

Kurzer Überblick über die Entwicklung der Anthrachinonfarbstoffe.

Von ROBERT E. SCHMIDT.

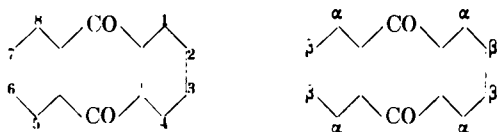
(Vorgetragen auf der Hauptversammlung des Vereins deutscher Chemiker zu Essen am 9. Juni 1927.)

(Eingeg. 12. November 1927.)

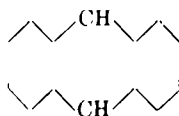
Dem Charakter der diesjährigen Hauptversammlung glaube ich am besten zu entsprechen, wenn ich zu einem Vortrag aus meinem Spezialgebiet kein Thema wähle, welches nur verhältnismäßig wenige spezielle Fachgenossen interessieren würde, sondern versuchen werde, für alle diejenigen, denen das Thema mehr oder weniger fremd ist, und das ist wohl die Mehrzahl der Anwesenden, eine leicht verständliche gedrängte Übersicht über das große Gebiet der Anthrachinonfarbstoffe zu geben¹⁾.

Diese Farbstoffe gehören zu den wichtigsten Produkten der Farbenindustrie, weil sie ganz ausgezeichnete Echtheitseigenschaften besitzen, es sei z. B. nur an das Alizarin, dem Farbstoff der Krappwurzel, sowie an die unter dem Handelsnamen „Indanthrene“ bekannten Küpenfarbstoffe erinnert, von denen einige gegen Licht und Wäsche widerstandsfähiger sind als die damit gefärbte Baumwolle. Die Entwicklung dieser Farbstoffklasse, welche mit der denkwürdigen Synthese des Alizarins durch Gräbe und Liebermann vor 60 Jahren ihren Anfang nahm, hat sich bis heute in stetig aufsteigender Linie bewegt, und ein Ende dieses Wachstums ist noch nicht vorauszusehen.

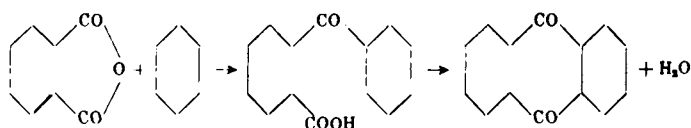
Anthrachinonfarbstoffe sind mehr oder weniger komplizierte Derivate des Anthrachinon



das durch Oxydation des Anthracen aus dem Steinkohlenteer



oder auch synthetisch gewonnen wird, indem man Phthalsäure mit Benzol unter Zuhilfenahme von Aluminiumchlorid zu o-Benzoylbenzoesäure kondensiert und diese dann durch Wasserabspaltung in Anthrachinon überführt:



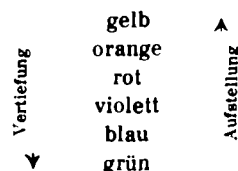
Nach letzterer Methode lassen sich auch substituierte Anthrachinonderivate herstellen, wie z. B. 2-Methylanthrachinon, 2-Chloranthrachinon (aus Phthalsäureanhydrid und Toluol bzw. Chlorbenzol). Ferner seien hier noch erwähnt die Darstellung von Oxyanthrachinonen durch Kondensation von Oxybenzoesäuren mit

¹⁾ Aus diesem Grunde erfolgt der Abdruck des Vortrages in der Gestalt, wie er gehalten worden ist und ich habe darauf verzichtet, ihm einen „gelehrteren“ Anstrich zu geben. Nur die auf Seite 36 ff. gebrachten Beispiele für die Wirkungsweise der Borsäure sind in Essen nicht vorgetragen worden.

sich selbst, z. B. von Anthrachryson aus 1.3.5-Dioxybenzoesäure, sowie die Bildung von Oxyanthrachinonen aus Phthalsäure und Phenolen, z. B. von Chinizarin aus Phthalsäure und Hydrochinon.

Beziehung zwischen Konstitution und Farbe der Anthrachinonderivate.

Anthrachinon selbst ist ein wenig gefärbter Körper. In Lösung oder in fein verteiltem Zustand ist es fast farblos oder weiß. Durch Einführung verschiedener Substituenten wird die Farbe mehr oder weniger verändert. Bei derartigen Veränderungen spricht man, sehr trivial und unwissenschaftlich, von Vertiefung oder Aufhellung der Farbe im Sinne folgenden Schemas:



Im Laufe der Jahre sind so viele Anthrachinonderivate hergestellt worden, daß man in bezug auf deren Farbe gewisse Gesetzmäßigkeiten hat aufstellen können.

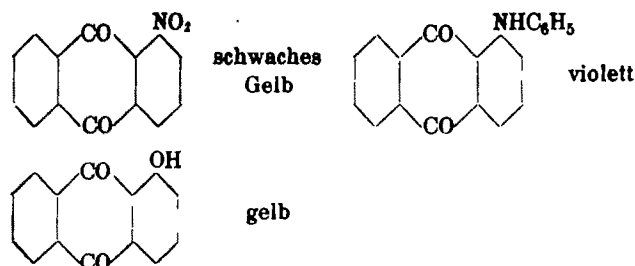
Die Farbe eines Anthrachinonderivates hängt ab:

1. von der Natur der Substituenten,
2. von deren Stellung,
3. von der Zahl und der relativen Stellung der Substituenten.

