *Ber. deutsch. chem. Ges.* 39 (1906) 2203.
26. A. EIBNER und H. MERKEL, *Ber. deutsch. chem. Ges.* 37 (1904) 3006.
27. R. WIZINGER, *Organische Farbstoffe*, Formel 139, Dümmler, Berlin/Bonn 1933.
W. DILTHEY und R. WIZINGER, *J. prakt. Chem.* 118 (1928) 321.
28. R. KUHN, *Naturwiss.* 20 (1932) 619.
R. KUHN und F. BÄR, *Liebigs Ann. Chem.* 516 (1935) 155.
29. A. E. PORAI-KOSCHITZ, B. A. PORAI-KOSCHITZ und S. A. LUICK, *Chem. Zbl.* 1938/II, 320.
30. M. ST. C. FLETT, *J. Chem. Soc.* (1948) 1441.
31. N. B. COLTHUP, L. H. DALY und S. E. WIBERLEY, *Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy*, S. 245, Academic Press, New York/London 1964. L. J. BELLAMY, *Ultrarot-Spektrum und chemische Konstitution*, S. 105, Steinkopff, Darmstadt 1955.
32. A. EIBNER und M. LÖBERING, *Ber. deutsch. chem. Ges.* 39 (1906) 2215.
33. W. I. AWAD und O. M. ALY, *J. Org. Chem.* 25 (1960) 1872.
34. A. E. PORAI-KOSCHITZ und I. I. CHIZHEVSKAYA, *J. Gen. Chem. USSR* 26 (1958) 2175, *Chem. Abstr.* 51 (1957) 5073b.
35. R. C. ELDERFIELD, *Heterocyclic Compounds*, Vol. 4, S. 111, Wiley, London 1952.
36. J. C. D. BRAND und G. EGLINTON, *Application of Spectroscopy to Organic Chemistry*, S. 141, Oldbourne, London 1965. B. K. MANUKIAN, *Helv. Chim. Acta* 48 (1965) 1999.
37. J. KOVAČEVIĆ-KOSTIĆ, Diss. ETH Zürich, Nr. 3789, Juris-Verlag, Zürich 1966.
38. Vgl. [37], S. 26 und 30.
39. W. H. KING, *Chem. Zbl.* 1940/I, 1109.
40. Bayer DRP 204 255 (1907).
41. DRP 286 237 (1913).
42. J. T. HEWITT, *Dyestuffs Derived from Pyridine, Quinoline, Acridine and Xanthene*, S. 60–8, Longmans-Green, London 1922.
43. L. P. KYRIDES (Monsanto), US Pat. 2 211 662 (1940), *Chem. Abstr.* 35 (1941) 632.
44. PB Report 74 265 (Reel 207-D) S. 64–6.
45. A. SCHÄFFER, *Chemie der Farbstoffe und deren Anwendung*, S. 41, letzter Abschnitt des Kapitels «Chinophthalon-Farbstoffe», Steinkopff, Dresden 1963.
46. H. A. LUBS, *The Chemistry of Synthetic Dyes and Pigments*, S. 261 und 654, Reinhold, New York 1955.
47. E. C. GIFFORD (Cyanamid), US Pat. 2 828 311 (1958).
48. a) R. A. CLARKE (DuPont), US Pat. 3 152 132 (1964), *Chem. Abstr.* 62 (1965) 1775h; FP 1 383 764 (1965), *Chem. Abstr.* 63 (1965) 15025c; vgl. auch US Pat. 3 301 860 (1967). b) DAS 1 291 038 (1969).
49. a) DURAND und HUGUENIN, FP 1 347 692 (1964); b) C. SPEISER, *Galvanotechn.* 61 (1970) 3.
50. *Col. Index*, 2. Ausgabe, Vol. 1, S. 1004, 1005, 1779 (1956); Vol. 1, Suppl. S. 1, 229 (1963); Vol. 2, S. 2004, 2827 (1956); Vol. 2, Suppl. S. 182, 247, 569 (1963). The Society of Dyes and Colourists, Dean House, Piccadilly, Bradford (Yorkshire, England).
