

Isoindolenine als Zwischenprodukte der Phthalocyanin-Synthese

Von Dr. FRITZ BAUMANN, Dr. BERTHOLD BIENERT, Dr. GEORG RÖSCH,
Dr. HEINRICH VOLLMANN und Dr. WALTHER WOLF*)

Farbenfabriken Bayer, A.G., Leverkusen

Es werden Verfahren zur Herstellung von metallfreien und metallhaltigen Isoindoleninen und deren Kondensationsprodukte beschrieben. Höhermolekulare Kupfer-, Nickel- oder Kobalt-Isoindolenine lassen sich leicht in die entsprechenden Phthalocyanine überführen. Die Farbstoffbildung vollzieht sich unter so milden Bedingungen, daß mit den Isoindoleninen die Erzeugung von Phthalocyaninen auf der Faser möglich ist, wobei man auch von den monomolekularen Verbindungen ausgehen kann. Als „Phthalogene“ (W.Z.) haben die Farbenfabriken Bayer, Leverkusen, solche Isoindolenine bereits im Handel.

A) Geschichtliches

B) Nomenklatur

C) Monomolekulare Iso-indolenine:

- I) Alkoxy-imino-isoindolenine,
- II) Mercapto-imino-isoindolenine
- III) Amino-imino-isoindolenine

D) Schwermetall-freie, höhermolekulare Alkoxy- und Aminoisoindolenine

E) Schwermetallkomplexe:

- I) Schwermetallkomplexe nichtkondensierter Isoindolenine
- II) Schwermetallkomplexe kondensierter Isoindolenine:

- a) Kupferkomplexe
- b) Kobaltkomplexe

F) Einwirkung von Oxydationsmitteln auf Phthalocyanine

G) Entwicklung von Phthalocyaninfarbstoffen auf der Faser

A) Geschichtliches

Nach der ersten Veröffentlichung über das Kupferphthalocyanin von H. de Diesbach¹⁾ gelang es Linstead²⁾, die Konstitution der Phthalocyanine aufzuklären. Von ihm stammt auch die Bezeichnung „Phthalocyanine“. Trotz zahlreicher Verfahren zu ihrer Herstellung, die im wesentlichen auf den Arbeiten der Imperial Chemical Industries Ltd. (I.C.I.) beruhen und die teils o-Arylendicarbonsäuren, teils o-Arylendinitrile als Ausgangsmaterialien verwenden, sind nur wenige Beobachtungen über das Auftreten von Zwischenprodukten beschrieben worden. So erwähnen Linstead und Mitarb. bei der Herstellung des Dinatrium-phthalocyanins in Amylalkohol vor der Abscheidung des Farbstoffes eine gelbbraune Lösungsfarbe. Auch bei der Einwirkung von metallischem Natrium auf Phthalodinitril in absolutem Äthylalkohol erhielten sie eine gelbe Lösung, die nach dem Entfernen des Alkohols ein nicht näher gekennzeichnetes Produkt gab, welches bei 200 °C Phthalocyanin lieferte³⁾.

Bei der Herstellung von Kupferphthalocyanin nach dem Harnstoff-Verfahren stellte M. Wyler⁴⁾ fest, daß die Reaktion mehrere Stufen durchläuft. Er konnte aus der Schmelze das Iminophthalimid (= Monoimino-phthalimid) isolieren. N. H. Haddock⁵⁾ hat dann später die Gewinnung dieser Substanz aus Phthalsäureanhydrid in einer Harnstoff-Schmelze in Gegenwart von Ammoniummolybdat beschrieben und sagt 1945 in seinem Artikel „Phthalocyanine Colouring Matters“⁶⁾, daß bisher beim Harnstoff-Verfahren als Zwischenprodukt nur das Imino-phthalimid isoliert werden konnte und es unbekannt sei, ob nach dessen Bildung weiterhin die Reaktion über Phthalodinitril oder eine Verbindung vom Typ des Diimino-phthalimids fortschreitet.

Es sei noch erwähnt, daß nach Linstead⁷⁾ die Bildung des mit dem Phthalocyanin sehr nahe verwandten Dilithium-tetrabenzo-triazaporphins über ein unbeständiges Dehydro-tetrabenzo-triazaporphin verläuft.

Über Abbauprodukte des Phthalocyanins liegen ebenfalls nur sehr wenige Veröffentlichungen vor. Linstead²⁾ erhielt als erstes faßbares Abbauprodukt Phthalimid. Andere Autoren⁸⁾ bemerkten bei der Einwirkung von Oxydationsmitteln violette bis rote Färbungen, ohne die zugrundeliegenden Verbindungen charakterisieren zu können.