Die Farbe beurteilt man, indem man das betreffende Anthrachinonderivat in einem neutralen Lösungsmittel löst, oder indem man den Körper in fein verteilten Zustand bringt, z. B. durch Lösen in kalter konzentrierter Schwefelsäure in Eingießen in Wasser. Man kann aber auch mit ungefähr dem gleichen Ergebnis, und das ist das Verfahren, welches ich zur Demonstration in diesem großen Saale gewählt habe, durch Einführen einer Sulfo-Gruppe das Anthrachinonderivat in eine wasserlösliche Sulfosäure verwandeln und diese auf gewöhnliche ungebeizte Wolle auffärben.

Zu 1. Über den Einfluß der Natur des Substituenten gibt die folgende Tabelle Aufschluß:

	fast farblos		orange-gelb
	ganz schwaches Gelb		ziegelrot
	schwaches Gelb		blaurot



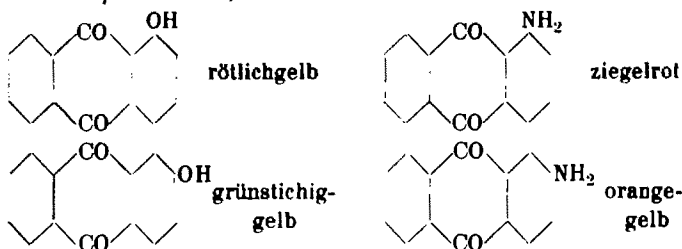
Die „Vertiefung“ der Farbe durch in gleicher Stellung befindliche Substituenten erfolgt also in folgender Reihenfolge:

Vertiefung \longrightarrow

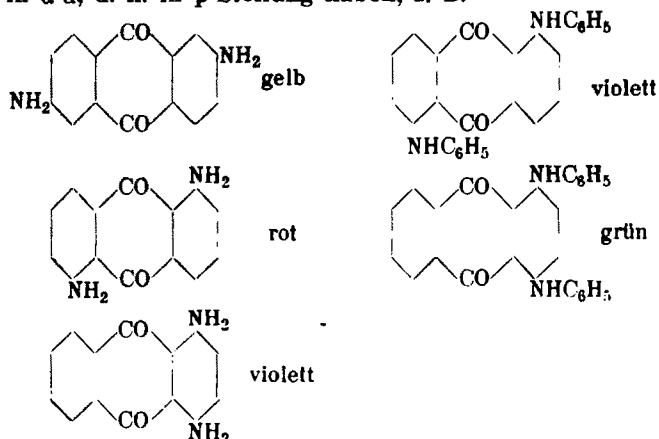
H, Cl, Br, NO₂, OH, SH, NH₂, NHCH₃, NHC₆H₅.

Durch Ätherifizieren der OH-Gruppe oder durch Acylieren der NH₂-Gruppe wird die Farbe aufgehellt, z. B. wird das ziegelrote 1-Aminoanthrachinon durch Acetylieren gelb, das gelbe 1-Oxyanthrachinon durch Methylieren fast farblos.

Zu 2. Was den Einfluß der Stellung des Substituenten anbelangt, so sind die α -Derivate tiefer gefärbt als die β -Derivate, z. B.

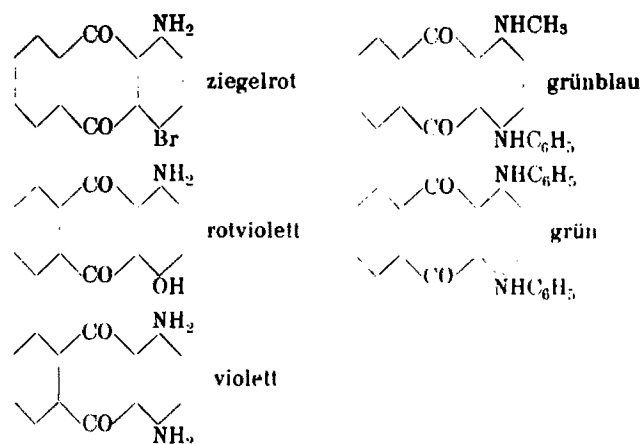
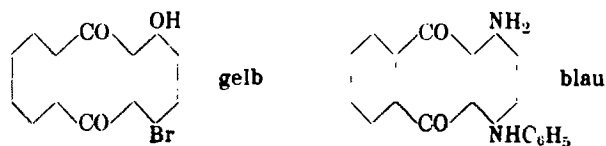


Zu 3. Bei zwei gleichen Substituenten im Molekül spielt deren relative Stellung eine große Rolle. Die hellste Farbe besitzen die Derivate, welche die Substituenten heteronuklear in β -Stellung haben. Tiefer gefärbt sind die Derivate, welche die Substituenten heteronuklear in α -Stellung haben, am tiefsten gefärbt sind die Körper, welche die Substituenten homonuklear in α - α , d. h. in p-Stellung haben, z. B.

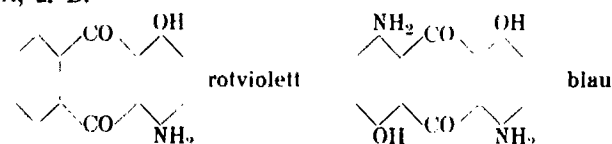


Diese Parastellung ist außerordentlich bedeutungsvoll. Eine große Anzahl im Handel befindlicher sehr wichtiger Anthrachinonfarbstoffe sind p-disubstituierte Derivate.

