

Die Indanthrenfarbstoffe. Rückblick, Studien und Ausblick*

Von Konsul Dr. MAX A. KUNZ Mannheim

Aus dem Hauptlaboratorium der I. G.-Farbenindustrie A. G., Werk Ludwigshafen a. Rh.

Eingeay. 21. December 1938

Der Name „Indanthren“ ist bald 40 Jahre alt. Aus der kleinen Pflanze, die *René Bohn* im Jahre 1901 zog, ist ein mächtiger Busch geworden, dessen Blüten in den verschiedensten prächtigen Farben prangen.

Das Interesse in Wissenschaft und Praxis an diesen schönen Erzeugnissen chemischer Forschung ist sicherlich viel größer, als nach dem ziemlich spärlichen Schrifttum auf diesem Gebiet angenommen werden könnte, das auch wirtschaftlich von größter Bedeutung geworden ist und mit seinen etwa 200 Millionen Mark Handelswert wohl nur noch von der Legion Azofarbstoffe übertroffen wird.

In der alten Bad. Anilin- und Soda-fabrik in Ludwigshafen a. Rh., wo dank einer vorbildlichen Zusammenarbeit von Wissenschaft und Technik der erste Wettbewerb des Menschen mit der Natur durch die technische Herstellung des Alizarins aus Anthracen nach dem Verfahren von *Graebe* und *Liebermann* erfolgreich bestanden, wo *Kniesch* durch sein katalytisches Schwefelsäureverfahren der Wegbereiter geworden war für den Erfolg des zweiten Einbruches in die Natur, der Indigosynthese nach den Forschungsarbeiten von *Ad. v. Baeyer* und von *Heumann*, wo endlich die Versuchsarbeiten zur großtechnischen Verwirklichung der *Haberschen Ammoniaksynthese* durch *Carl Bosch* schon in Gang kamen, in dieser „B. A. S. F.“ herrschte naturgemäß eine Atmosphäre, in welcher erforderliche Begabung sich, wie kaum anderswo, individuell und damit erfolgreich entwickeln und betätigen konnte. Dies war zweifellos von größter Bedeutung für den glücklichen Werdegang von bedeutenden Forschernaturen in der „Badischen“, von denen neben den eben schon Genannten doch auch *Glaser*, *Heinrich Brunk*, *Caro*, *Bernthsen*, *Schraube*, *Paul Julius* und vor allem *René Bohn* noch besonders erwähnt werden müssen.

Es ist ein eigenartiges Bild, das sich uns um die Jahrhundertwende auf dem Gebiete der Farbenchemie in Deutschland darbietet:

Im Ludwigshafener Alizarinlaboratorium waren die drei Schweizer Chemiker *René Bohn*, *Oskar Bally* und *Max H. Isler*, in Elberfeld *Rob. Emanuel Schmidt*, ursprünglich Franzose und durch die Ereignisse später wieder Franzose geworden, — alle vier wie auch *Heinrich Brunk* Schüler des Eidg. Polytechnikums in Zürich —, die Hauptträger und Vorkämpfer der Forschung auf dem wichtigen Alizarinfarbengebiet.

Bohn, der schon seit etwa 10 Jahren durch seine großen und durchschlagenden Erfolge in der Chemie des Naphthalins und Anthracens die Aufmerksamkeit der Fachgenossen auf sich gelenkt hatte, erhielt im Jahre 1901 bei der Einwirkung von geschmolzenem Kali auf 2-Aminoanthrachinon einen in organischen und anorganischen Lösungsmitteln praktisch unlöslichen blauen Körper, der in jener Zeit wohl den wenigsten Forschern besonderes Interesse abgenötigt hätte, dessen bedeutungsvollste, aber bis damals noch nie ge-

suchte Eigentümlichkeit, in alkalisch wäßrigen Reduktionsmitteln löslich zu sein, *Bohn* deshalb rasch erkannte, weil er sich auf der Suche nach einem dem Indigo entsprechenden Anthracenindigo befand. Mit diesem von *Bohn* „Indanthren“ genannten neuen Körper war der Stammhalter der Anthrachinonküpenfarbstoffe, im besonderen der Indanthrenfarbstoffe, geboren, welche das gemeinsame Merkmal aufweisen, ähnlich dem Indigo in wäßrig-alkalischen Reduktionsmitteln löslich zu sein und in dieser reduzierten Form der Küpe Affinität zur Faser zu besitzen.

Daß *Bohn*, der stets das richtige Gefühl für Realitäten hatte, sich von Anfang an über die mögliche Bedeutung seiner Entdeckung im klaren war, geht daraus hervor, daß er seinem originellen blauen Küpenfarbstoff schon in seinem ersten grundlegenden Laboratoriumsbericht einen erfolgreichen Wettbewerb mit Indigo, dem König der Farbstoffe, prophezeite.

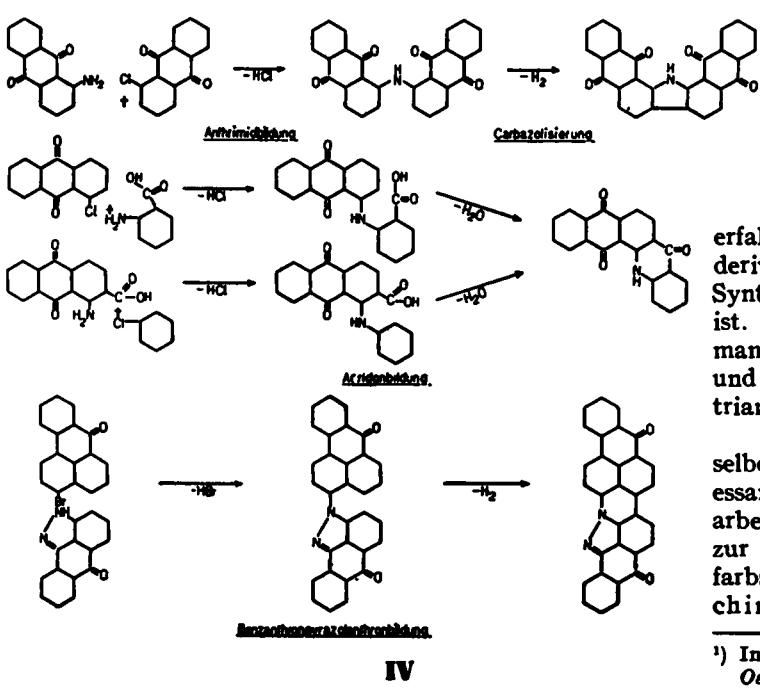
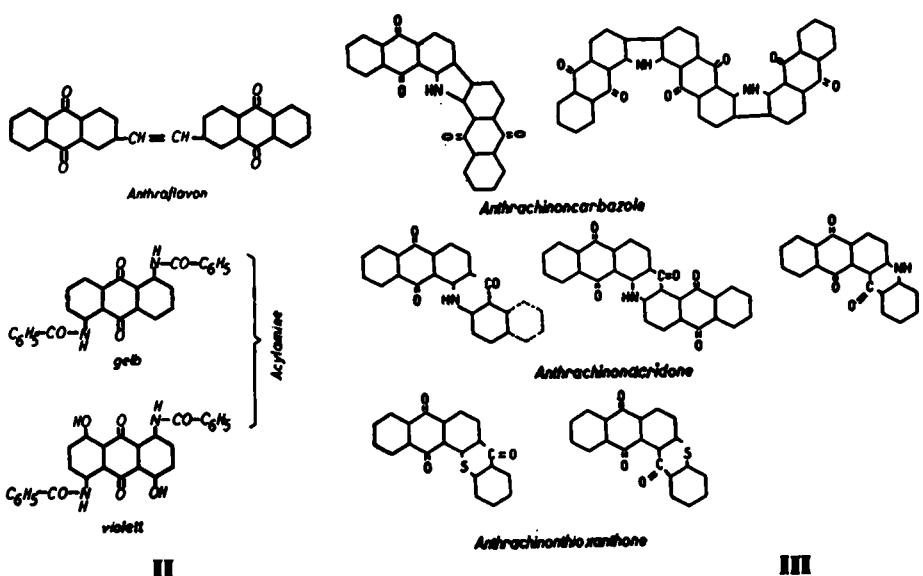
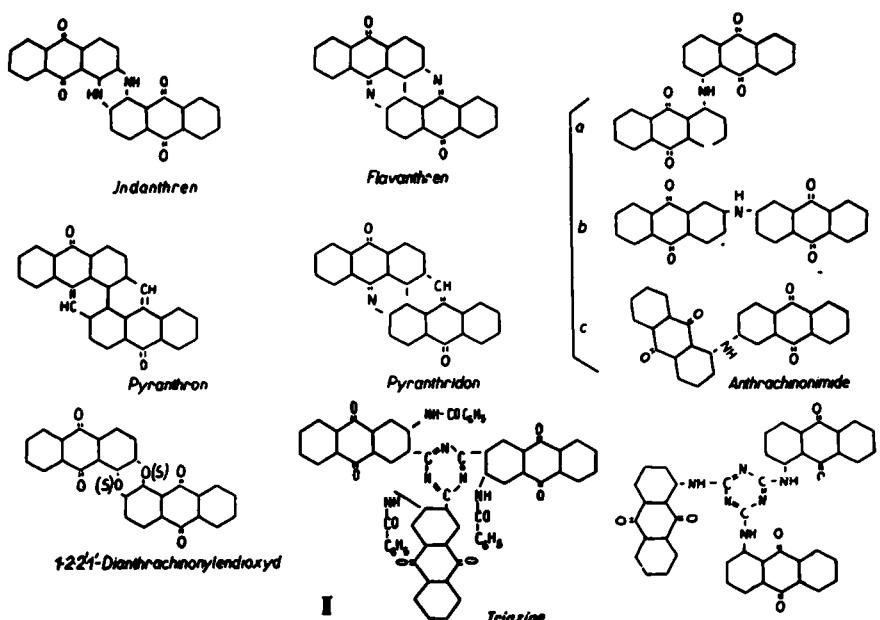
Wer kann sich heute noch vorstellen, welchen Schwierigkeiten, ja, welch vorbehaltloser Ablehnung das Indanthren, ohne das man sich die farbeninteressierte Welt heute gar nicht mehr vorstellen kann, während vieler Jahre in den Kreisen der Färber und Drucker begegnete? Diese konnten sich mit den damals noch für so kompliziert gehaltenen Färbe- und Druckmethoden, die für den neuen geheimnisvollen Farbstoff notwendig waren, nicht befrieden, trotzdem aufgetretene Gerüchte und tüchtige Vertreter von ihm schon bald zu erzählen wußten, daß er echter sei, also länger halte sogar als die von ihm gefärbte Faser!

Bohn hatte das seltene Erfinderglück, in der gleichen Reaktion der Kalischmelze von 2-Aminoanthrachinon bei noch höherer Temperatur auch noch des zweiten, ebenfalls sehr wichtig gewordenen, von ihm „Flavanthren“ genannten Farbstoffes habhaft zu werden.

Überhaupt ist unter den Forschungsergebnissen der ersten Jahre der genannten drei Ludwigshafener Forscher, denen sich bald der ebenfalls der Zürcher Schule entstammende Professor *Roland Scholl* als wissenschaftlicher Mitarbeiter zugesellt hatte, gleich eine ganze Reihe von Standardprodukten zu verzeichnen, die, wie Indanthren und seine Halogenderivate, Flavanthren, Dibenzanthron, Pyranthron bis heute — nach bald 40 Jahren — qualitativ wie quantitativ führende Glieder dieser so groß gewordenen Farbstoffgruppe geblieben sind, und deren Herstellung nach Ablauf der Patente von allen an diesem Gebiet interessierten Farbstoffproduzenten aufgenommen worden ist.

René Bohn hat, einer Aufforderung der Deutschen Chemischen Gesellschaft Folge leistend, am 5. März 1910 in Berlin einen zusammenfassenden Vortrag „Über die Fortschritte auf dem Gebiete der Küpenfarbstoffe“ gehalten, in dem er ein anschauliches Bild vom damaligen Stand sowohl der „indigoiden“ und „thioindigoiden“ als auch der von ihm gefundenen bzw. angeregten anthracinoiden Küpenfarbstoffe entworfen hat.

* Vorgetragen in der Fachgruppe Färberei- und Textilchemie auf der 51. Hauptversammlung des VDCh am 11. Juni 1938.



Er unterscheidet in seinem Vortrag 5 Gruppen von Anthrachinonküpenfarbstoffen, nämlich:

die eigentlichen Indanthrene (I), also die Verbindungen, welche sich vom ersten von ihm gefundenen Anthrachinonküpenfarbstoff, dem Dihydroanthrachinonazin, ableiten, dessen Halogenderivate auch größte Bedeutung erlangt haben; dann

die Farbstoffe vom Typus des Flavanthrens, denen er auch das von *R. Scholl* entdeckte Pyranthron zurechnet, und denen sich später als Zwischenglied das ohne Bedeutung gebliebene Pyranthridon zugesellte.

Weiterhin bespricht er die Anthrachinonimide (I), von denen nur die α - β -Verbindungen Erfolg hatten.

Hier sei noch auf das Anthraflavon (II) hingewiesen, dem vom Erfinder, *Max H. Isler*, ursprünglich eine dem Indanthren entsprechende Ringstruktur zugeschrieben wurde, das aber ein Stilbenderivat ist.

Dann behandelt *Bohn* schon ausführlich die Acylaminoanthrachinone (II) von *R.E.Schmidt*, seinem im Februar 1938 verstorbenen großen Konkurrenten und später guten Bundesgenossen in Elberfeld, und schließlich die Dibenzanthronfarbstoffe (VII) von *Oskar Bally*).

Soweit Robn

her eine Riesenmenge von Patenten erschienen. Sie weisen aber kaum etwas grundsätzlich Neues auf. Hingegen ist sonst seit 1910 viel Neues hervorgebracht worden.

Vorweggenommen sei, daß die Gruppe der Acyl-aminoanthrachinone durch die aus Cyanurchlorid und Aminoanthrachinonen erhältlichen Cyanurchlorid-farbstoffe der Ciba (I) einen interessanten Zuwachs en hat. Eine ähnliche Konstitution besitzen die Acylte der polymeren o-Amino-cyananthrachinone, deren ese aus diesen letzteren uns vor einigen Jahren geglückt en auf Tafel I veranschaulichten Farbstoff z. B. erhält aus 2,3-Aminocyananthrachinon durch Polymerisation Benzoylierung des intermediär entstandenen Triaminoanthrachinonyltriazins.