Das Kupferphthalocyanin und sein hochchloriertes Derivat haben als „Monastral Fast Blue BS“ („Heliogenblau B“) bzw. „Monastral Fast Green GG“ („Heliogengrün G“) wegen ihres klaren Farbtons und ihrer hervorragenden Lichtechtheit in wenigen Jahren eine außerordentliche technische Bedeutung erlangt. Es fehlte daher nicht an Versuchen, diese Farbstoffe auch zum Färben von Textilien nutzbar zu machen. In fein verteilter Form werden sie im großen Maßstabe zum Einspinnen in Kunstfasern oder z. B. beim „Acramin-Verfahren“ zum Färben oder Bedrucken von Textilien angewandt. Darüber hinaus gelang es, durch Einführung verschiedener Substituenten eine Reihe von Phthalocyanin-Textilfarbstoffen zu finden, die aus wässrigen Lösungen auf native oder regenerierte Cellulose aufziehen: „Siriuslichttürkisblau GL“ und „Lurantinlichttürkisblau FBI“ (BASF, Kupferphthalocyaninsulfonsäuren), „Thionol Ultra Green B“, „Sulfogen Brillant Green J“ (I.C.I., Dupont; Kupferphthalocyanin-polydisulfide), „Aleian Blue 8 GS“ (I.C.I., quartäre Ammonium-Verbindung des Kupferphthalocyanins) und „Indanthrenbrillantblau 4 G“ (Farbenfabriken Bayer, abgewandeltes Kobaltphthalocyanin). Diese Textilfarbstoffe unterscheiden sich in ihrer Anwendungsform weitgehend voneinander, enthalten aber alle das fertige Phthalocyanin-Gerüst. Selbst dann, wenn durch eine Nachbehandlung die Farbstoffe in unlösliche Formen übergehen, bleiben Substituenten zurück, die eine Herabsetzung wesentlicher Eigenschaften z. B. der Lichtechtheit, der Naßeichtheiten oder der Chlorechtheit bewirken.

Das von uns entwickelte „Phthalogenverfahren“ ermöglicht es dagegen, Phthalocyanin-Farbstoffe ohne Schädigung ihrer hervorragenden Echtheiten in außergewöhnlicher Klarheit auf der Faser zu erzeugen.

Bei der Herstellung von Phthalocyaninen, z.B. der Co- oder Cu-Verbindungen, nach bekannten Verfahren, beobachteten wir gelbe bis gelbbraune oder rotbraune Produkte, die das Schwermetall

*) Namensnennung in alphabetischer Reihenfolge.

¹⁾ H. de Diesbach u. K. v. d. Weid, Helv. chim. Acta 10, 886 [1927].

²⁾ J. chem. Soc. [London] 1931, 1031. Vgl. auch E. W. Müller, Naturwissenschaften 37, 333 [1950].

³⁾ Vgl. J. chem. Soc. [London] 1931, 1026.

⁴⁾ Engl. P. 464 126 vom 12. 4. 1937 (I.C.I.).

⁵⁾ Engl. P. 520 415 vom 23. 4. 1940 (I.C.I.) Beispiel 11.

⁶⁾ Vgl. J. Soc. Dyers Colourists 61, 70 [1945].

⁷⁾ J. chem. Soc. [London] 1939, 1809.

⁸⁾ Vgl. Fiat-Ber. 1313, Bd. III, S. 343; A. E. Cahill, H. Taube, J. Amer. chem. Soc. 73, 2847 [1951].

in anderen Verhältnissen in der Molekel enthalten als die Phthalocyanine. Die meisten von ihnen werden durch Reduktionsmittel auffallend schnell — z.T. schon bei Raumtemperatur — in Phthalocyanine übergeführt. Wir fanden weiter, daß es neben diesen Metallkomplexen auch metallfreie Verbindungen gibt, welche die gleiche Eigenschaft zeigen. Ferner erhielten wir durch die Einwirkung bestimmter Oxydationsmittel auf Phthalocyanine ebenfalls gelblich bis orange gefärbte Produkte, welche sich zu Phthalocyanine reduzieren lassen. Die eingehendere Beschäftigung mit diesen interessanten Stoffen führte zu den ihnen zugrundeliegenden monomolekularen Formen, die als gemeinsames Bauelement ein Isoindolenin- oder Dihydro-isoindol-Gerüst haben. Der äußerst leichte Übergang der monomolekularen Produkte in höhermolekulare und ebenso die rückläufige Umwandlung der höhermolekularen in niedermolekulare brachte uns die Erkenntnis, daß es sich bei allen diesen „Phthalocyanin-Zwischenprodukten“ um eine Gruppe sehr nahe miteinander verwandter Verbindungen handelt, die unter sich und zu den Phthalocyanin-Farbstoffen sehr enge Beziehungen haben.