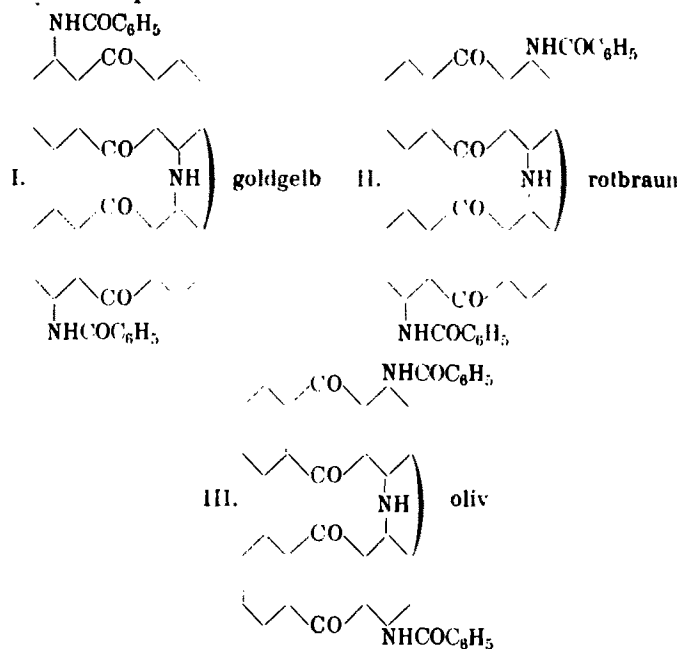
Aus obigem kann man nun schon einigermaßen voraussehen, welche Farbe ein Anthrachinonderivat von bestimmter Konstitution haben wird. Als Beispiel sei folgende Reihe aufgeführt, bei welcher sich zwei Substituenten in p-Stellung befinden.



Wenn in beiden Benzolkernen sich Substituenten in p-Stellung befinden, so wird die Farbe noch weiter vertieft, z. B.



Daß diese Regeln auch bei komplizierten Anthrachinonfarbstoffen noch Geltung haben, geht aus folgenden isomeren Küpenfarbstoffen hervor:



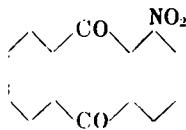
Bei I stehen die beiden Benzoylaminogruppen zur NH-Gruppe heteronuklear, die Farbe ist gelb, bei II ist eine Benzoylaminogruppe heteronuklear, die andere steht in p-Stellung zur NH-Gruppe, die Farbe ist nach Rotbraun vertieft, und bei III endlich, wo beide Benzoylaminogruppen zur NH-Gruppe in p-Stellung stehen, ist die Farbe weiter nach Oliv vertieft.

Die Methoden zur Einführung von Substituenten.

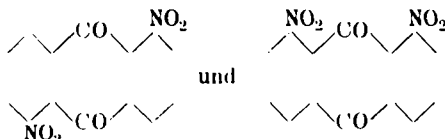
Die Einführung von Substituenten in das Anthrachinonmolekül kann nach den bekannten allgemeinen Methoden erfolgen. Wir besitzen aber auch eine ganze Anzahl Verfahren, welche für die Anthrachinonreihe charakteristisch sind. Wegen der Kürze der mir zur Verfügung stehenden Zeit kann ich hier nur eine kleine Auswahl besprechen.

Einführung von Nitrogruppen. Beim Nitrieren von Anthrachinon treten die Nitrogruppen

hauptsächlich in α -Stellung ein. Man erhält so unter Beobachtung gewisser Versuchsbedingungen 1-Mono-nitroanthrachinon

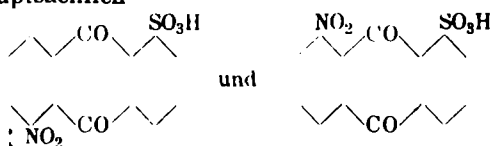


Bei stärkerem Nitrieren erhält man ein Gemisch von 1.5- und 1.8-Dinitroanthrachinon

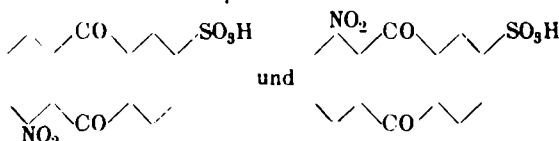


und daneben in untergeordneter Menge β - und α - β -Derivate, z. B. 1.6-, 1.7-, 2.6- und 2.7-Dinitroanthrachinon.

Beim Nitrieren der Anthrachinonmonosulfosäuren treten die Nitrogruppen ebenfalls in α -Stellung ein. Aus Anthrachinon- α -monosulfosäure erhält man ein Gemisch von hauptsächlich

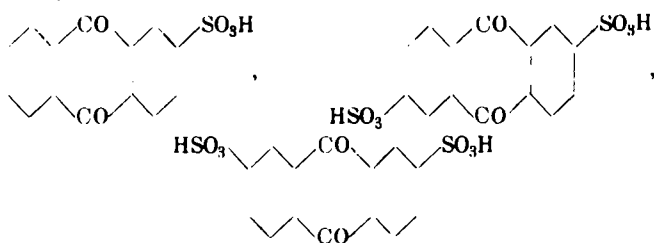


und aus Anthrachinon- β -monosulfosäure



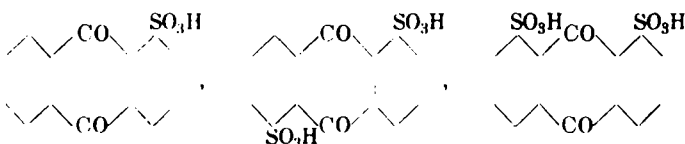
Bei der Nitrierung von Oxyanthrachinonen und Aminoanthrachinonen liegen die Verhältnisse wesentlich anders, doch kann hierauf aus dem angeführten Grunde nicht näher eingegangen werden.

Einführung von Sulfogruppen. Erhitzt man Anthrachinon mit reinem Oleum bzw. Oleum, welches gewisse Verunreinigungen nicht enthält, so treten die Sulfogruppen in β -Stellung ein, und man erhält



Diese Sulfosäuren werden technisch im größten Maßstabe für die Darstellung von Alizarin, Flavopurpurin und Anthrapurpurin fabriziert.