Wenn auch in der Reihe der einfachen Anthrachinonimide selber (I) in der Folge etwas wesentlich Neues und Interessantes nicht gefunden wurde, so gestaltete sich die Bearbeitung dieser Gruppe doch insofern sehr fruchtbar, als sie zur Entdeckung zweier technisch bedeutungsvoller Kupenfarbstoffklassen, der Anthrachinoncarbazole und Anthrachinonaacridone bzw. -thioxanthone führte (III).

¹⁾ Inzwischen ist, kurz vor Drucklegung dieser Abhandlung, auch Oskar Bally gestorben.

Die Anthrachinoncarbazole, die chemisch als Diphthaloylcarbazole anzusprechen sind, werden i. allg. nicht etwa aus Carbazol und Phthalsäureanhydrid dargestellt, sondern aus den Anthrachinonimiden durch nachträgliche α -Kondensation (IV). Wir treffen die Anthrachinoncarbazole in den verschiedensten Farbtongebieten der Küpenfarbstoffe an. Charakteristisch für sie ist ein sehr hoher Grad von Lichtechntheit, überhaupt ein hoher Grad der Gesamtheit.

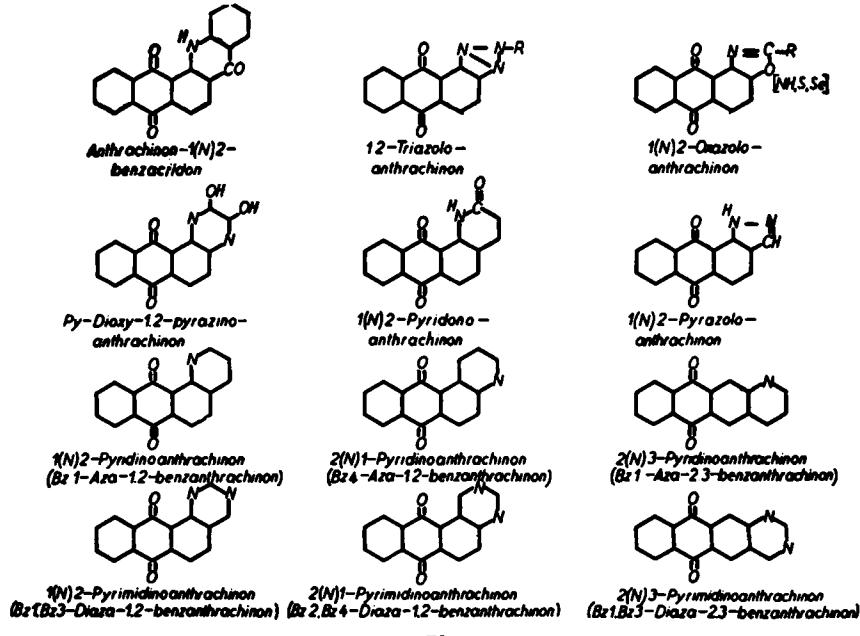
Besondere Beachtung verdienen die Anthrachinonacridone (III) bzw. die analog aufgebauten Anthrachinonthioxanthone. Die Bezeichnung ist ebenfalls nicht ganz korrekt; streng genommen handelt es sich nämlich nicht um Anthrachinonacridone und Anthrachinonthioxanthone, sondern um Phthaloyl-acridone bzw. -thioxanthone, die ebenfalls nicht durch Kondensation von Phthalsäure mit Acridon bzw. Thioxanthon, sondern aus entsprechend konstituierten Anthrachinonimiden dargestellt werden (IV). Die Thioxanthone sind — es ist dies eine ziemlich allgemeine Erscheinung — farbheller als die analogen Acridone, welche Stickstoff an Stelle von Schwefel enthalten. Die unsubstituierten Grundkörper beider Reihen sind bedeutungslos geblieben. Charakteristisch für die Anthrachinonacridone ist die bei großer Klarheit der Nuancen außerordentlich gute Lichtechntheit; auch hinsichtlich Faserschädigung verhalten sie sich ausgezeichnet, wovon noch im besonderen die Rede sein wird.

Als nächste und letzte Gruppe der eigentlichen Anthrachinonküpenfarbstoffe seien die Anthrachinon-derivate erwähnt, welche noch einen angegliederten heterocyclischen 5-Ring enthalten, die Anthrachinon-imidazole, -oxazole und -thiazole usw. (III). Die Nuancen dieser Farbstoffreihen liegen im Gelb bzw. im Rot; sie reichen bei Einführung entsprechender Acylaminogruppen über Violett bis ins Blau- und Graugebiet. Neben der Vielseitigkeit in den Anwendungs- und Färbemöglichkeiten bei guter Allgemeinechtheit ist vor allem die Waschechtheit der Thiazol- und Oxazolfarbstoffe hervorzuheben.

Hierher gehören des weiteren — es handelt sich um neuere Arbeiten — die Farbstoffe, welche auf der Grundlage der in V veranschaulichten Verbindungen erhältlich sind: Triazolo-, Oxazolo-, Pyrazoloanthrachinone und deren Schwefel- und Selenisologe; dann Pyrazino-, Pyridono- sowie Pyridino- und Pyrimidinoanthrachinone, die in drei Isomeren vorkommen. In Form ihrer Säurechloride lassen sie sich durchweg in ausgezeichnete Küpenfarbstoffe überführen.

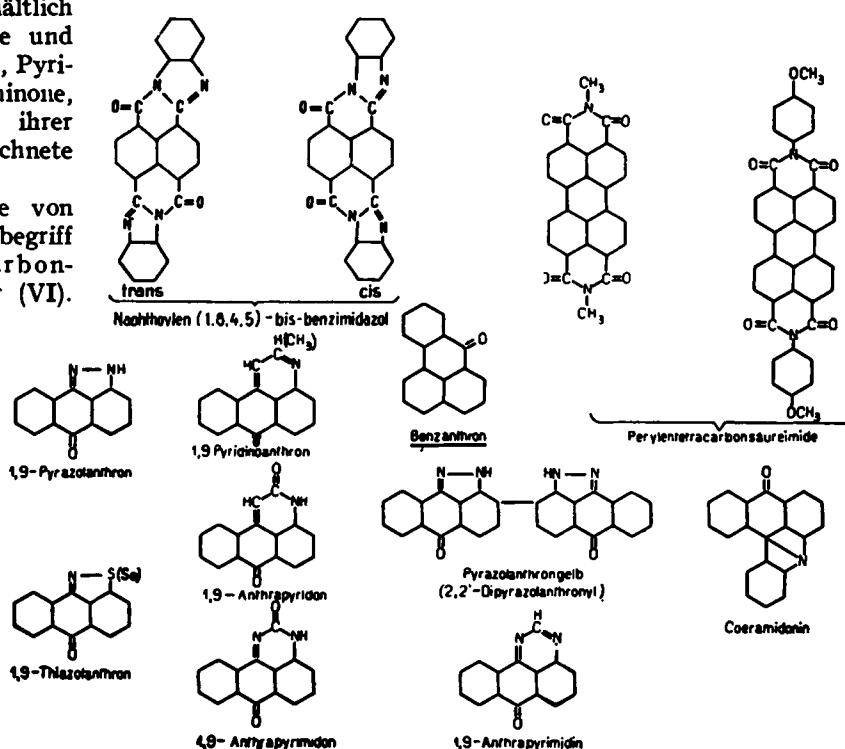
Eine dem Anthrachinon artfremde Gruppe von Küpenfarbstoffen stellen die unter den Sammelbegriff peri-Dicarbonsäure- bzw. peri-Tetracarbonsäure-farbstoffe fallenden Verbindungen dar (VI). Die wertvollsten Vertreter dieser Gruppe gründen sich auf die Naphthalin- und Perylen-tetracarbonsäure.

Wir kennen davon, wie aus VI ersichtlich ist, zwei verschiedene Typen, nämlich die peri-Di- bzw. peri-Tetracarbonsäureimidfarbstoffe und die Aroylenbenzimidazole (z. B. Naphthoylen- bis -benzimidazole), erhältlich aus den entsprechenden Di- und Tetracarbonsäure-anhydriden durch Kondensation mit Aminen bzw. α -Diaminen. Es sind meist sehr ausgiebige Farbstoffe, deren Färbungen neben großer Fülle oftmals noch eine hervorragende Klarheit der Nuance aufweisen. Bemerkenswert gut ist auch ihr Verhalten bezüglich Faserschädigung, wovon ebenfalls später die Rede sein wird.

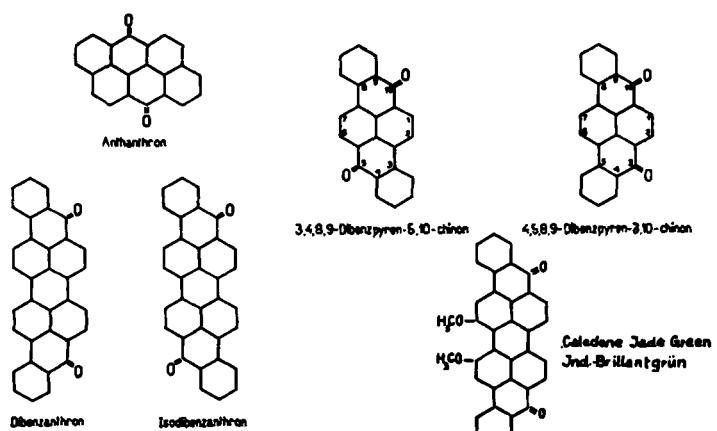
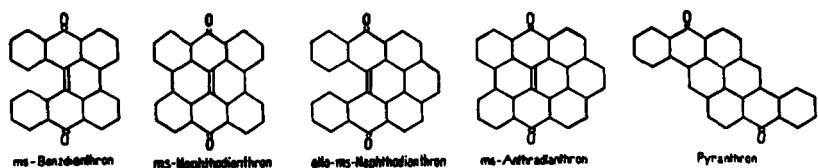


V

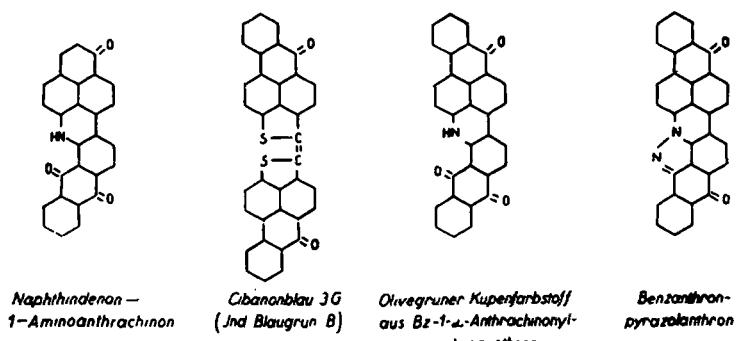
Besondere Bedeutung haben die Verbindungstypen erlangt, welche man als **Anthronefarbstoffe** bezeichnen kann, weil das Anthracenmolekül in ihnen infolge Aufspaltung eines weiteren iso- oder heterocyclischen Ringes in 1,9-Stellung nur noch eine Ketogruppe enthält (VI). Außer dem klassischen Vertreter dieser Gruppe, dem Benzanthron von Bally, seien u. a. das 1,9-Pyrazolanthron, das 1,9-Pyridinoanthron, das 1,9-Anthrapyrimidon, das 1,9-Anthrapyridon erwähnt. Diese Anthrone sind noch keine Küpenfarbstoffe; z. T. lassen sie sich nicht einmal verküpen. Um Küpenfarbstoffe daraus zu machen, mußte man mindestens je zwei von ihnen zu einem Farbstoffgrundkörper vereinigen. Ein längst bekannter Farbstoff dieser Art leitet sich vom 1,9-Pyrazolanthron ab. Behandelt man dieses mit alkoholischem Kali, so erhält man das intensiv grünlich gelb färbende 2,2'-Dipyrazolanthronyl (VI), das alkaliunecht ist, durch Alkylierung aber in ein blaurot färbendes, echtes Produkt übergeht. Streng genommen gehören zu dieser Gruppe auch Flavanthren, Pyranthron, ebenso die Dibenzanthrone



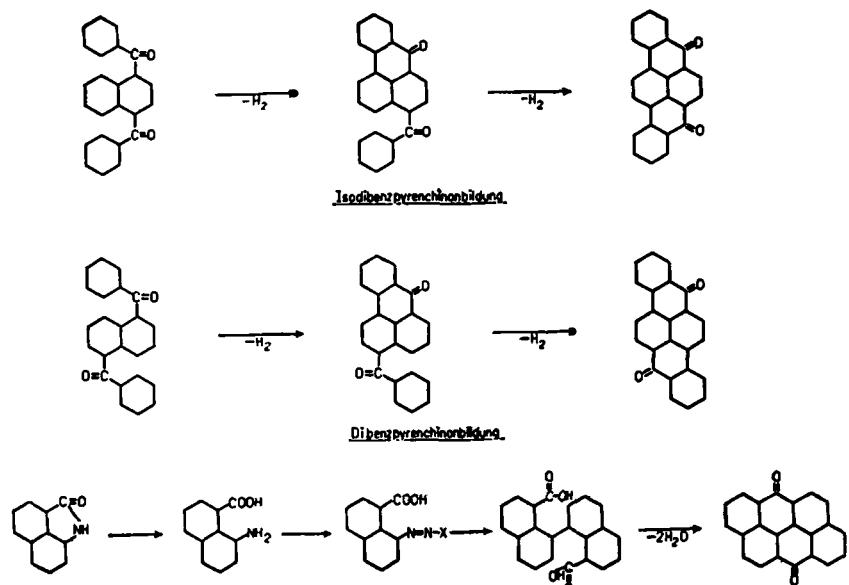
VI



VII



VIII



(I u. VII), bei denen nicht eine offene Kettenverknüpfung, sondern Kernkondensation zweier Anthrachinonmoleküle stattgefunden hat.