51. B. I. ARDASHEV und Yu. M. KOSLENKO, *Chem. Abstr.* 50 (1956) 13927f.
B. I. ARDASHEV und Z. V. MALINA, *Chem. Abstr.* 46 (1952) 5048h.
52. J. W. RICHTER (DuPont), US Pat. 3 023 213 und 3 023 214 (1962).
53. A. H. KINGHT (ICI) Brit. Pat. 492 668 (1938); vgl. auch IG Farben, FP 816 991 (1937).
54. A. W. BAUER und C. F. BELCHER (DuPont), US Pat. 2 795 582 (1957).
55. J. W. RICHTER (DuPont), US Pat. 3 023 212 (1962).
56. F. ZWILGMEYER (DuPont), US Pat. 2 818 409 (1957).
57. O. FUCHS und F. ISCHER (Hoechst), US Pat. 3 293 246 (1966), vgl. auch DAS 1 286 666 (1969).
58. V. RAMANATHAN und H. W. LICHTI (Ciba), Swiss Pat. 457 662 (1968), vgl. *Chem. Abstr.* 70 (1969) 38 881w.
59. O. SENN, nichtveröffentlichte Arbeiten.
60. P. GALLEGRA, Diss. ETH Zürich, Nr. 4286, S. 56 und 128, Juris-Verlag, Zürich 1969.
61. U. ZIRNGIBL, persönliche Mitteilung.
62. M. KULKA in R. E. KIRK und D. F. OTHMER, *Encyclopedia of Chemical Technology*, 2. Ausgabe, Vol. 16, S. 871, Interscience, New York 1968.
Ng. Ph. BUU-HOI und R. ROYER, *J. Chem. Soc.* 106 (1948).
63. S. BERLINGOZZI und G. B. CAPUANO, *Atti Reale Accad. dei Lincei-Roma* 33/II (1924) 91. G. BARGELLINI und S. BERLINGOZZI, *Gazz. Chim. Ital.* 53 (1923) 3.
S. BERLINGOZZI, C. MARZELLA und A. Piutti, *Atti Reale Accad. dei Lincei-Roma* 32/II (1923) 403; vgl. auch *Chem. Zbl.* 1924/II (1924) 2657. IG Farben, FP 784 365 (1935). H. SCHLICHENMAIER und L. SCHÖRNIG (General Aniline Works), US Pat. 2 082 258 (1937); PB Reports Nr. 70256 (Reel 34A), 9543 (Mikrofilm, interne Nr. R88); vgl. auch [44].
64. L. B. CROSS und H. R. HENZE, *J. Amer. Chem. Soc.* 61 (1939) 2730.
65. US Dept. Comm. Office Techn. Serv. PB Reports Nr. 70 256, S. 9591 (1947).
66. F. ZWILGMEYER (DuPont), US Pat. 2 818 410 (1957); vgl. auch Geigy, Brit. Pat. 1 153 221 (1969).
67. A. SCHÖLLIG, K. G. RÖSSLER und R. KRALLMANN (BASF), Brit. Pat. 865 308 (1961). Hoechst, Belg. Pat. 693 686 (1967). Hoechst, DP 1 168 862 (1957). H. ILLY (Toms River), US Pat. 3 399 028 (1968). E. MERIAN und H. WASEM (Sandoz), DP 1 261 105 (1964).
68. A. SCHÖLLIG, K. G. RÖSSLER, R. KRALLMANN und R. SCHRÖDEL (BASF), DP 1 234 183 (1967), vgl. auch [15].
69. Hoechst, Belg. Pat. 733 604 und 733 605 (1969).
70. Hoechst, Brit. Pat. 1 133 650 (1968).
71. Bayer, Belg. Pat. 725 664 (1969).
72. BASF, FP 1 567 521 (1969).
73. D. P. HALLADA (DuPont), FP 1 463 638 (1966).
74. C. MÜLLER, *Chimia-Supplementum*, 3. Internationales Farbensymposium (1968) S. 69.
75. A. CH. COOPER, D. F. WHITE und D. G. WILKINSON (ICI) Brit. Pat. 1 091 733 (1967).
A. F. WHITE und D. G. WILKINSON (ICI), Brit. Pat. 1 091 734 (1967).
76. H. GÄRTNER, *J. Oil Colour Chem. Assoc.* 46 (1963) 13.
77. B. K. MANUKIAN, Habilitationsschrift, ETH Zürich 1965. Sandoz, Swiss Pat. 463 667 (1965), vgl. auch [13].
78. A. WICK und CH. FREY (Ciba), DAS 1 279 258 (1965).
79. B. K. MANUKIAN, unveröffentlichte Arbeiten.
80. B. K. MANUKIAN, Publikation in Vorbereitung.
81. Geigy, Belg. Pat. 699 025 (1967).
82. *US Tariff Commission*, Synthetic Organic Chemicals, US Production and Sales to Dyes: Jahrgänge 1964 bis 1968, Tabelle 8A: Benzenoid Dyes, US Government Printing Office, Washington (D. C.).