Sulfiert man aber Anthrachinon mit Oleum, das geringe Mengen Quecksilber enthält, so tritt die Sulfogruppe nicht in β -Stellung ein, sondern fast ausschließlich in α -Stellung, und man erhält



Diese sehr merkwürdige Reaktion, welche erst etwa 30 Jahre nach dem Beginn der Alizarinfabrikation von drei Seiten fast gleichzeitig aufgefunden wurde, ist einer der wichtigsten technischen Fortschritte in der Fabrikation der Anthrachinonderivate. Bis dahin war man gezwungen, um die wichtigsten α -substituierten Anthra-

chinonderivate herzustellen, von den α -Nitroanthrachinonen auszugehen. Jetzt werden diese α -Derivate aus den wesentlich billigeren Anthrachinon- α -sulfosäuren hergestellt. Die Entdeckung dieser katalytischen Reaktion beruht nicht etwa, wie vielfach angenommen wird, darauf, daß bei einer Sulfierung ein Quecksilberthermometer zerbrach, sondern sie erfolgte dadurch, daß zu jener Zeit ein neues spanisches Pyritvorkommen verarbeitet wurde, und das daraus gewonnene Oleum geringe Spuren von Quecksilber enthielt, welches gewisse anormale Erscheinungen bei der Alizarinfabrikation verursachte, nach deren Grund gesucht wurde.

Einführung von Halogenen. Das zurzeit wichtigste Verfahren, um Chlor in das Anthrachinonmolekül einzuführen, besteht darin, daß man auf Anthrachinon-sulfosäuren oder auf Nitroanthrachinonsulfosäuren naszierende Chlor, z. B. Natriumchlorat und Salzsäure, einwirken läßt. Die Sulfogruppe wird dabei ganz glatt durch Chlor ersetzt und man erhält die betreffenden Mono- und Dichloranthrachinone und Nitrochloranthrachinone in ausgezeichneter Reinheit und Ausbeute.

Einführung von Hydroxylgruppen. Aus diesem sehr umfangreichen und gut durchforschten Kapitel sei hier nur folgendes hervorgehoben. Außer den allgemein bekannten Methoden zur Einführung der Hydroxylgruppen auf direktem Wege ist die „direkte“ Einführung von OH-Gruppen geradezu eine Spezialität der Anthrachinonreihe.

Schon bei der klassischen Darstellung von Alizarin durch Alkalischemelze von Anthrachinon- β -monosulfosäuren findet eine derartige „direkte“ Hydrolysierung statt. Man erhält hierbei nicht das zu erwartende β -Mono-oxyanthrachinon, sondern in der Hauptsache das 1.2-Dioxyanthrachinon, das Alizarin. Glatt verläuft die Bildung des Alizarins, wenn man der Alkalischemelze ein Oxydationsmittel, wie Kaliumchlorat oder Natronsalpeter, zusetzt. Über den inneren Mechanismus dieser direkten Einführung eines Hydroxyls kann ich mich hier nicht näher auslassen. Sicher ist, daß die CO-Gruppen hierbei eine ausschlaggebende Rolle spielen. Bei Abwesenheit von Luft oder eines Oxydationsmittels finden sich in der Schmelze reichliche Mengen von leicht oxydablen, sogenannten Leukverbindungen, d. h. Verbindungen, bei denen die CO-Gruppen reduziert sind etwa zu $C \begin{smallmatrix} H \\ \diagup \\ OH \end{smallmatrix}$. In analoger Weise entsteht aus der Anthrachinon-2.6-disulfosäure das 1.2.6-Tri-oxyanthrachinon, das Flavopurpurin, aus der 2.7-Disulfosäure das 1.2.7-Tri-oxyanthrachinon, das Anthrapurpurin. Diese Oxyanthrachinonen, in reinem Zustande oder in Mischung, stellen die zahlreichen im Handel befindlichen Marken von Alizarinrot dar.

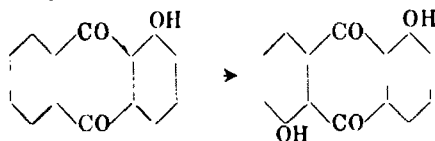
Die bei der Ätzalkalischemelze von Anthrachinonsulfosäuren stets eintretende weitere Hydroxylierung, sowie die bei den α -Sulfosäuren leicht stattfindende Aufspaltung des Anthrachinonmoleküls werden verhindert, wenn man die Sulfosäuren mit Erdalkalien unter Druck erhitzt. Dieses Verfahren wird im größten Maßstabe ausgeführt.

Man kann auch Anthrachinon selbst durch Alkalischemelze unter geeigneten Bedingungen direkt in Alizarin überführen, worüber verschiedene Patente vorliegen.

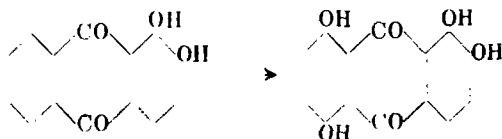
Eine höchst bemerkenswerte Methode, Hydroxylgruppen in das Anthrachinonmolekül einzuführen, besteht darin, daß man auf Oxyanthrachinone, welche mindestens ein Hydroxyl in α -Stellung haben, einen großen Überschuß von hochprozentigem Oleum (70–80%ig) bei mäßiger Temperatur, etwa 25–30°, einwirken läßt. Es

findet hierbei nicht, wie man erwarten könnte, Sulfurierung statt, sondern eine recht glatte Hydroxylierung mit Ausbeuten von 90–95% der Theorie. Hier nur einige Beispiele.