Die vom Benzanthrone sich ableitenden Vertreter der Anthrachinonfarbstoffe, vor allem die in der Alkalischmelze entstehenden Dibenzanthrone und Isodibenzanthrone (VII) spielen auch heute noch eine ganz große Rolle. Der wichtigste Farbstoff dieser Gruppe und neben Indanthren vielleicht wertvollste Küpenfarbstoff überhaupt ist der Dimethyläther des 2,2'-Dioxydibenzanthrons (VII), das erste wirklich echte und schöne Küpengrün. Es wurde von den Scottish Dyes entdeckt, als sie das erstmals von Isler dargestellte 2,2'-Dioxydibenzanthron der Alkylierung unterwiesen. Des weiteren haben in erster Linie die Halogenderivate der Dibenzanthrone technische Bedeutung erlangt. Ihre Nuancen liegen durchweg im Blau bzw. Violett, mit Ausnahme der alkoxylierten Dibenzanthrone, die wie diese selber grün sind. In diesem Zusammenhang sei auch auf die ausgezeichneten Graufarbstoffe hingewiesen, die wir aus Dibenzanthron und Isodibenzanthron mit Hydroxylamin erhalten haben.

Außer dem Dibenzanthron und Isodibenzanthron und ihren eigentlichen Substitutionsprodukten interessiert noch eine weitere, technisch sehr wichtig gewordene Gruppe von Benzanthronfarbstoffen, die sich von peri-Substitutionsprodukten des Benzanthrons bzw. seiner Derivate ableiten. Hierher gehört das mit Cibanonblau 3 G identische Indanthrenblaugrün B, ein thioindigoähnlich konstituiertes Produkt, das aus 2-Methyl-benzanthron durch Behandeln mit Schwefel bzw. Polysulfiden dargestellt werden kann. Die hervorragend echten, meist grün oder grau färbenden Acridinderivate, welche man aus Bzl-Anthrachinonylamino-benzanthronen in der alkoholischen Kalischmelze erhält, verdienen besondere Erwähnung, ebenso wie der in analoger Reaktion aus Pyrazolanthronyl-benzanthron entstehende marineblaue Farbstoff und das ihm klassenverwandte Naphthindenon- α -aminoanthrachinon, ein Produkt neueren Datums (VIII).

Einigen weiteren, sehr wichtigen Anthrachinonfarbstoffgrundkörpern, dem Dibenzpyrenchinon und Isodibenzpyrenchinon, begegnen wir in VII u. IX; es sind interessante Produkte, deren Herstellung aus 1,5- bzw. 1,4-Dibenzoylnaphthalin in Höchst durchgeführt werden konnte. Besondere Bedeutung haben auch hier die Halogen-derivate erlangt.

Ein anderes „Pyrenchinon“, das Anthrachinon VII u. IX, das erstmals von Kalb aus 1,1-Dinaphthyl-2,2'-bzw. 8,8'-diacarbonsäure hergestellt wurde, hat in Form seiner in Mainkur bearbeiteten Halogen-abkömmlinge technische Bedeutung erlangt. Diese Produkte zeichnen sich bei ausgezeichneter Licht- und Wetterechtheit vor allem durch die Brillanz ihrer Nuancen aus.

Zwei grundsätzlich neue Küpenfarbstoffgrundkörper finden sich in X: das aus Anthron und Glyoxal hergestellte, rotbraune Acedianthron (Meinkur) sowie das blaugrün färbende 1,2'-Dianthrachinonylen-sulfid aus 1,2'-Dianthrachinonylsulfid (Ludwigshafen) — beides Küpenfarbstoffe mit vorzüglichen Echtheitseigenschaften.

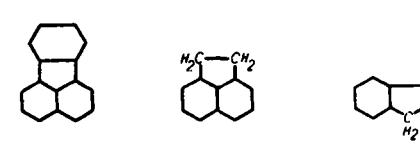
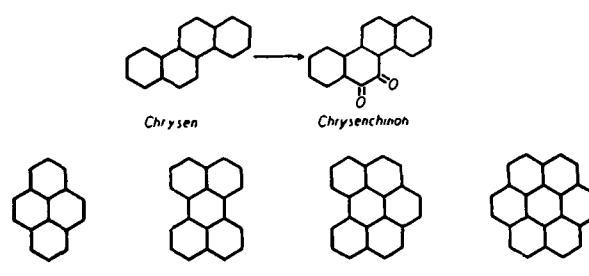
In neuester Zeit endlich hat uns die kohleverarbeitende Industrie eine Reihe von isocyclischen Grundkörpern für Küpenfarbstoffe zur Verfügung gestellt, unter denen sich teils bekannte, aber bisher nur schwer zugängliche Kohlenwasserstoffe, wie Chrysen, Pyren, Perylen, Coronen, Fluoranthen, Acenaphthen und Inden, z. T. auch völlig neue Vertreter befinden (XI). Die zahlreichen Arbeiten u. a. der Ciba, von Scholl und in Höchst von Vollmann u. Mitarb., z. B. über Pyren, zeigen, wie groß das Interesse der Küpenfarbstoffchemiker an diesen neu verfügbaren Grundkörpern ist. Mit der leichten Zugänglichkeit z. B. des früher im wesentlichen nur aus dem Stuppelt erhältlichen Pyrens ist, wie in XII angedeutet, das klassische Verfahren von Scholl für Pyranthron in den Bereich technischer Möglichkeit gerückt und der Weg frei geworden für manche andere wertvolle Zwischenprodukte und Farbstoffe.

Im folgenden soll nun über Arbeiten berichtet werden, die mit meinem langjährigen Mitarbeiter K. Köberle, unter teilweiser Mitwirkung von G. v. Rosenberg, G. Kochendörfer, Joachim Müller, E. Berthold, O. Schlichting und Fr. Ebel ausgeführt wurden, und die sich in ihren Überlegungen und Folgerungen über das ganze Gebiet der Anthrachinonküpenfarbstoffe erstrecken. Ausgangspunkt war zunächst das schon mehrfach erwähnte wichtige, goldorange färbende Pyranthron, das als 3,2,8,7-Dibenzoylen-pyren (XIII) bezeichnet werden kann, also eine Verbindung darstellt, in der die beiden Benzoylengruppen in *trans*-Stellung an das Pyrenmolekül angebaut sind.

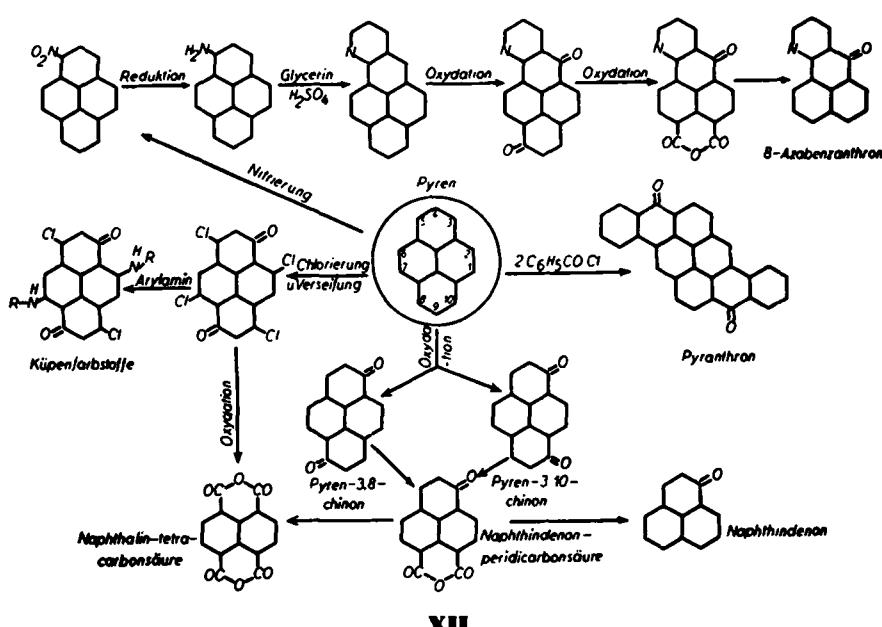
Wir fragten uns, welche Eigenschaften das isomere 5,6,8,7-Dibenzoylen-pyren haben würde, in dem die beiden Benzoylengruppen in *cis*-Stellung zueinander liegen. Es springt in die Augen, daß ein solcher Körper neben dem Ringgefüge des Pyrens auch noch dasjenige des Perylens enthält, die beide bekanntlich zahlreichen vielkernigen Küpenfarbstoffringssystemen ihren besonderen Charakter und besonderen Wert verleihen (XIII). Außerdem erwarteten wir von der „*cis*“-Konfiguration in Analogie zu den Beobachtungen in anderen Reihen, Dibenzanthron-(*cis*)-dunkelblau/Isodibenzanthron-(*trans*)-violett; Isodibenzpyrenchinon - (*cis*) - scharlachrot/Dibenzpyrenchinon - (*trans*) - goldgelb (VII), auf einen Grundkörper zu stoßen, der farbtiefer färben würde als das isomere, „*trans*“ gebaute Pyranthron. Bei der unverkennbaren Übereinstimmung im Aufbau war weiterhin zu erwarten, daß ein solches 5,6,8,7-Dibenzoylenpyren unter Verlust von zwei Wasserstoffatomen auch leicht in einen anderen, um einen Ring reicheren Grundkörper übergehen würde, wie Scholl und Mansfeld an ms-Benz- bzw. ms-Naphthodianthron gezeigt haben (VII).



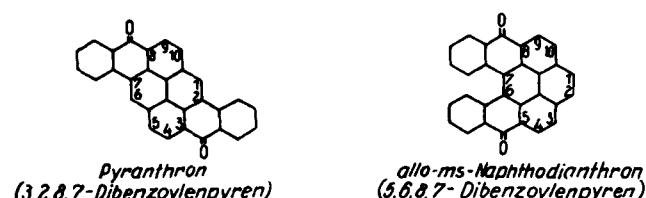
Acedianthron 1,2'-Dianthrachinonylen-sulfid X



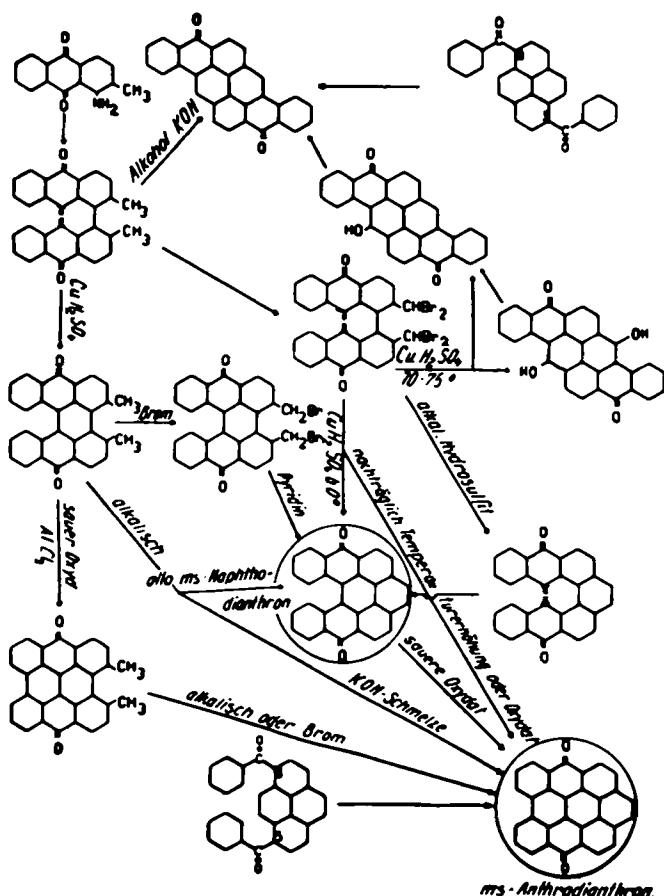
XI



XII



XIII



XIV

Zur Herstellung des cis-Dibenzoylenpyrens stand uns (XIV) im 2,2'-Dimethyl-1,1'-dianthrachinonyl, das technisch aus 1-Amino- oder 1-Halogen-2-methyl-anthrachinon gewonnen wird, ein Ausgangsmaterial zur Verfügung, das für diesen Zweck ganz besonders geeignet ist, weil in ihm nicht nur die beiden Anthrachinonkerne in 1,1'-Stellung verknüpft sind, sondern in 2,2'-Stellung auch schon die zwei Kohlenstoffatome sitzen, welche die fehlende Äthylenbrücke zu bilden vermögen. In Anlehnung an das analog konstituierte Schollsche ms-Naphtho-dianthrone haben wir das gesuchte Pyranthron-isomere allo-ms-Naphthodianthrone, den um 2 Wasserstoffatome ärmeren Grundkörper, ms-Anthradianthrone genannt (VII). Aus XIV, welche einen großen Teil der in der Tat verwirklichten Darstellungsmöglichkeiten für die gesuchten neuen Körper wiedergibt, geht hervor, daß unsere Überlegungen und Voraussetzungen richtig waren.

Behandelt man $\omega\omega'$ -Tetrabrom-2,2'-dimethyl-1,1'-dianthrachinonyl (erhältlich aus 2,2'-Dimethyl-1,1'-dianthrachinonyl durch Bromieren in Nitrobenzol-Suspension bei Abwesenheit eines Halogenüberträgers) bei tiefer Temperatur (etwa 0–10°) in konz. Schwefelsäure mit Kupferpulver, so geht es fast augenblicklich und mit einer Ausbeute von über 90% d. Th. in allo-ms-Naphthodianthrone über, äußerlich erkennbar an dem Auftreten der rein grünen Lösungsfarbe. Es ist in diesem Zusammenhang interessant, daß unter sonst gleichen Bedingungen beim Arbeiten bei 50–70° praktisch kein allo-ms-Naphthodianthrone, sondern fast ausschließlich Bz.Bz.-Dioxypyranthron (XIV) entsteht, das mit rein kornblumenblauer Farbe in Schwefelsäure löslich ist. Beide Reaktionen laufen außerordentlich leicht ab; ein treffendes Beispiel dafür, wie eine ganz geringfügige Abänderung der Versuchsbedingungen genügen

kann, um eine Reaktion in einem ganz anderen Sinne zu lenken.