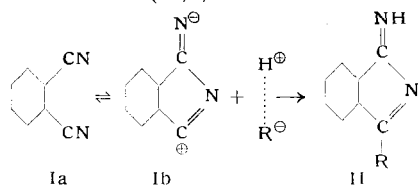
Um unserer Mitteilung eine möglichst übersichtliche Gliederung zu geben, behandeln wir zusammenhängende Gruppen ohne Rücksicht auf den zeitlichen Verlauf der Untersuchungen.

B) Nomenklatur

Die außerordentlich große Anzahl der möglichen Isoindolenine, insbesondere ihrer Schwermetallverbindungen, zwang uns, eine vereinfachte Nomenklatur zu verwenden. In Anlehnung an die Abkürzung *Pc* für Phthalocyanin wird Isoindolenin in dieser Veröffentlichung mit *Is* abgekürzt. Wir wollen ferner allgemein ein Metall-Isoindolenin als *Me Is*, eine Verbindung mit einem nichtkondensierten, monomolekularen Isoindolenin-Gerüst als *Me-mono-Is* und Verbindungen mit kondensierten höhermolekularen Isoindolenin-Gerüsten als *Me-poly-Is* bezeichnen. Ringgeschlossene Gebilde nennen wir *Me-cyclo-poly-Is*. Die Abkürzungen werden durch die im Text gebrachten Konstitutionsformeln genügend erläutert.

C) Monomolekulare Isoindolenine

Phthalodinitril reagiert nach unseren Beobachtungen auffallend leicht und rasch bereits bei niedrigen Temperaturen mit Alkoholen, Alkali-hydroxyden oder -sulfiden sowie mit Ammoniak und Ammoniak-Derivaten, wie prim. oder sek. Aminen usw. unter Bildung von 1-substituierten 3-Imino-isoindoleninen. Diese Reaktionen beginnen wahrscheinlich mit der Addition an eine der Nitril-Gruppen und führen dann durch intramolekulare Umlagerung zu den Endprodukten (II). Möglicherweise verläuft die Reaktion unter dem Einfluß stark polarisierender Mittel auch über eine *Is*-Grenzstruktur (Ib)⁹⁾ des Phthalodinitrils (Ia):

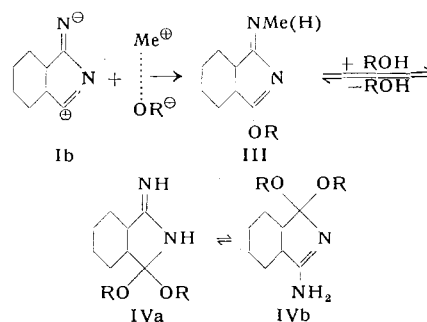


1. Alkoxy-imino-isoindolenine

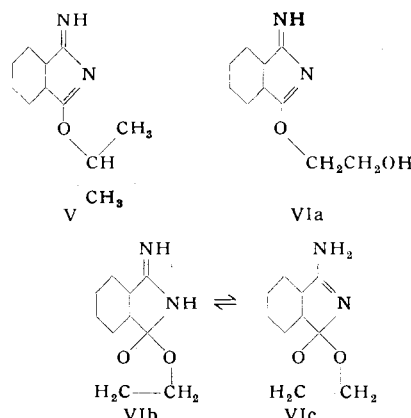
Alkoxy-Gruppen enthaltende *Is* entstehen leicht in exothermer Reaktion, wenn o-Arylendinitrile mit Alkoholen in Gegenwart von Alkoholen zusammengebracht werden. Bei der Besprechung dieser Verbindungsklasse wollen wir uns auf die aus Phthalodinitril erhaltenen, im Benzolkern unsubstituierten Produkte beschränken, da ihr chemisches Verhalten auch für Substitutionsprodukte charakteristisch ist.

Die Alkoxy-mono-*Is* fallen je nach der Natur des verwendeten Alkohols und Alkoholates entweder als 1-Alk-

oxy-3-imino-*Is* (III) oder als ketalartige 1,1'-Dialkoxy-3-imino-dihydroisoindole (IVa) an. Letztere können auch als tautomere 1-Amino-3,3-dialkoxy-*Is* (IVb) formuliert werden.