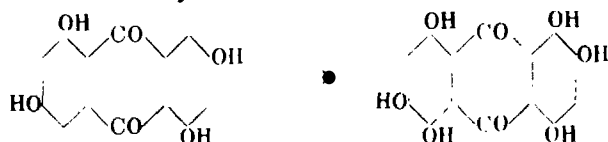
Aus 1-Oxyanthrachinon erhält man so Anthrarufin



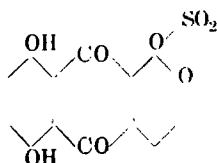
Aus Alizarin erhält man Chinalizarin (1.2.5.8-Tetraoxyanthrachinon), das Alizarinbordeaux des Handels



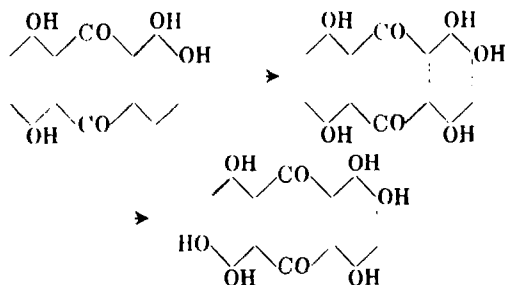
Aus Anthrachryson entsteht außerordentlich schnell 1.2.4.5.6.8-Hexaoxyanthrachinon



In der Oleumschmelze befinden sich die gebildeten Oxyanthrachinone in Form von Schwefelsäureestern, welche zum Teil ziemlich beständig sind, wie z. B. der neutrale Schwefelsäureester des 1.2.5.8-Tetraoxyanthrachinon



Eine wesentlich andere Hydroxylierungsmethode besteht darin, daß man die Oxyanthrachinone nicht mit sehr hochprozentigem Oleum bei gewöhnlicher Temperatur behandelt, sondern mit konzentrierter Schwefelsäure auf höhere Temperatur, etwa 180–250°, erhitzt. Aus dem 1.2.5.8-Tetraoxyanthrachinon (Alizarinbordeaux) erhält man so 1.2.4.5.6.8-Hexaoxyanthrachinon, wobei als Zwischenstufe 1.2.4.5.8-Pentaoxyanthrachinon auftritt.

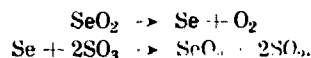


Schwefelsäureester treten bei dieser Hydroxylierung durch Erhitzen mit konzentrierter Schwefelsäure nicht auf.

Es wurde hierbei eine andere, sehr interessante Beobachtung gemacht. Mit ganz reiner Schwefelsäure geht die Hydroxylierung nicht, wohl aber mit technischer Schwefelsäure, namentlich mit solcher, wie sie früher nach dem Bleikammerverfahren hergestellt wurde. Auch hier zeigten sich seinerzeit im Betrieb Unterschiede, je nach der Herkunft der Schwefelsäure, und im Verfolg dieser Beobachtung wurde gefunden, daß ganz reine Schwefelsäure unwirksam ist. Sie wird aber sofort wirksam, wenn man ganz geringe Mengen katalytisch wirkender Substanzen zusetzt. Als solche wurden erkannt Selen, bzw. selenige Säure, und Quecksilber, welche in

der technischen Schwefelsäure, namentlich in der nach dem Kammervverfahren aus Pyrit oder Zinkblende hergestellten, als Verunreinigungen immer vorhanden sind, manchmal in überraschend großer Menge.

Die katalytische Wirkung des Selen ist experimentell aufgeklärt. Selenige Säure wirkt bei höherer Temperatur als kräftiges Oxydationsmittel, ähnlich wie der gleich zu besprechende Braunstein, und geht dabei in Selen über. Dieses wird dann durch die Schwefelsäure wieder zu seleniger Säure oxydiert. Man hat also



Ähnlich wird auch die Wirkung des Quecksilbers in diesem Falle zu erklären sein.

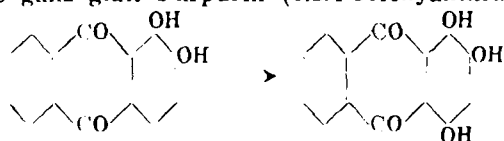
Hier sei nun auch eine interessante Wirkungsweise der Borsäure erwähnt. Gibt man bei der Hydroxylierung durch Erhitzen mit konzentrierter Schwefelsäure Borsäure hinzu, so wird die Reaktion sehr erschwert oder ganz verhindert. Es beruht dies darauf, daß die Borsäure mit den Oxyanthrachinonen äußerst beständige Borsäureester, oder richtiger Schwefelborsäureester, bildet (ähnlich den später von D i m r o t h beschriebenen Boressigsäureestern), welche in Wasser sofort in ihre Komponenten zerfallen, in konzentrierter Schwefelsäure aber auch bei sehr hohen Temperaturen beständig sind. Sie sind noch beständig unter Bedingungen, wo bei Abwesenheit von Borsäure das Oxyanthrachinonderivat durch die konzentrierte Schwefelsäure, und namentlich bei Gegenwart eines der genannten Katalysatoren, vollständig zerstört würde. Diese schützende Wirkung der Borsäure hat eine sehr mannigfaltige Anwendung gefunden.

Auch die Hydroxylierung von Oxyanthrachinonen mittels hochprozentigem Oleum in großem Überschuß wird durch Zusatz von Borsäure stark beeinflußt. Eine relativ geringe Menge, welche den Prozentgehalt des Oleums nur unbedeutend herabdrückt, genügt schon, um die Hydroxylierung ganz zu verhindern. Mit noch weniger Borsäure wird die Hydroxylierung zwar nicht verhindert, aber so reguliert, daß sie bei Zwischenstufen stehenbleibt. Aus Alizarin erhält man so nicht das 1.2.5.8-Tetraoxyanthrachinon, sondern das 1.2.5-Trioxyanthrachinon. Aus Chrysazin (1.8-Dioxyanthrachinon), welches durch hochprozentiges Oleum in 1.2.4.5.6.8-Hexaoxyanthrachinon übergeführt wird, erhält man unter gleichen Bedingungen, aber unter Zusatz einer geringen Menge Borsäure, das 1.4.8-Trioxyanthrachinon.