Für die Darstellung beider Grundkörper, allo-ms-Naphtho- und ms-Anthradianthrone, ist noch folgendes zu beachten: Die Behandlung von 2,2'-Dimethyl-ms-benzdianthrone mit alkalischen Kondensationsmitteln unter milden Bedingungen, etwa Pottasche in Nitrobenzol, zweckmäßigerweise unter Zugabe von etwas Kupferoxyd und gleichzeitiger Zufuhr von Luft in die Reaktionsmasse, liefert allo-ms-Naphthodianthrone. In saurer Lösung erhält man aus 2,2'-Dimethyl-ms-benzdianthrone bei der Dehydrierung nur 2,2'-Dimethyl-ms-naphthodianthrone; dieses geht dann bei der nachträglichen Behandlung mit alkalischen Kondensationsmitteln in ms-Anthradianthrone über. Letzteres entsteht auch aus allo-ms-Naphthodianthrone durch Oxydation, z. B. mit Braunstein in konz. Schwefelsäure; allerdings führt die alkalische Kondensation bei genügend hoch gewählter Reaktionstemperatur ebenfalls zum Ziel. Daraus geht hervor, daß man ms-Anthradianthrone auch direkt, d. h. also ohne Zwischenisolierung des intermediär entstehenden allo-ms-Naphthodianthrone, aus 2,2'-Dimethyl-ms-benzdianthrone durch alkalische Kondensation erhalten kann.

ms-Anthradianthrone entsteht ferner, wenn auch nicht in besonders guter Ausbeute und Reinheit, nach der Schollschen Methode aus 5,8-Dibenzoyl-pyren mit AlCl_3 (XIV). Auch diese Reaktion geht intermediär über allo-ms-Naphthodianthrone, was mit dem Auftreten der grünen Lösungsfarbe in Einklang steht (bekanntlich stimmt die Lösungsfarbe eines Anthrachinonderivates in konz. Schwefelsäure und in einer Aluminiumchloridschmelze im allgemeinen überein!).

allo-ms-Naphthodianthrone färbt aus rotvioletter Küpe orangerot. Die für das cis-Dibenzoylenpyren gegenüber dem isomeren trans-Derivat theoretisch geforderte Farbvertiefung (orangerot gegenüber goldorange!) ist also tatsächlich vorhanden. Die Färbungen sind aber wenig lichtecht, weil sie schon im Licht auch auf der Faser in ms-Anthradianthrone übergehen, also von Orangerot nach Gelb verschieben, eine Reaktion, die dem erwähnten Übergang von ms-Benzdianthrone in ms-Naphthodianthrone entspricht. Diese coloristisch unangenehme Erscheinung ist allerdings bei einer Reihe von Derivaten dieses Grundkörpers, besonders Halogenabkömmlingen, bereits so stark gehemmt, daß diese im Licht den für die L-Echtheit (heißt „Indanthrenechtheit“) gestellten Anforderungen genügen. Charakteristisch für die Färbungen von Derivaten des allo-ms-Naphthodianthrone ist ihre außerordentliche Klarheit, die in manchen Fällen fast an diejenige basischer Farbstoffe herankommt, zum mindesten aber die Klarheit der Färbungen mit indigoiden und thioindigoiden Farbstoffen erreicht.

ms-Anthradianthrone färbt aus violetter Küpe rotstichig gelb. Es ist im Gegensatz zu allo-ms-Naphthodianthrone ein ausgesprochener Heißfärber, ähnlich dem eingangs erwähnten Flavanthren. Die damit hergestellten Färbungen besitzen eine außerordentlich hohe Echtheit, vor allem auch Lichtechnheit bzw. Wetterechtheit; sie sind auch, was für einen Küpenfarbstoff besonders erwähnt und unterstrichen werden muß, ohne Ludigol praktisch vollkommen heuchelt.

Die beiden neuen Grundkörper haben bisher keine besondere technische Bedeutung erlangt. Das allo-ms-Naphthodianthrone ist aber dank seiner beispiellosen Reaktionsfähigkeit und Eignung zur Herstellung gut charakterisierbarer und selbst wieder sehr reaktionsfähiger Abwandlungsprodukte zu einer ergiebigen Fundgrube für unsere Forschungen auf dem Gebiet der hochmolekularen Küpenfarbstoffe geworden.

Wir haben im besonderen drei Reaktionsarten einer eingehenden Bearbeitung unterzogen:

- die Darstellung von Halogenderivaten,
- die Darstellung hochmolekularer Imide, für welche die Halogenderivate die Ausgangskörper stellten, und endlich
- die Darstellung von hochmolekularen Pyridinoverbindungen.

Die dabei gewonnenen Erkenntnisse konnten wir mit Erfolg auf zahlreiche andere Grundkörper ausdehnen bzw. anwenden.

Über die Halogenierung liegen bei Berücksichtigung der Nutzanwendung auf andere Körperklassen unzählige interessante Versuchsergebnisse und neue Erkenntnisse vor. Obne auf Einzelheiten einzugehen, sei nur erwähnt, daß in anorganischen und organischen bzw. dissoziierenden und nicht dissoziierenden Mitteln, mit und ohne Halogenüberträger, mit den Halogenen selbst und halogenabgebenden Mitteln gearbeitet wurde, mit dem Ergebnis, daß nicht nur durch ein- oder mehrfachen Eintritt verschiedener Halogene verschiedene Nuancen, sondern vor allem je nach den Stellen, in welche die Halogenatome durch Auswahl geeigneter Reaktionsbedingungen gelenkt werden können, die z. T. überraschendsten Farbtonänderungen und -verschiebungen erzielt wurden — in der Folge nicht nur beim allo-ms-Naphthodianthron, sondern bei allen in Frage kommenden Farbstoffgrundkörpern. Wie groß diese Verschiebungen sein können, zeigen u. a. die Ausfärbungen der verschiedenen Halogen-allo-ms-Naphthodianthrone, der Halogenderivate des Anthanthrons und besonders deutlich vielleicht der Halogen-anthrachinonbenzocridone. Überraschende Farbtoneffekte wurden bei der inzwischen auch schon in technischem Maßstabe durchgeführten, erstmaligen Herstellung von Jod- bzw. gemischt Jod-Halogen-Farbstoffen erzielt.

Beachtenswert ist endlich noch die Feststellung, daß Halogenierungen in Chlorsulfinsäure als Lösungsmittel unter Zusatz von z. B. etwas Schwefel schon mit den atomar berechneten Mengen Halogen oder unter Weglassung dieser letzteren sogar nur mit den entsprechenden Mengen Halogenwasserstoff durchgeführt werden können, eine Reaktion, die nicht auf die hochmolekularen Küpenfarbstoffe beschränkt ist, sondern in der rein aromatischen Reihe, z. B. bei den Benzolkohlenwasserstoffen, ebenso glatt und befriedigend verläuft.

Abgesehen von der Bedeutung, welche eine Großzahl der Halogenverbindungen der verschiedenen Küpenfarbstoffklassen als Selbstfarbstoffe besitzen, waren sie für uns deshalb besonders wertvoll, weil sie die Plattform abgaben für Arbeiten, über die nun berichtet werden soll.

Bekanntlich entstehen die eingangs erwähnten Anthrachinonimide (I) aus Halogenanthrachinonen und Aminoanthrachinonen in einfacher Reaktionsablauf. Ein vom Küpenfarbstoffchemiker vielleicht wegen der ungünstig erscheinenden Erfolgsausichten früher gar nicht

beachtetes Gebiet, das der hochmolekularen Imide, betraten wir, als wir Halogen-allo-ms-naphthodianthrone und weiterhin die verschiedensten hochmolekularen Halogenverbindungen mit Aninen, insbes. solchen, die selbst auch zur Küpenbildung befähigt sind, umsetzten (XV). Analoge Produkte entstehen umgekehrt durch Kondensation von Amino-allo-ms-naphthodianthrone usw. mit verfügbaren Halogenverbindungen.

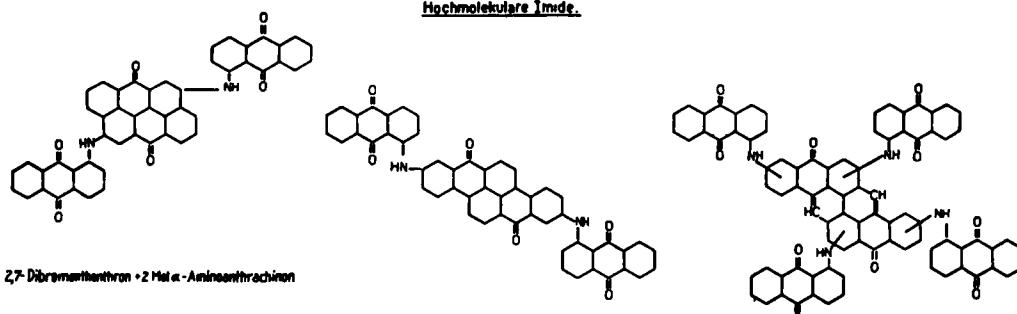
Zwei Forderungen der Küpenfarbstoffchemie luden uns zur Bearbeitung dieser Gruppe von Farbstoffen ein; einmal die Darstellung von im einfachen Färbeverfahren, also ohne Nachbehandlung etwa mit Hypochlorit, schwarz färbenden Küpenfarbstoffen, und dann die Darstellung beuchchter Küpenfarbstoffe, d. h. solcher Küpenfarbstoffe, welche auch ohne besondere Vorsichtsmaßnahmen dem Beuchprozeß, also der Behandlung mit Lauge unter Druck, standhalten.

Es ist allgemein bekannt, daß man das klassische Indanthrenschwarz von Bally erst auf der Faser durch Nachbehandlung der mit Aminodibenzanthron erzeugten Grünfärbung mit Hypochlorit erhält. Wir sagten uns, daß direkt schwarz färbende Küpenfarbstoffe jedenfalls ein hohes Molekulargewicht haben müssen, wie dies ja auch in anderen Farbstoffgruppen, z. B. bei den Azofarbstoffen, wo die Schwarzmarken in erster Linie Polyzokörper sind, dann beim Anilinschwarz, bei den Schwefelschwarzfarzfarbstoffen usw., der Fall ist. Diese Forderung erschien uns mit diesen hochmolekularen Imiden verhältnismäßig einfach zu verwirklichen. Auch mußte es bei Polyimiden möglich sein, durch geeignete Auswahl der einzelnen Reaktionskomponenten, z. B. durch Darstellung von sog. „gemischten Imiden“, auf Farbton und Echtheit des Reaktionsproduktes Einfluß zu nehmen.

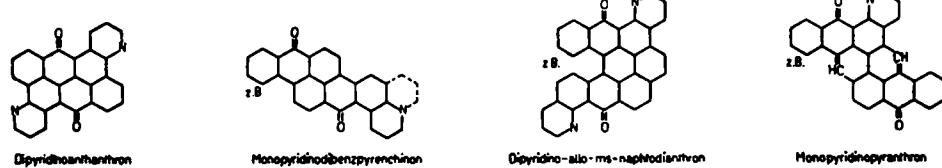
So entstanden, nachdem die durch die Schwerlöslichkeit der Reaktionskomponenten verursachten großen Schwierigkeiten überwunden waren, vor allem Verbindungen etwa der in XV schematisch veranschaulichten Zusammensetzung, welche die ersten einheitlichen, ohne Nachbehandlung mit Hypochlorit direkt aus der Küpe schwarz ziehenden Farbstoffe darstellen.

Damit war ein schon seit Jahren aktuelles Problem der Küpenfarbstoffchemie auf einfache Weise gelöst. Die neuen Produkte wurden aber für uns auch deshalb sehr wichtig, weil sie uns wertvolle Aufklärung und gültige

Hochmolekulare Imide.



Hochmolekulare Pyridinoküpenfarbstoffe.



Regeln über das Wesen der Beuchechtheit bzw. das Unwesen der Beuchunechtheit vermittelten.

Wir lernten erkennen, daß der Wunsch nach beuchechten Küpenfarbstoffen bei gleichzeitiger Gewährleistung leichter Verküpfbarkeit und guter Egalisierfähigkeit unter folgender Überlegung erfüllbar ist: Bekanntlich beruht die Beuchenechtheit der Küpenfarbstoffe wie der grundsätzlich ähnliche, aber viel mildere Waschprozeß in erster Linie darauf, daß der Farbstoff unter dem reduzierenden Einfluß der Beuchlauge in seine Leukoform, im einfachsten Fall also von der Anthrachinonstufe in die Anthrahydrochinonstufe übergeht, damit wasser- bzw. alkalilöslich wird und in dieser gelösten Form die Faser wie aus dünner Küpe anfärbt — d. h., in der Fachsprache ausgedrückt, „ausblutet“. Bisher wurde angenommen, daß die Beuchechtheit im wesentlichen eine Funktion des Molekulargewichtes sei, also mit dem Molekulargewicht zunehmen müsse. Eine kurze Überlegung machte uns aber klar, daß diese Ansicht, bei den Küpenfarbstoffen zum mindesten, nicht richtig sein kann. Ein Beispiel mag dies näher erläutern. Man vergleiche Pyranthron (Mol.-Gew. 406) mit Pentabrompyranthron (Mol.-Gew. 802). Beide besitzen zwei Ketogruppen, welche zur Überführung in die alkalilösliche Küpensäure reduziert werden müssen. Nun genügen, wie leicht erkennbar ist, die zwei Reduktionsäquivalente, welche auf der Faser fixiertes Pyranthron löslich, also beuchenecht machen, schon, um etwa die doppelte Menge, nämlich das doppelte Molekulargewicht Pentabrompyranthron in der gleichen Weise zu verändern. Das heißt, daß Pentabrompyranthron trotz des doppelt so hohen Molekulargewichtes beuchenechter sein muß als Pyranthron. Das ist auch tatsächlich der Fall. Dagegen werden nach unserer Annahme diejenigen Küpenfarbstoffe beuchecht sein, zu deren Überführung in die alkalilösliche Stufe mehr als zwei Reduktionsäquivalente erforderlich sind, also solche mit einer Vielzahl von Ketogruppen, von denen zum Löslichwerden aber auch mehr als zwei, möglichst viele bzw. alle, reduziert werden müssen. Ein derartiger Farbstoff wird eben unter Bedingungen, unter denen etwa Pyranthron schon vollkommen löslich, also beuchenecht ist, noch unlöslich, also beuchecht sein. Ein solches Produkt liegt z. B. in dem schon erwähnten (in XV veranschaulichten) Kondensationsprodukt aus Tetrabrompyranthron und 4 Mol α -Amino-anthrachinon vor. Es verküpf sich leicht, wenn (was analytisch feststellbar ist), neben den Pyranthron- auch die Anthrachinon-ketogruppen in die Hydrochinonstufe übergeführt werden. Die Richtigkeit dieser Annahme ergibt sich daraus, daß das analoge Kondensationsprodukt aus Tetrabrompyranthron und Anilin noch gar nicht verküpfbar ist und erst durch Einführung weiterer reduzierbarer Ketogruppen, also z. B. durch Ersatz der Benzol- durch Anthrachinonkerne in einen kündenden Pyranthron-polyimidfarbstoff übergeht, der dann wesentlich beuchechter ist als das Pyranthron selber; denn es bedarf viel größerer, beim Beuchprozeß aktiv werdender Reduktionswerte, um ihn löslich werden zu lassen. Zusammenfassend also: Pyranthron ist beuchenecht, Tetrabrompyranthron noch beuchenechter, Tetraanthrachinonylaminopyranthron, also ein Farbstoff, der 5mal soviel reduzierbare Ketogruppen enthält, absolut beuchecht. Entsprechend liegen die Verhältnisse u. a. bei den analog gebauten Anthanthron- und Dibenzpyrenchinonderivaten (XV).