Die Alkoxy-mono-*Is* erhält man am besten mit den niederen, aliphatischen Alkoholen, namentlich Äthylalkohol, weil mit steigendem Molekulargewicht der Alkohole die Neigung zur Bildung höhermolekularer Kondensationsprodukte stark zunimmt. Beim Arbeiten mit Methyl- oder Äthylalkohol lagern sich zwei Mol, bei der Umsetzung mit Natriumisopropylat oder mit dem etwas träger reagierenden Natriumglykolat nur 1 Mol des Alkohols an das Phthalodinitril an:



Zur Umsetzung des Phthalodinitrils mit dem Alkoholat, z. B. Natriumäthylat, sind keine stöchiometrischen Mengen notwendig. Es ist aber zweckmäßig 1/2 bis 1 Mol Alkoholat bezogen auf 1 Mol des Dinitrils zu nehmen, um die Bildung höhermolekularer Verbindungen zurückzudrängen. Als Reaktionsmedium dient im allgemeinen der überschüssige Alkohol, selten zusätzlich noch ein anderes indifferentes Lösungsmittel. Als solches hat sich in manchen Fällen flüssiges Ammoniak bewährt, in welchem die Reaktion schon bei -33 °C mit sehr hoher Geschwindigkeit verläuft. Es muß wasserfrei gearbeitet werden, weil durch das sonst vorhandene Alkalihydroxyd Verseifung zu Monoimino-phthalimid eintreten kann.

Die Alkoxy-imino-(bzw. amino-)mono-*Is* sind farblose, gut kristallisierende Verbindungen mit bitterem Geschmack. Sie besitzen keinen scharfen Schmelzpunkt, sondern zersetzen sich bei etwa 130–160 °C unter Abspaltung von Alkohol und bilden gelbgrüne Schmelzen. Infolge ihres basischen Charakters sind sie bereits in 5proz. Essigsäure löslich. Beim längeren Stehen oder rascher beim Erwärmen der sauren Lösungen, insbes. in verd. Mineralsäuren, werden sie zunächst zum Monoimino-phthalimid und schließlich zum Phthalimid verseift. In konzentriert alkoholischer Lösung bilden sie mit Alkoholen lösliche, farblose Alkalisalze, die jedoch sehr leicht der Alkoholyse bzw. Hydrolyse unterliegen. Bei der Herstellung fallen sie Alkali-frei an.

⁹⁾ Die gleiche Formulierung für das Phthalodinitril findet sich schon bei N. H. Haddock, J. Soc. Dyers Colourists 61, 70 [1945].

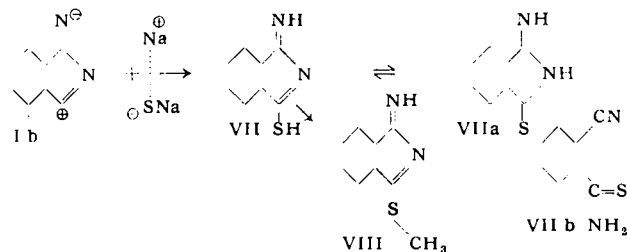
1-Amino-3,3'-diäthoxy-isindolenin (IV): 128 g Phthalodinitril unter Kühlung bei 25 °C in Lösung von 12,5 g Na in 1000 cm³ absol. Alkohol eintragen. 90 min nachrühren, auf 0 °C abkühlen, absaugen, mit eiskaltem 50proz. Alkohol und Eiswasser waschen, trocknen im Vakuum. Ausbeute 180 g = 82 % d.Th. Farblose Kristalle, Zers. bei 130 °C.

Die wichtigste Eigenschaft der Alkoxy-Is ist ihr außerordentliches Reaktionsvermögen gegenüber Ammoniak und allen seinen Abkömmlingen, die noch ein austauschbares H-Atom am Stickstoff enthalten. Als Sonderfall dieser Reaktionsfähigkeit gegenüber Aminen ist die große Neigung der Alkoxy-mono-Is zu betrachten, unter Abspaltung von Alkohol mit sich selbst zu reagieren und höhermolekulare Kondensationsprodukte zu bilden (vgl. Abschnitt D).

Daß bei diesen Verbindungen Isoindol-Derivate und keine o-Cyanbenzimidinoäther oder o-Phthalyl-diiminoäther vorliegen, schließen wir aus folgendem: 1.) Die Alkoholat-Addition ist spezifisch für 1,2-Dinitrile, 2.) Bei der Verseifung entsteht stets zuerst Monoimino-phthalimid, nicht aber o-Cyanbenzamid. 3.) Die Dialkoxy-Verbindungen bilden alkalilösliche Monoacetyl-Verbindungen, die noch beide Alkoxy-Gruppen enthalten.