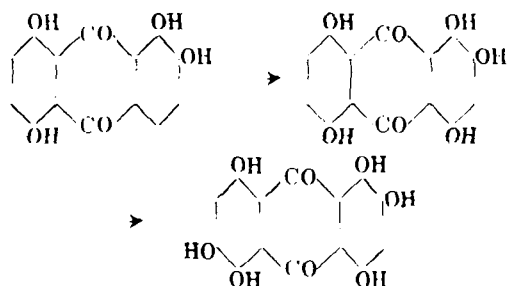
Hier sei noch eine „direkte“ Hydroxylierungsmethode erwähnt, welche darin besteht, daß man Anthrachinon und Oxyanthrachinone mit konzentrierter Schwefelsäure und salpetriger Säure (Natriumnitrit) unter Zusatz von Borsäure erhitzt. Der interessanteste Fall ist der, daß man so aus Anthrachinon selbst in bequemer Weise Chinizarin erhält. Aber auch hier geht, wie später gefunden wurde, die Reaktion bei Anwendung von ganz reiner Schwefelsäure nicht. Sie erfolgt aber, und zwar mit ziemlicher Heftigkeit, wenn die Schwefelsäure geringe Mengen Quecksilber enthält, eine katalytische Reaktion, deren innerer Mechanismus noch nicht ganz aufgeklärt ist. Es ist nur festgestellt worden, daß als Zwischenstufe die Diazoverbindung des 1.4-Aminooxyanthrachinon auftritt. Mittels dieser Bildung von Chinizarin kann man in kürzester Zeit in Schwefelsäure äußerst geringe Mengen Quecksilber nachweisen und auch kolorimetrisch schätzen.

Eine sehr wichtige Methode, in Anthrachinonderivate, speziell in Oxyanthrachinone, Hydroxyl-

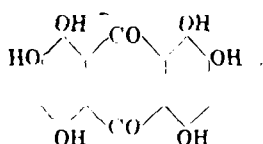
gruppen einzuführen, ist die Oxydation in konzentrierter Schwefelsäure durch Braunstein, und zwar findet die Hydroxylierung bei Anwendung eines fein verteilten Braunsteins schon bei gewöhnlicher oder noch tieferer Temperatur statt. Aus Alizarin erhält man so ganz glatt Purpurin (1.2.4-Trioxyanthrachinon).



Aus Alizarinbordeaux (1.2.5.8-Tetraoxyanthrachinon) erhält man, ebenfalls glatt, zunächst 1.2.4.5.8-Pentaoxyanthrachinon, welches dann weiter zu 1.2.4.5.6.8-Hexaoxyanthrachinon hydroxyliert wird

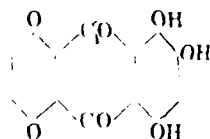


Daneben entsteht in geringer Menge das isomere 1.2.4.5.7.8-Hexaoxyanthrachinon



ein Körper, dessen Existenz zuerst auf spektroskopischem Wege nachgewiesen wurde.

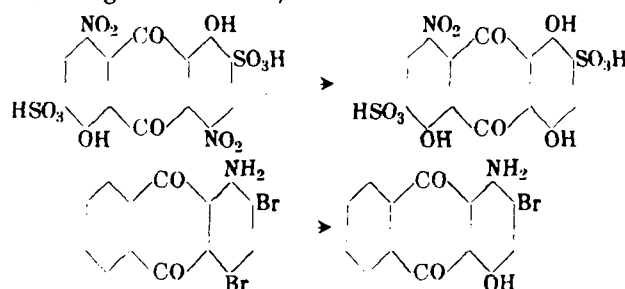
Diese Polyoxyanthrachinone, welche sehr wertvolle Beizenfarbstoffe darstellen²⁾, finden sich nun in den mit Braunstein erhaltenen Oxydationsschmelzen nicht als solche vor, sondern in Form sehr interessanter Verbindungen, welche zuerst Anfang 1891 erkannt, im D. R. P. 66 153 charakterisiert und als „Anthrachinone“ bezeichnet worden sind. Sie enthalten neben den beiden Ketogruppen noch eine wahre Chinongruppe, welche durch schweflige Säure leicht reduzierbar ist. Das dem obigen Pentaoxyanthrachinon entsprechende Anthradichinon kann man wie folgt formulieren:



Diese Anthradichinone sind später von Dimroth genauer untersucht worden. Aber auch in den Laboratorien der Farbenfabriken sind diese Körper und ihr Verhalten wissenschaftlich eingehend studiert worden. Es ist dieses eines der reizvollsten Kapitel der Anthrachinonchemie, um so mehr, als sich den Anthradichinonen ganz analog Chinonimine und Chinondiimine sowie, allerdings sehr unbeständige, Anthratrichinone und Dichinonimine anschließen.