Vielleicht noch ein Beispiel aus einer anderen Körperklasse: Es ist eine bekannte Tatsache, daß die hervorragend lichtechten Anthrachinonbenzacridone (III) nicht ganz den bei den Anthrachinonküpenfarbstoffen gewohnten Waschechtheitsansprüchen genügen. Woher kommt es aber, daß ein Acylamin z. B. aus Anthrachinonbenzacridoncarbonäure (COOH im Bz-Ring) und Aminoanthrachinon ausgezeichnete Naßechtheit besitzt? Auch wieder, weil es durch das eingeführte Anthrachinonmolekül eine größere Zahl reduzierbarer Ketogruppen erhalten hat. Ein entsprechendes Anthrachinonbenzacridonanilid (also Benzol an Stelle von Anthrachinon) ist bei zwar ordentlicher Verküpfbarkeit und ebenfalls guter Affinität waschunecht.

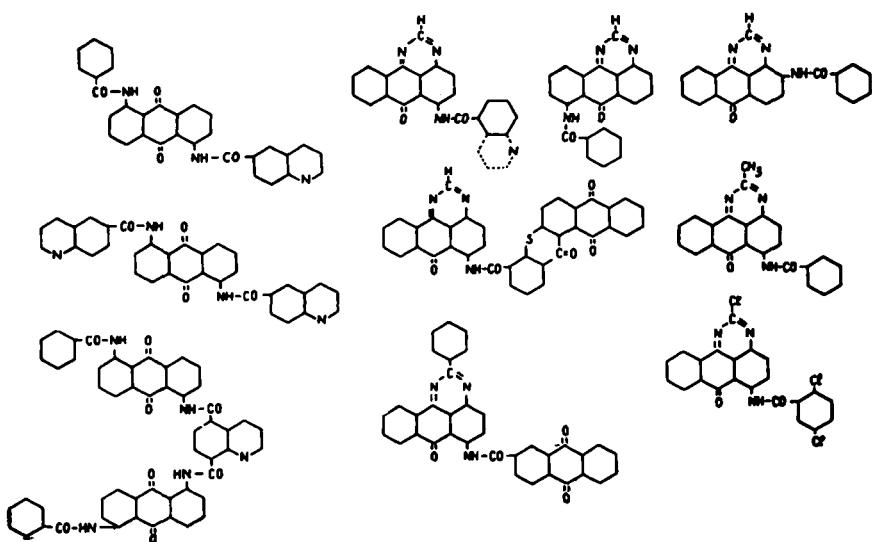
Mit diesen Überlegungen waren gewisse Richtlinien zum Aufbau von wasch- und beuchechten Küpenfarbstoffen gegeben, deren Bedeutung inzwischen durch eine ganze Reihe neuer Grau-, Braun- und Schwarz-Farbstoffe bewiesen worden ist.

Im folgenden sei nun über umfangreiche Arbeiten berichtet, welche zunächst nur zur Erforschung des geheimnisvollen Problems der **Faserschädigung durch Anthrachinonküpenfarbstoffe** und ihrer Verhinderung aufgenommen wurden, dann aber auch auf synthetischem Gebiet zu überraschenden Ergebnissen führten.

Es ist wohl allgemein bekannt, daß die Baumwollfaser brüchig und nicht unerheblich weniger reißfest wird, wenn sie längere Zeit (Wochen und Monate) dem Licht ausgesetzt ist.

Unter „Faserschädigung“ durch Farbstoffe versteht man nun die hauptsächlich bei vielen gelben, orangefarbenen, roten und rosaroten Anthrachinonküpenfarbstoffen auftretende Erscheinung, daß eine mit diesen Farbstoffen gefärbte Faser, wenn sie der Einwirkung des Sonnenlichtes ausgesetzt ist, noch viel schneller und weitgehender an Festigkeit einbüßt als das ungefärbte Vergleichsmaterial, eine Erscheinung, die, solange man ihr machtlos gegenüberstand, die Farbstoffproduzenten wie die Farbstoffverbraucher sehr beunruhigt hat. Heute denkt niemand mehr, daß der Färbe prozeß schuld an dieser merkwürdigen Erscheinung sein könnte. Da gelbe Anthrachinonküpenfarbstoffe bekannt sind, welche die Faser nicht schädigen, durfte man nicht ausschließlich die Nuance für die Faserschädigung verantwortlich machen. Es war klar, daß ihre Ursachen vor allem in der chemischen bzw. konstitutionellen Natur des fertig gefärbten (fixierten) Farbstoffes gesucht werden mußten bzw. in seiner Fähigkeit, durch spezifische, auf die parachinoide Struktur zurückzuführende, katalytische

Acylamine mit basischen Elementen.



XVI

Sauerstoffübertragung einen zerstörenden Einfluß auf die Faser auszuüben. Daß bei den schwefel- oder halogenhaltigen Farbstoffen Säureätzwirkung eine gewisse Rolle spielen kann, liegt auf der Hand.

Auf Grund von Überlegungen, die wir gelegentlich der Bearbeitung der Anthrachinonacridone im Vergleich mit dem Verhalten einiger bestimmter alter Farbstoffe, wie Flavanthren usw., angestellt hatten, kamen wir zunächst zu der Annahme, daß allgemein Küpenfarbstoffe, welche durch Einverleibung von Pyridinringen basischen Charakter erhalten haben, nicht mehr Faserschädiger sein dürften. Wir stellten uns deshalb die Aufgabe, hochmolekulare Pyridinoküpenfarbstoffe herzustellen, wozu uns wieder das allo-ms-Naphthodianthrone als Schulungs- und Ausgangsmaterial wertvollste Dienste leistete.

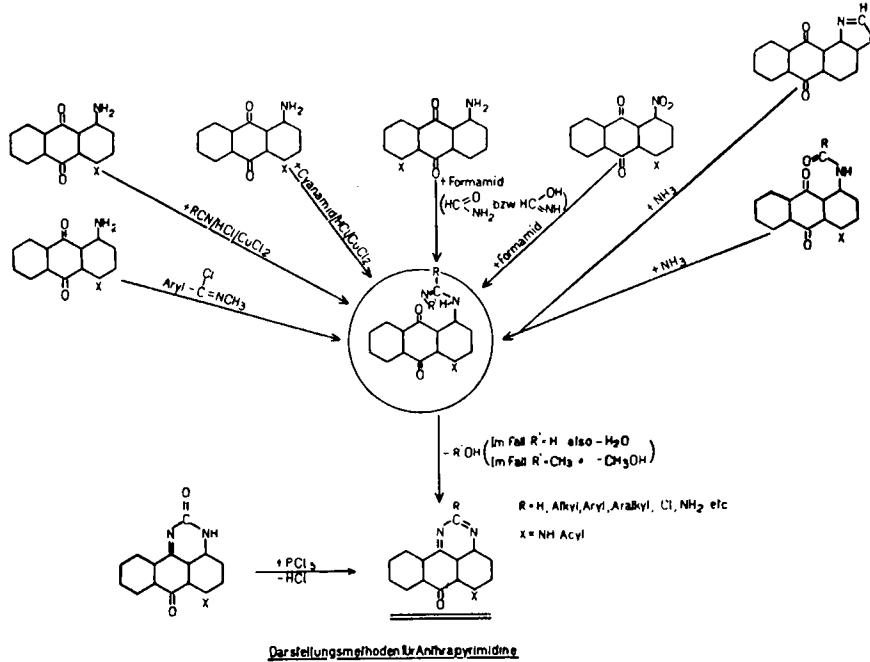
Es zeigte sich, daß die *Skraupsche Chinolinsynthese*, die wir durch Verwendung verdünnter, anstatt der in der klassischen Vorschrift geforderten konzentrierten Schwefelsäure auch in der rein aromatischen Reihe zum Nutzen beispielsweise der Azo- und Chinolingelbchemie wesentlich verbessern konnten, ebenfalls auf die hochmolekularen Aminoverbindungen anwendbar ist. Es wurden zahlreiche derartige Verbindungen (XV) hergestellt, auf die nicht im einzelnen eingegangen werden kann. Es sei nur beiläufig darauf hingewiesen, daß die Angliederung eines Pyridinringes an einen Farbstoffgrundkörper nach unseren Feststellungen sowohl farbvertiefend (Pyrantron) als auch farbaufhellend (Anthrantron) wirken kann; meist tritt Affinitätssteigerung ein. Löslichkeit und Egalisierfähigkeit werden durchweg verbessert; die Widerstandskraft der damit hergestellten Färbungen gegenüber alkalischer Behandlung (Koch-, Soda-Koch-, Beuchechtheit!) wird dagegen gemindert.

Aber das Wichtigste für uns: Wir hatten die Genugtuung, daß die Pyridinoküpenfarbstoffe die damit gefärbte Faser beim Belichten nicht schädigen — im Gegensatz zu den pyridinringfreien Chinoligrundkörpern. So sind z. B. Pyridinoanthranthrone keine Faserschädiger, im Gegensatz zum Anthrantron. Ebenso zählen wohl Pyrantron, Dibenz-pyrenchinon, Isodibenzpyrenchinon, ms-Anthradianthrone usw. zu den Faserschädigern, die dazugehörigen Pyridinoverbindungen aber sind ausnahmslos Nichtschädiger. Das gleiche gilt von ihren Halogenverbindungen, während die pyridinringfreien Halogenverbindungen wie die Grundkörper selbst Schädiger sind. Dabei ist es, wie wir z. B. an den Anthrachinonacridonen, auch am Flavanthren, erkennen, gleichgültig, ob die Pyridinringe ein- oder nur angegliedert sind.

Auch die Coeramidonine (VI) sind Nichtschädiger, obwohl sie außerordentlich lichtunecht sind. Es ist also nicht richtig, daß schlechte Lichtechntheit, wie vielfach angenommen wurde, etwas mit Faserschädigung zu tun habe, ebenso wenig wie gute Lichtechntheit etwa einen Anhaltspunkt für Nichtschädigung bietet (ms-Anthradianthrone!).

Interessant ist, daß sogar die externe Anbringung von Pyridinringen aus Schädigern „Nichtschädiger“ zu machen vermag. So werden Acylaminoanthracinone, welche ja durchweg Faserschädiger sind, zu ausgesprochenen Nichtschädigern, wenn anstatt der üblichen Benzoesäuren, Halogenbenzoësäuren oder Anthrachinoncarbonsäuren zu ihrer Herstellung Pyridinocarbonsäuren (z. B. Pyridinobenzoësäuren, Naphthochinolincarbonsäuren, Acridon-, auch Anthrachinonacridoncarbonsäuren) als Acylkomponenten verwandt werden (XVI).

Der Vollständigkeit halber sei darauf hingewiesen, daß die peri-Dicarbonsäureimidfarbstoffe, z. B. die Perylen-



XVII

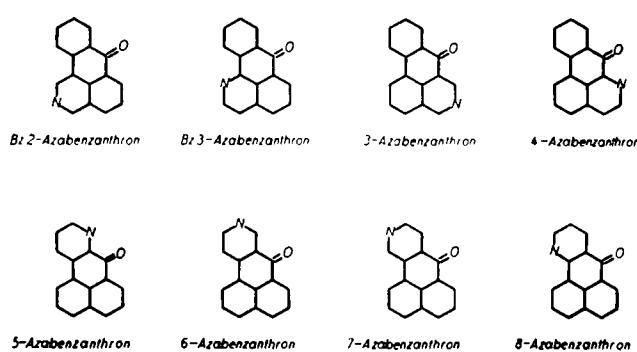
tetracarbonsäureimide (VI), die zweiseitig Acylamine darstellen, die Faser nicht schädigen, wohl deshalb, weil sie keine parachinoide, die katalytische Sauerstoffübertragung fördernde Struktur besitzen und in gewissem Sinne auch als Pyridinoverbindungen angesprochen werden können.

Nach diesen interessanten Feststellungen hofften wir weiterhin auf der Grundlage des ausgesprochen basischen Anthrapyrimidins (VI), zunächst wohl auch wie bei den schon erwähnten Anthronen in binärekularer Form, zu neuen, sogar im reinen Gelb liegenden, nicht faserschädigenden Küpenfarbstoffen zu gelangen.