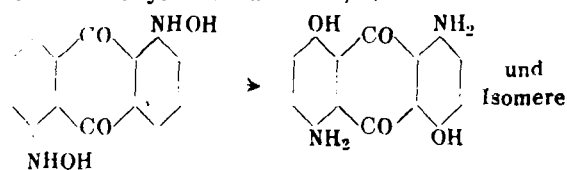
Von den indirekten Methoden, Hydroxyl einzuführen, sei noch erwähnt, daß bei vielen Oxy- und Aminoanthrachinonderivaten, welche in Parastellung ein Halogen oder eine Nitrogruppe enthalten, beim Erhitzen mit konzentrierter Schwefelsäure und Borsäure die Nitrogruppe bzw. das Halogen glatt durch Hydroxyl

ersetzt wird unter Freiwerden von salpetriger Säure bzw. Halogenwasserstoff, z. B.

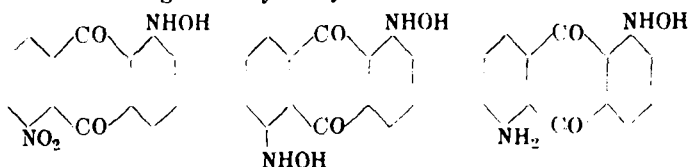


Man kann hier geradezu von einer „Verseifung“ sprechen.

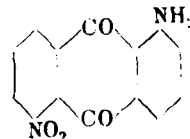
Einführung von Aminogruppen. Behandelt man die in Wasser unlöslichen Nitroanthrachinone mit alkalischen Reduktionsmitteln, so gehen sie zunächst mit intensiv grüner bis blauer Farbe in Lösung. Aus dieser Lösung scheiden sich bei weiterer Einwirkung des Reduktionsmittels die Aminoanthrachinone als ziegelrote, kristallisierte Niederschläge ab, während die Lösung entfärbt wird. Die erwähnten stark gefärbten Lösungen enthalten als Zwischenprodukte der Reduktion Hydroxylaminderivate des Anthrachinons, die leicht isoliert werden können, prachtvoll kristallisieren und im festen Zustande sehr beständig sind. Beim Lösen in konzentrierter Schwefelsäure lagern sie sich um zu Aminoanthrachinonen, z. B.



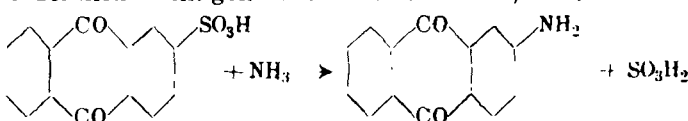
Als Hydroxylaminderivate wurden diese Zwischenprodukte erkannt, noch ehe die erste Arbeit von Bamberger über Phenylhydroxylamin veröffentlicht war. Seither sind eine große Anzahl Hydroxylaminderivate der Anthrachinonreihe dargestellt und näher studiert worden, ein ebenfalls sehr interessantes Kapitel. Durch geeignete Reduktion von 1.5-Dinitroanthrachinon erhält man z. B. folgende Hydroxylaminderivate:



Erhitzt man aber 1.5-Dinitroaminoanthrachinon mit Dimethylanilin, so erfolgt die Reduktion in ganz anderem Sinne und man erhält 1.5-Nitroaminoanthrachinon



Eine besonders wichtige Methode zur Einführung der Aminogruppe ist das Erhitzen von negativ substituierten Anthrachinonderivaten mit Ammoniak unter Druck auf höherer Temperatur. Aus den Anthrachinonsulfosäuren erhält man so die technisch außerordentlich wichtigen Aminoanthrachinone, z. B.

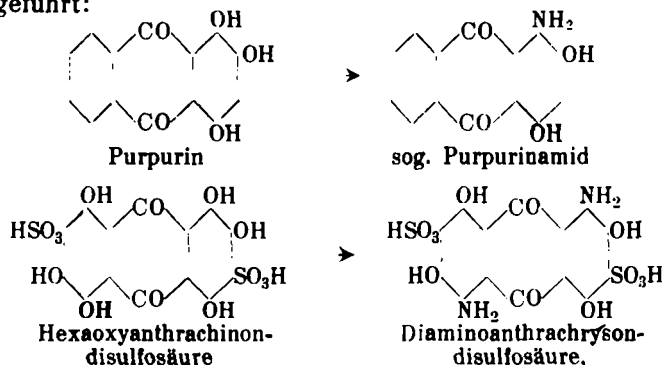


Die dabei freiwerdende schweflige Säure bewirkt unerwünschte Nebenreaktionen unter Beeinträchtigung der

²⁾ Die „Alizarincyanine“ des Handels sind teils Polyoxyanthrachinone, teils Aminopolyoxyanthrachinone.

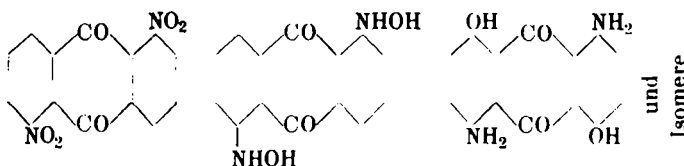
Ausbeute. Diesem Übelstand begegnet man, indem man die schweflige Säure im Moment ihrer Entstehung unschädlich macht, sei es durch Zugabe eines Bariumsalzes, wobei unlösliches Bromsulfid entsteht, sei es durch Zugabe eines geeigneten Oxydationsmittels, welches die schweflige Säure zu Schwefelsäure oxydiert.

Außerordentlich leicht und glatt werden in gewissen Oxyanthrachinonen eine oder zwei Hydroxylgruppen durch die Aminogruppe ersetzt durch bloßes Erwärmen mit verdünntem etwa 5%igem Ammoniak. In gewissen Fällen findet die Reaktion schon bei gewöhnlicher Temperatur statt. Als Beispiel seien angeführt:



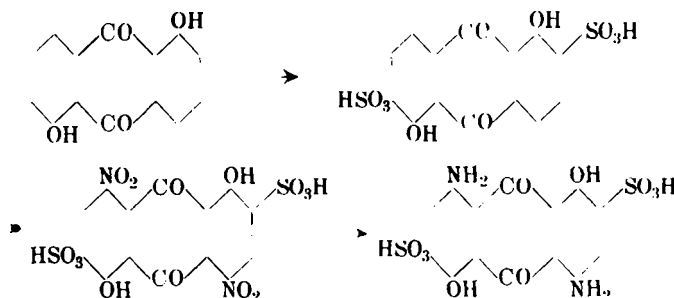
Hier wäre der Ort, einiges über die sogenannten Dinitroanthrachinonfarbstoffe zu sagen. Erhitzt man 1·5- oder 1·8-Dinitroanthrachinon mit Oleum von verschiedener Stärke unter Zusatz von geeigneten Reduktionsmitteln, am besten Schwefel, der sich bekanntlich im Oleum zu dem sogenannten Schwefelsesquioxid löst, so erhält man verschiedene Farbstoffe, welche als solche z. T. nachdem eingetretene Sulfogruppen nachträglich wieder abgespalten werden, unter dem Namen „Anthracenblau“ in den Handel gekommen sind. Arbeitet man mit schwächerem Oleum, zweckmäßig bei Gegenwart von Borsäure, so erhält man Chromsäure stark grünstichig blau färbende Produkte, welche im wesentlichen Monosulfosäuren von Diaminodioxyanthrachinonen sind. Arbeitet man mit stärkerem Oleum, so erhält man aus 1·5-Dinitroanthrachinon, je nach der Art und Weise, wie die Schmelze aufgearbeitet wird, die oben formulierte Hexaoxyanthrachinondisulfosäure oder die Diaminoanthrachrysondisulfosäure.

Der Reaktionsmechanismus ist dabei folgender: Durch den Schwefel bzw. das Schwefelsesquioxid werden die Dinitroanthrachinone zu den entsprechenden Hydroxylaminverbindungen reduziert. Diese werden sofort zu den Diaminodioxyanthrachinonen umgelagert:



Letztere werden dann, bei Anwendung von schwächerem Oleum und Borsäure, einfach monosulfiert oder bei Anwendung von stärkerem Oleum weiter hydroxyliert und disulfiert. Ich muß mich hier mit diesen kurzen Hinweisen begnügen, in Wirklichkeit ist der Reaktionsverlauf in seinen einzelnen Phasen noch wesentlich weiter aufgeklärt, und es handelt sich hierbei um eines der interessantesten Kapitel der Anthrachinonchemie.

Die Aufklärung dieser Verhältnisse war keine leichte Arbeit. Sie war aber außerordentlich fruchtbringend, nicht nur in wissenschaftlicher, sondern auch in technischer Beziehung. Durch diese Arbeiten, die zunächst nur aus wissenschaftlicher Neugier unternommen wurden, ist nämlich die wichtige Gruppe der Alizarinsaphirole gefunden worden, die ersten lichtechten blauen egalisierenden Säurefarbstoffe. Durch Disulfieren, Dinitrieren und Reduzieren von Anthrarufin erhält man in glatter Weise die p-Diaminoanthrarufindisulfosäure, das Alizarinsaphirol B



aus welchem durch Abspaltung einer Sulfogruppe das Alizarinsaphirol SE entsteht. [A. 130.]

(Fortsetzung im nächsten Heft.)

Zur Diffusion wasserlöslicher Imprägniermittel im Holze.

Von Ing. ROBERT NOWOTNY, Wien.

(Eingeg. 31. Oktober 1927.)

In Nr. 13 des Jahrganges 39 dieser Zeitschrift hatte ich über Erfahrungen berichtet¹⁾, die an Hölzern mit der seit einigen Jahren verwendeten Cobraimprägnierung gemacht worden waren. Indem ich hinsichtlich der Einzelheiten dieses Verfahrens auf diesen Aufsatz und andere einschlägige Mitteilungen hinweise, möchte ich hier nur kurz bemerken, daß diese neuartige Imprägnierung deshalb besonderes Interesse bietet, weil bei ihr nicht flüssige Imprägnierstoffe dem Holz einverleibt werden, sondern Imprägnierpasten, die man durch Verühren von wasserlöslichen Imprägniermitteln mit Wasser erhält und mittels geeigneter Geräte ins Holz einführt. Die Schutzstoffe lösen sich in der Holzfeuchtigkeit allmählich und diffundieren von den Einführungsstellen der Paste (den „Impfstichen“) aus in die benachbarten Holzschichten. Es konnte bei den früheren Untersuchungen

festgestellt werden, daß sich hierdurch ringförmige, geschlossene Imprägnierzonen in den äußeren Teilen der Holzmasse bilden. Wenn auch einiges über die allgemeinen Verhältnisse dieser Diffusion schon gesagt werden konnte, so blieb doch noch die Frage offen, wie die Ausbreitung der Holzschutzmittel von den Imprägnierstellen aus namentlich anfangs erfolgt, weil gerade dies für die Praxis außerordentlich wichtig ist. Erst wenn diese Verhältnisse genauer erkannt sind, läßt sich beurteilen, welche Anordnung der Impfstiche notwendig und zweckdienlich ist. Zu diesem Zwecke waren weitere Untersuchungen von cobraimprägnierten Hölzern erforderlich, die, abgesehen von ihrer Wichtigkeit für dieses Verfahren, das Interesse der an Imprägnierungen beteiligten Kreise schon deshalb verdienen, weil Diffusionserscheinungen an Hölzern, die mit wasserlöslichen Stoffen getränkt wurden, auch anderswo auftreten und Veränderungen an den ursprünglichen

¹⁾ „Über Erfahrungen bei der Holzimprägnierung nach dem Cobraverfahren.“