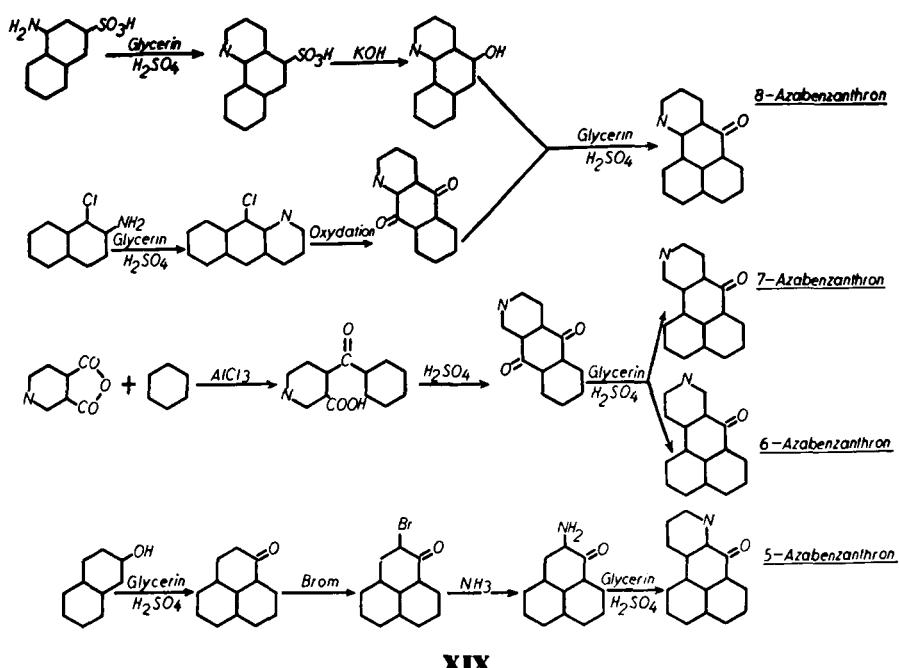
Die drei einzigen in der Literatur vor Inangriffnahme dieser Arbeiten beschriebenen einfachen Anthrapyrimidine sind nicht verkäuflich. Es bedeutete eine Überraschung, daß die Acylamine schon der einfachen Anthrapyrimidine normal kuppeln und in dieser monomolekularen Form sogar mit guter Affinität auf die Faser ziehen.

Es kann hier nicht eingeknickt über die vielen von uns durchgearbeiteten Darstellungsmethoden für Anthrapyrimidine berichtet werden. Einen schwachen Überblick über den Umfang dieser Arbeiten vermittelt XVII. Es sind so ziemlich alle Amine des 1,9-Anthrapyrimidins und eine große Zahl substituierter Amino-1,9-anthrapyrimidine und davon wiederum ungezählte verschiedene Acylderivate dargestellt und untersucht worden, so daß jetzt reichliches Material zu einer allgemeinen Beurteilung dieser Verbindungsklasse zur Verfügung steht.

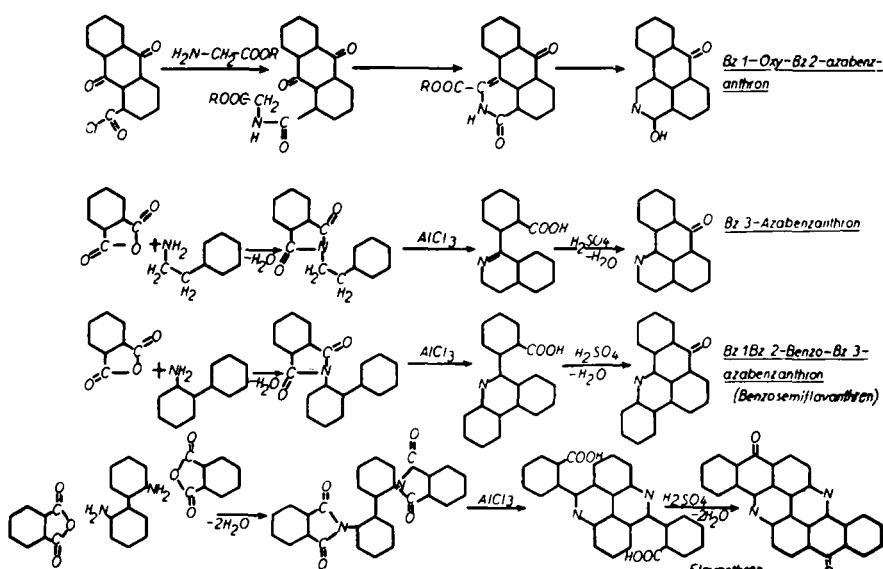
Die Acylaminoanthrapyrimidine, besonders die 4- und 5-Verbindungen, liefern Gelbfärbungen von seltener Klarheit und Brillanz; die Lichtechntheit schwankt von gering bis



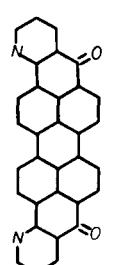
XVIII



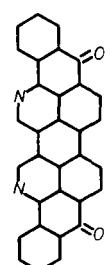
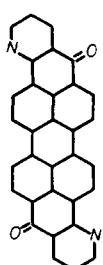
XIX



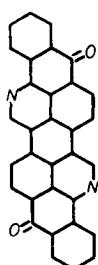
XX



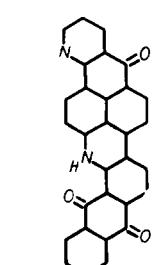
8,8'-Diazabenz-und-isodibenzanthrone



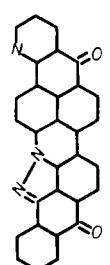
Bz 3, Bz 3'-Diazabenz-und-isodibenzanthrone



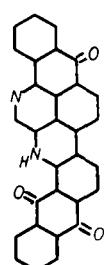
Bz 3, Bz 3'-Diazabenz-und-isodibenzanthrone



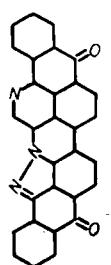
8-Azabenzanthron-1-Aminoanthrachinon



8-Azabenzanthron-pyrazolanthron



Bz 3-Azabenzanthron-1-Aminoanthrachinon



Bz 3-Azabenzanthron-pyrazolanthron

XXI

hervorragend und ist ebenso wie die übrigen Echtheitseigenschaften sehr von der gewählten Säurekomponente abhängig. Trotzdem ihre Nuancen durchweg im Gelb und sogar im grünstichigen Gelb liegen, in dem sich faserschädigende Einflüsse vorzugsweise auszuwirken pflegen, sind alle nicht weiter substituierten Acylamino-1,9-anthrropyrimidine Nichtschädiger. Durch weitere neutrale Substituenten, z. B. eine *p*-ständige Methylgruppe im Benzoylrest, wird hieran nichts geändert. Verstärkt man aber den basischen Charakter der Acylaminoanthrropyrimidine dadurch, daß man, wie vorhin schon am Beispiel der Acylaminoanthrachinone ausgeführt, statt des Benzoylrestes etwa den Rest einer Pyridinobenzoësäure einfügt, so erhält man Farbstoffe, deren Färbungen sich sogar günstiger als die ungefärbte Vergleichsfaser verhalten! Durch Einführung dagegen negativer Substituenten (Halogen, Phenyl usw.), also durch Abschwächung des basischen Charakters der Acylaminoanthrropyrimidine, erhält man Farbstoffe, die sich bezüglich Faserschädigung wieder ungünstiger verhalten und im Falle sehr starker Kompensierung der Basizität schließlich wieder Faserschädiger werden (XVI).

Das Ergebnis dieser an unzähligen Beispielen auch anderer Körperklassen durchgeführten Untersuchungen über die Schädigung der Faser am Licht durch Küpenfarbstoffe läßt sich in dem kurzen Satz zusammenfassen, daß Anthrachinonküpenfarbstoffe, welche ein basisches Element — zumeist basischen Ringstickstoff — enthalten, solange keine Faserschädiger sind, als ihr basischer Charakter nicht etwa von negativen Elementen im Molekül übertönt wird.

Diese überraschenden Beobachtungen regten uns naturgemäß an, in systematischer Arbeit der Chemie der ringstickstoffhaltigen Verbindungen, also dem groß zu werden versprechenden Gebiet der Azachemie uns zuzuwenden — (wir nennen diese Vertreter nicht mehr Pyridinoverbindungen, auch nicht mehr „Pyr“-körper, sondern im Interesse einer klaren und im Schrifttum heute schon allgemein übernommenen Nomenklatur Aza-Verbindungen). Wir hofften, daß sich auch unsere Erwartungen, in diesen Aza-Verbindungen höchste Echtheitsklasse von Küpenfarbstoffen anzutreffen, bestätigen würden.

Über die Darstellung der verhältnismäßig leicht zugänglichen Azaanthrachinone, Azabenzanthrachinone, Aza-pyranthrone und Azabeno-pyranthrone sowie der Aza-Verbindungen des Anthrachinons, Dibenzpyren- und Isodibenzpyrenchinons ist nichts Wesentliches zu sagen. Uns reizten in der Folge viel mehr die bezüglich ihrer weiteren Reaktionsfähigkeit aussichtsvollen Azabenzanthrone, deren mögliche, bisher un-

bekannte Isomeren (XVIII) wir in den letzten Jahren alle synthetisieren konnten.

Gut verlaufen die Reaktionen zur Darstellung von 8-Azabenzanthron aus 1,3-Naphthylaminosulfosäure oder aus 1-Chlor- β -naphthylamin, von 5-Azabenzanthron aus β -Naphthol und von 6- bzw. 7-Azabenzanthron aus Cinchomeronsäureanhydrid und Benzol (XIX). In den Reaktionsfolgen dieser drei bzw. vier Synthesen kommen jeweils einmal die klassische *Skraupsche* Chinolin- bzw. *Ballysche* Benzanthronsynthese mit Glycerin und Schwefelsäure zur Anwendung.

Hübsch ist der Weg, von 1-Anthrachinon-carbonsäurechlorid und Glykokolester ausgehend zum Bz 1-Oxy-Bz 2-azabenzanthron zu gelangen (XX).

Die originelle Synthese des Bz 3-Azabenzanthrons (Ebel) aus Phthalsäureanhydrid und Phenyläthylamin verdient besondere Erwähnung vor allem deshalb, weil sie die wissenschaftlich und experimentell interessante Anregung gab, durch Ersatz des Phenyläthylamins durch o-Aminodiphenyl das Bz 1-Bz 2-Benzo-Bz 3-azabenzanthron zu synthetisieren. Diese Verbindung, die ein späterer Bearbeiter der gleichen Reaktion (Koelsch)²⁾ Benzosemiflavanthron nannte, besitzt in starker Annäherung Flavanthren- bzw. Halbflavanthrenstruktur. Der schlüssige Beweis für diesen Reaktionsverlauf konnte durch Verwendung von o,o'-Diamino-diphenyl als Reaktionskomponente erbracht werden, da hierbei in glatter Reaktion Flavanthren erhalten wurde (XX).

Daß die verschiedenen Azabenzanthrone zum Aufbau von Diazabenzanthronen sowie Azabenzanthron-aminoanthrachinonen und -pyrazolanthronen verwandt wurden, ist selbstverständlich und in XXI veranschaulicht. Diese Farbstoffe übertreffen die analogen stickstofffreien Benzanthronfarbstoffe fast durchweg in Licht- und Wetterechtheit und bringen meist auch noch Fortschritte im Egalisierungsvermögen.

Die ausgezeichnete Wirkung des Ringstickstoffs auf die Lichtechntheit der Anthrachinonküpenfarbstoffe ist durchaus keine Einzelerscheinung. Sie gibt uns aber jetzt die Erklärung für längst gemachte derartige Feststellungen in altbekannten Körperflassen. Wir verstehen heute, warum Flavanthren (I) als Diazapyranthron, also Stickstoffisologes des Pyranthrons, wesentlich licht- und wetterechter ist als dieses. Ebenso sind u. a. die Pyridinodibenzpyren- und Pyridinoisodibenzpyrenchinone lichtechnter als ihre stickstofffreien Grundkörper. Die Bedeutung des Ringstickstoffs für die Lichtechntheit springt in die Augen, wenn z. B. im Indanthren (I) die NH-Gruppen durch andere Glieder, etwa Schwefel oder Sauerstoff, ersetzt werden. Diese Sauerstoff- und Schwefelisologen sind viel licht- und wetterechter als das stickstoffhaltige Indanthren, wobei ihnen allerdings die mit dieser Veränderung Hand in Hand gehende Verschiebung des Farbtönes nach Gelb zugute gehalten werden muß. Ähnliches ist von den Anthrachinonacridonen im Vergleich mit den Anthrachinonthioxanthonen zu sagen.

Eine Menge von Problemen harrt hier noch ihrer Aufklärung. Der Farbstoffchemiker wird sie lösen, wenn er der Wegleitung *Bohns* treu bleibt, den regen Erfahrungsaustausch mit den Färbern und Druckern zu pflegen, und es versteht, sich auch in die Überlegungen und Ziele der Farbstoffverbraucher hineinzuleben, sich ihre Gedankengänge zu eignen zu machen. Er muß wissen, was der Colorist braucht, was er wünscht und was er kann, d. h. was er ihm beim Anbieten eines neuen Produktes bringt, aber auch, was er ihm damit zumutet.

Wenn er nicht wesensfremd werden will, muß er die Eigenschaften seiner Erzeugnisse auch in der Verwendung kennen, sollte er färben und drucken können, bei seiner Vertrautheit mit Konstitution und chemischen Eigenschaften der einzelnen Produkte in der Lage sein, Ratschläge zu er-

teilen und Aufschluß zu geben über Vorgänge, die dem hinsichtlich der Konstitution begreiflicherweise oft sehr unorientierten Verbraucher unerklärlich erscheinen.

Der Synthetiker weiß, daß und auch warum die Anthrachinonküpenfarbstoffe nach ihrer Färbeart in drei bzw. vier Klassen eingeteilt werden, in die Kalt-, Warm-, Heiß- und Heißspezialfärber. Es ist ihm klar, daß die niedermolekularen und die offenkettigen zu den weniger affinen, aus kaltem Bade färbenden Vertretern gehören, die erst dann brauchbare Färbungen ergeben, wenn man ihr Aufziehen auf die Faser durch Zugabe von Salz zum Färbebad unterstützt, daß andererseits die höhernmolekularen Produkte, vor allem bei geschlossenem kompaktem Aufbau, durchweg sehr faseraffin sind und meist nach dem alten, noch von *Bohn* vorgeschlagenen Verfahren aus heißer Küpe ausgefärbt werden können. Er wird dem Einfluß nachspüren, den die Konstitution außer bezüglich der Färbeweise auch auf andere Eigenschaften hat, und Klarheit bekommen z. B. über die weiter oben besprochenen Voraussetzungen für die Erzeugung von wasch- und beuchechten Küpenfarbstoffen.

Er wird bald auch erkennen, daß nicht der innere Aufbau des Farbstoffes allein entscheidend ist für die Qualität der Ausfärbungen oder der Drucke, daß auch die physikalische Beschaffenheit, die Form und Teilchengröße des auf der Faser fixierten Pigmentes von der größten Bedeutung für die Echtheitseigenschaften des colorierten Erzeugnisses sind.

Die Unterschiede in der Lichtechntheit z. B. ein- und desselben Produktes, je nachdem, ob es aus der Küpe gefärbt oder als Sol, d. h. Indigosol, auf die Faser gebracht wurde, sprechen in dieser Beziehung eine deutliche Sprache.

Es ist heute bekannt, daß die Lichtechntheit mit wachsender Teilchengröße zunimmt und daß diesbezügliche Effekte, die z. B. durch meist kochendes Seifen von Färbungen erzielt werden, auf solche physikalischen Vorgänge zurückzuführen sind.

Hierher, d. h. in das Gebiet der Einflußnahme auf die Eigenschaften, ja, sogar die Nuancen durch Veränderung der äußeren Form der Farbstoffe, gehören auch die erfolgreichen Bemühungen (v. Susich), die Finishbehandlung von Küpenfarbstoffen, die als Pigmentfarbstoffe Verwendung finden sollen, nuancentypgerecht zu leiten. Es gelang dies auf Grund des Nachweises, daß nicht nur die Teilchengröße, sondern auch die polymorphe Modifikation eine ausschlaggebende Rolle spielt. Wie kompliziert diese Verhältnisse sind, erhellt daraus, daß z. B. beim Indanthren (Indanthren Blau RS), wie die Röntgendiagramme (s. Abb. 1) zeigen, schon vier polymorphe Formen und für sie gültige Bildungs- und Darstellungsvorschriften ausgearbeitet werden konnten.

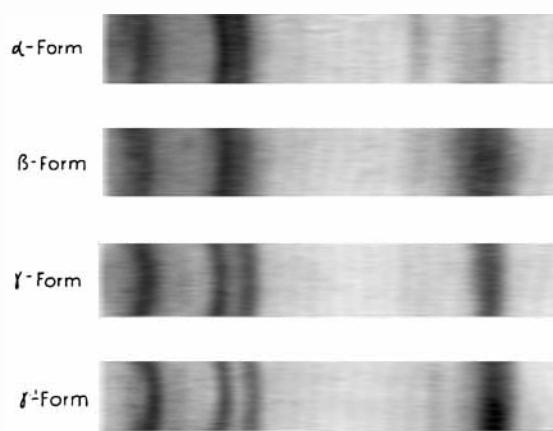


Abb. 1. Polymorphe Formen von Indanthrenblau RS.

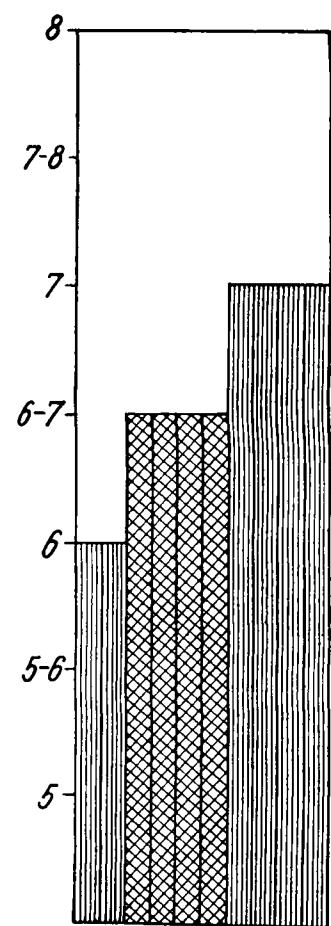
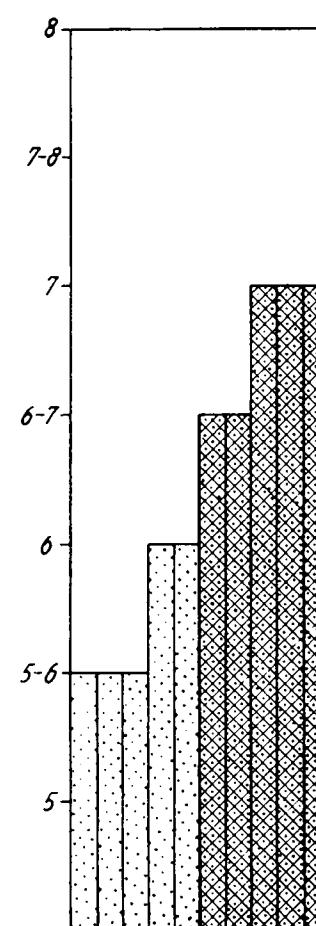
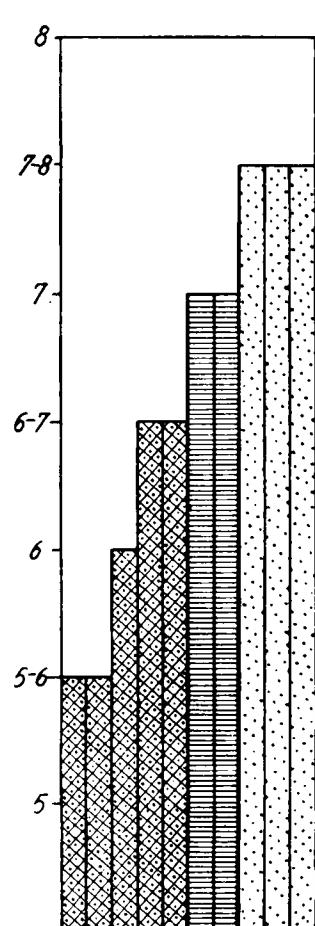
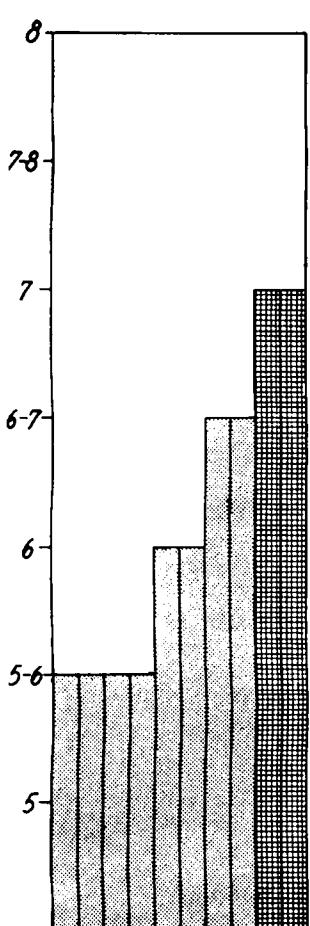
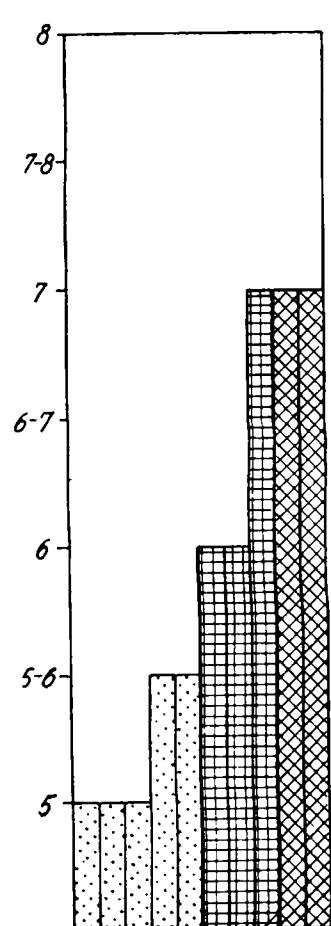
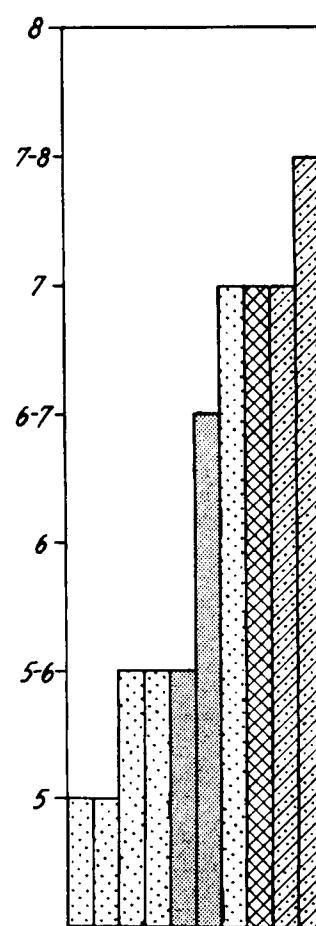
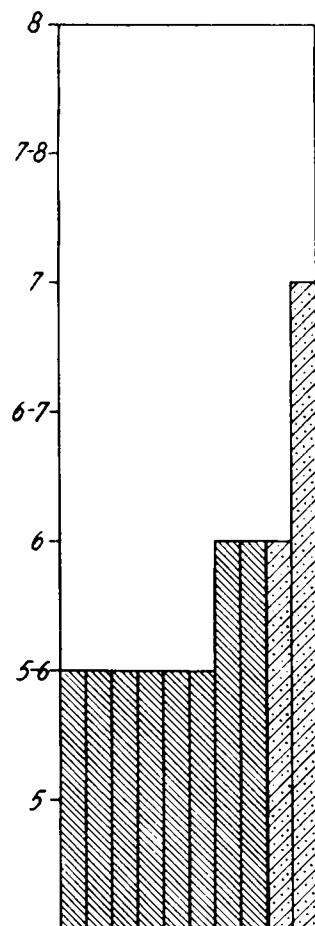
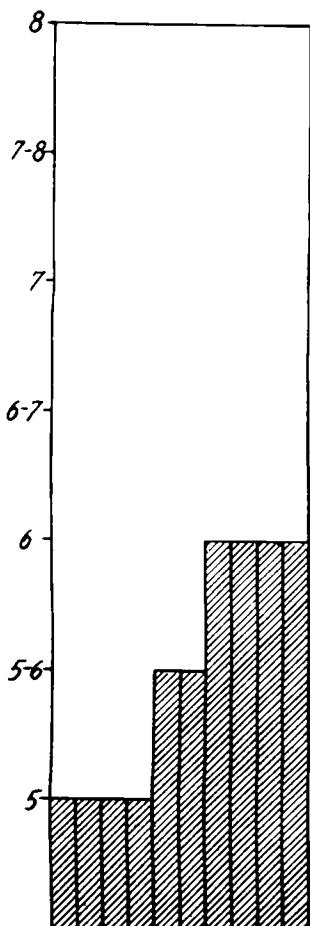
α -Form: Küpe bei hoher Temperatur oxydiert (umkristallisiert, sublimiert).

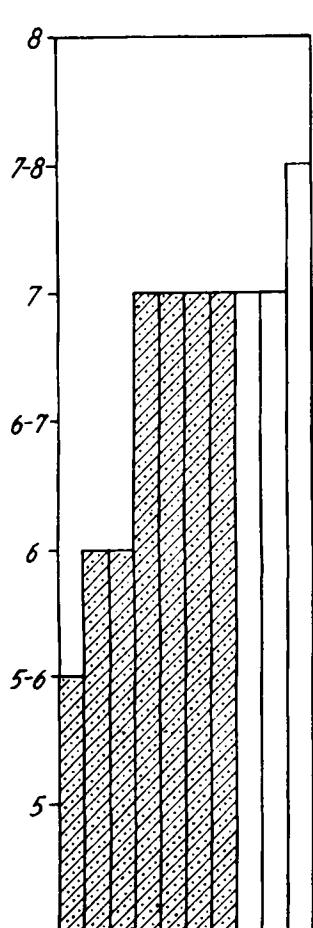
β -Form: Aus Schwefelsäurelösung in Wasser gefällt.

γ -Form: Küpe bei niedriger Temperatur oxydiert.

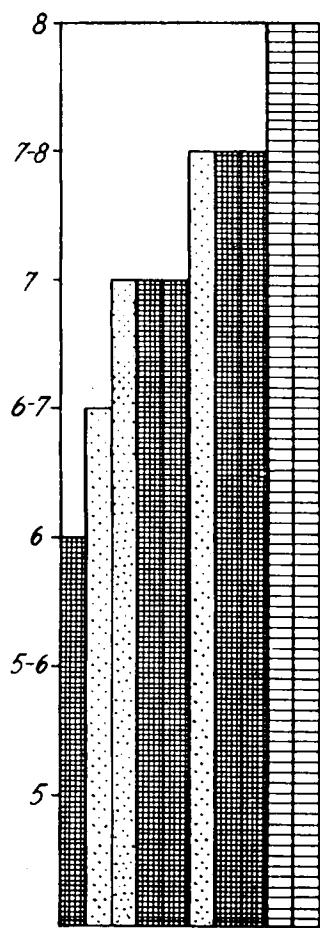
δ -Form: In Schwefelsäurelösung mit Wasser gefällt.

²⁾ J. Amer. chem. Soc. 58, 1325 [1936].

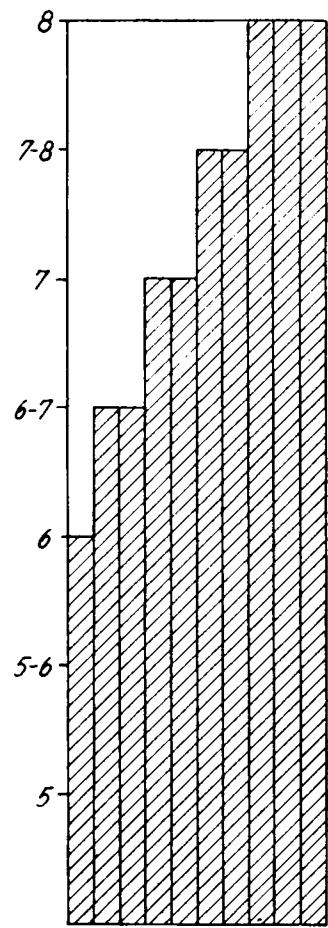




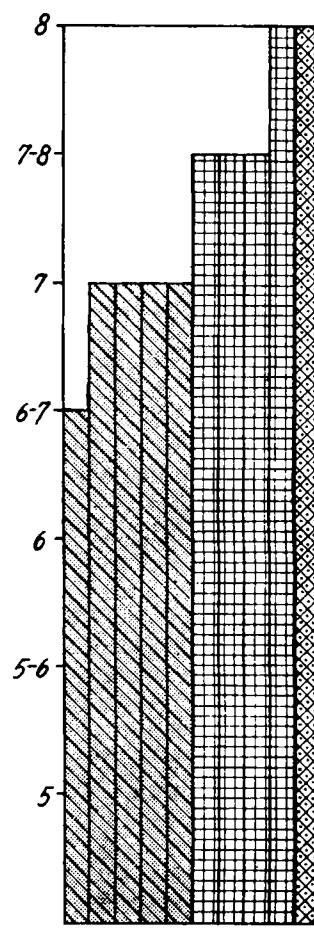
9 Dibenzanthrone



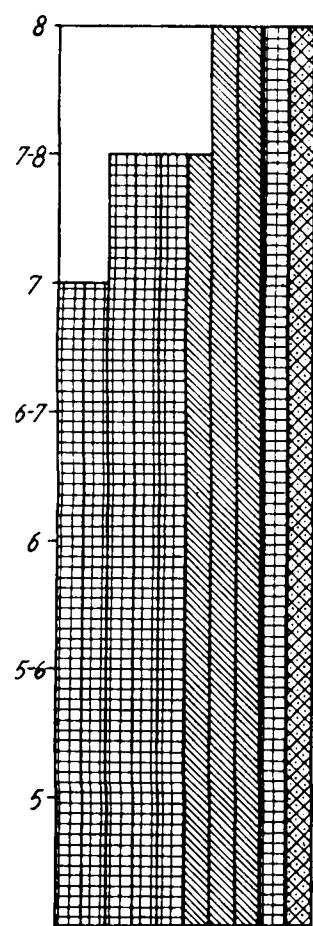
10 Anthrachinoncarbazole



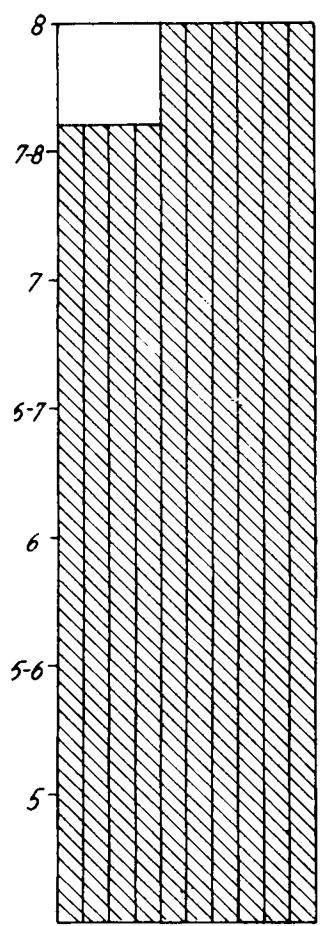
11 Benzanthronpyrazolanthrone
Azabenzanthronpyrazolanthrone



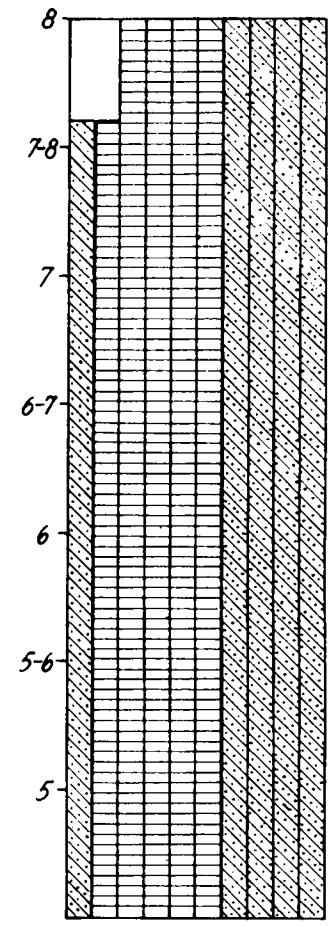
12 Anthanthrone



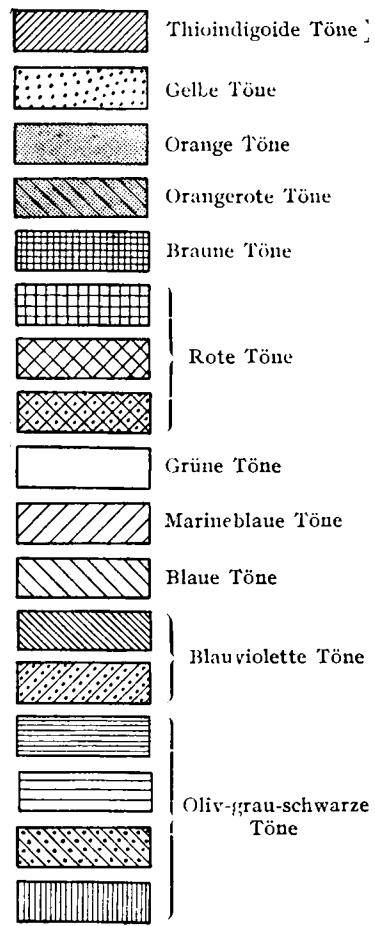
13 Acridone



14 Anthrachinonazine
(Indanthrene)



15 Benzanthronaminoanthrachinone
Azabenzanthronaminoanthrachinone



Zum Schluß sei noch über einen lehrreichen Versuch berichtet, einen allgemeinen Lichtechnitzeüberblick über das ganze Gebiet der Anthrachinonküpenfarbstoffe zu bekommen und festzustellen, ob und wie weit die Lichtechnitze — bekanntlich der am stärksten betonte und propagandistisch ausgewertete Vorzug der Indanthrenfarbstoffe — als charakteristische Eigentümlichkeit ihrer einzelnen Klassen und Gruppen bezeichnet werden kann.

Da es sich hier um eine kritische Selbstorientierung des Forschers, nicht des Kaufmannes, handelt, haben wir nicht etwa die Handelsmarken allein, die ja schon eine Eliteauswahl aus dem ganzen Versuchsmaterial darstellen und deshalb kein objektives Bild geben können, unseren Vergleichsbetrachtungen zugrunde gelegt, sondern haben in 15 Gruppen, bzw. Klassen, je 10 Produkte, zusammen also 150 Farbstoffe — alles Individuen, deren Lichtechnitze naturgemäß über dem Punkt $4\frac{1}{2}$ der Skala der Echtheitskommission liegen — Handelsprodukte und Laboratoriumspräparate gleichmäßig zusammengestellt, miteinander verglichen und nach ihren Lichtechnitzeväerten geordnet. Dadurch ist eine nach den Regeln der Wahrscheinlichkeitsrechnung als objektiv anzusprechende Darstellung entstanden (s. S. 280 u. 281), die der Wirklichkeit zweifellos weitgehend gerecht wird.

Diese Übersicht ist nicht etwa eine Gegenüberstellung von 150 bestimmten Einzelindividuen; sie soll ein Bild geben von der spektralen Mannigfaltigkeit innerhalb der einzelnen Küpenfarbstoffklassen und erkennen lassen, daß die Lichtechnitze, z. T. unabhängig von Nuance und chemischem Aufbau, ganz verschieden verteilt sind. Die angegebenen Farben kennzeichnen auch keine bestimmten Farbtöne; sie stellen Sammelbegriffe dar für die vielen unter den jeweiligen Farbenbezeichnungen rubrizierbaren Nuancen.

Die Gruppe des Thioindigos ist lediglich zum Vergleich mit herangezogen. Man sieht auf den ersten Blick,

dass die einzelnen Lichtechnitze nicht etwa ausschließlich als Funktionen der verschiedenen Klassen und Gruppen gelten können. Wenn sie auch maßgeblich von ihnen bedingt sind, so ist andererseits doch unverkennbar, daß ihre Werte in den einzelnen Gruppen je nach den Substituenten und Konfigurationsformen sehr stark streuen und ineinander übergreifen.

Die unbefriedigendste Lichtechnitze besitzen wohl die Isodibenzanthrone. Besser sind die Acylamine, bei denen sich neben mäßiger Lichtechnitze schon Ansätze von Spitzenechtheiten bis zu $7\frac{1}{2}$ zeigen. Für die folgenden Gruppen des Pyranthrone bis zu den Dibenzanthronen darf als charakteristisches Merkmal die steigende mittlere Lichtechnitze genannt werden, mit einigen Spitzenspunkten nur bei den allo-*ms*-naphtho- bzw. *ms*-Anthradianthrone und den Dibenzanthronen. Höchster, in überwiegendem Maße durchweg über 6 liegender Lichtechnitze begegnen wir bei den Anthrachinoncarbazolen, den Benzanthron- und Azabenzanthronpyrazolanthronen, bei den Anthranthrone- und den Acridonen. Lichtechnitzeklassen für sich sind endlich die Gruppen des Indanthrens und der Benzanthron- bzw. Azabenzanthronamino-anthrachinone, bei denen Lichtechnitze unter $7\frac{1}{2}$ schon zu den Ausnahmen gehören. Es darf in diesem Zusammenhang auf die besonders glückliche Fügung einer freundlichen Erfindervorsehung hingewiesen werden, welche die Gruppe des von René Bohn aufgefundenen Indanthrens, des Stammhüters der ganzen Anthrachinonküpenfarbstoffchemie, die lichtechteste und vor allem unter Einbeziehung der Klarheit der Nuancen bis jetzt praktisch unerreicht hat bleiben lassen.

Diese Gegenüberstellung gibt uns ein interessantes und einprägsames Bild von der Verteilung der Lichtechnitze auf dem behandelten Gebiet; sie zeigt, wo wir Lichtechnitze suchen müssen und — — finden können. [A. 4.]

VERSAMMLUNGSBERICHTE

Münchener Chemische Gesellschaft.

474. Sitzung, München, den 26. Januar 1939, in der Technischen Hochschule.

Vorsitzender: K. Clusius.

W. Hieber: „Neue Ergebnisse auf dem Gebiet der Metallcarbonyle.“

Vortr. berichtet über eine rationelle Darstellungs-methode von Metallcarbonylen, die unter Vermeidung der Nachteile früherer Verfahren auf der Einwirkung von Kohlenoxyd unmittelbar auf Verbindungen carbonylbildender Metalle bei höherem Druck (über 200 at) und höherer Temperatur (über 200°) beruht¹⁾. Bei den Metallen der Eisengruppe lassen sich besonders die Jodide und Sulfide leicht quantitativ in die reinen Carbonyle überführen. Die Anwesenheit eines S- oder J-bindenden Beimetalls ist hierbei häufig erforderlich; die Natur dieses Beimetalls spielt, wie an einigen Beispielen dargelegt wird, eine große Rolle für den Reaktionsverlauf. Zum Unterschied hiervon bilden sich die Hexacarbonyle von Molybdän oder Wolfram vor allem aus den Chloriden oder Bromiden dieser Metalle, d. h. der Mechanismus der Reaktion hängt auch wesentlich von der Natur des carbonylbildenden Metalls ab. (Nach Versuchen von H. Schulten, R. Marin, U. Teller.)

Die Methodik wird weiterhin auf die Platinmetalle ausgedehnt. Vortr. weist auf die beträchtlichen experimentellen Schwierigkeiten hin, die gerade hierbei angesichts der unerlässlichen Verwendung druck-, temperatur- und CO-beständigen, eisen- und nickelfreien Apparatematerials zu überwinden waren. Zunächst ergab sich die Existenz flüchtiger

CO-Verbindungen von Ruthenium²⁾ und Osmium, die als Pentacarbonyle dem $\text{Fe}(\text{CO})_5$ an die Seite zu stellen sind, jedoch außerordentlich leicht in die betreffenden Ennea- und Tetracarbonyle zerfallen. Auch Rhodium und Iridium scheinen nach den bisherigen Versuchen dem Kobalt analoge CO-Verbindungen zu geben. Beim Palladium und Platin dagegen schlugen alle Bemühungen zur Darstellung der reinen CO-Verbindungen fehl; diese existieren wahrscheinlich überhaupt nicht mehr. (H. Fischer, H. Schulten.)

Die auffallendste Lücke im System der Metallcarbonyle befindet sich in der 7. Gruppe beim Mangan. Ebensowenig wie beim Chrom, dessen CO-Verbindung $\text{Cr}(\text{CO})_6$ sich indessen bei der CO-Reaktion gewisser chrom-organischer Verbindungen in flüssigem System bildet³⁾, führen hier Hochdruckverfahren mit Metall oder dessen Verbindungen zum Ziel. Versuche mit Rheniummetall verliefen gleichfalls negativ, selbst bei Verwendung von aktivem Rhenium. Um so überraschender war der Erfolg von Hochdrucksynthesen mit Rhenium-halogeniden. Sie führen außerordentlich leicht, unanständig in Gegenwart von halogenbindenden Beimetallen, zur Bildung von Halogen carbonylen der Formel $\text{Re}(\text{CO})_5 \text{Hal}_2$. $\text{Hal} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{J}$. Die äußerst stabilen, sehr gut kristallisierten, flüchtigen Verbindungen besitzen strukturell eine Edelgasschale mit Radonkonfiguration. Selbst Spuren Rhenium lassen sich leicht nach dieser Methode als Halogenocarbonyl verflüchtigen, das Verfahren eignet sich daher auch für die Aufarbeitung rheniumhaltiger Rückstände⁴⁾. (H. Schulten.)

²⁾ Vgl. W. u. W. J. Manchot, Z. anorg. allg. Chem. 226, 385 [1936]; D. R. P. 652655 [1937], s. a. diese Ztschr. 47, 409 [1934]; W. Hieber u. H. Fischer, D. R. P. angem. [1939].

³⁾ W. Hieber u. E. Romberg, Z. anorg. allg. Chem. 221, 321 [1935] und die dort zitierte Literatur.

⁴⁾ Vorgetragen im Werk Leverkusen der I. G. Farbenindustrie A.-G. am 4. Februar 1938 und vor der Chem. Ges. Würzburg am 7. Februar 1938.

¹⁾ W. Hieber, H. Schulten u. R. Marin, Z. anorg. allg. Chem. 240, 261 [1939].