II. Mercapto-imino-isindolenine

Ebenso leicht wie mit Alkoholaten reagiert Phthalodinitril auch mit wasserfreiem Natriumsulfid in Methanol unter Selbsterwärmung. Das aus der gelben Lösung durch Ansäuern mit Eisessig in einer Ausbeute von über 85 % d.Th. ausfallende, schwach ockerfarbige Produkt erwies sich als Mercapto-imino-Is VII (bzw. Imino-thio-phthalimid VIIa). Es ist in reiner Form in Pyridin und verd. Natronlauge mit gelber Farbe löslich und schmilzt bei



220–225 °C unter Zersetzung. Erhitzt man es in siedendem Nitrobenzol, so entsteht unter Abspaltung von H₂S metallfreies Pc. Noch leichter bildet sich der Farbstoff aus Methylmercapto-imino-Is. (VIII), einer in farblosen Nadeln kristallisierenden Verbindung (Fp 102–103 °C), die aus VII in wäbrigem Methanol mit Dimethylsulfat und Alkali erhalten werden kann. Sowohl VII wie VIII geben beim Erwärmen mit Ammonitrat in Methanol oder Pyridin Amino-imino-Is-nitrat (XIX).

Nach unseren Befunden ist das von J. C. Porter, R. Robinson und M. Wyler¹⁰⁾ sowie von H. D. K. Drew und D. B. Kelly¹¹⁾ als o-Cyanthiobenzamid (VIIb) beschriebene Produkt mit VII identisch. Die tief rote Farbe der Pyridin-Lösung, welche die erstgenannten Autoren diesem Produkt zuschreiben, rührt von einer Verunreinigung mit Di-thio-β-isindigo her.

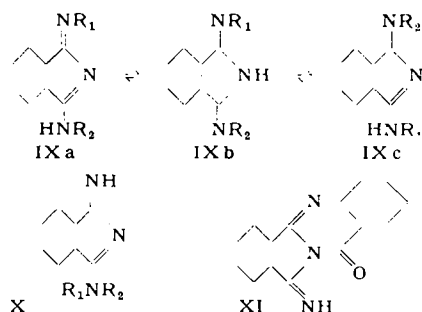
III. Amino-imino-isindolenine

Die Amino-imino-isindolenine (Amino-imino-Is) und -dihydroisindole sind technisch wichtige Ausgangsstoffe zur Erzeugung von Pc-Farbstoffen auf Textilien. Sie sind tautomer mit den Diimino-phthalimiden (IXa–c). Die tautomeren Formen lassen sich in Derivaten festlegen:

¹⁰⁾ J. chem. Soc. [London] 1941, 621.

¹¹⁾ J. chem. Soc. [London] 1941, 634, (625, 630, 637).

z. B. durch Anlagerung eines sek.amins an Phthalodinitril (X) oder durch Umsetzung von Phthalodinitril mit Anthranilsäureester, wobei als Endprodukt eine Verbindung der Formel XI (Fp 216–217 °C) entsteht.



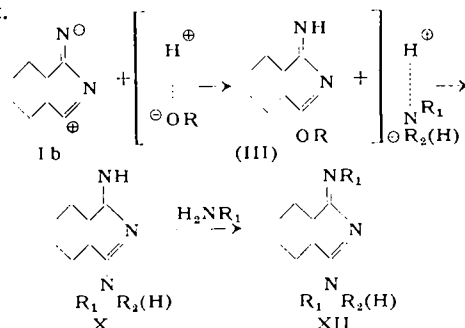
Obwohl N. H. Haddock⁸⁾ die Bildung des Diimino-phthalimids als Zwischenprodukt bei der Pc-Synthese vermutet hat, wurde uns bis zur Veröffentlichung unserer Patente keine Arbeit bekannt, welche die Herstellung dieser Verbindung beschrieben hat. Es mag wohl an den physikalischen und chemischen Eigenschaften, der leichten Löslichkeit und Hydrolyseempfindlichkeit, liegen, daß die Amino-imino-Is bzw. -dihydro-isindole nicht früher beobachtet wurden. Umso überraschender ist die große Anzahl von technisch brauchbaren Herstellungsverfahren.

Während die Alkoxy-imino-mono-Is nur aus den o-Arylendinitrilen erhalten werden können, lassen sich die Amino-imino-mono-Is auch aus o-Arylendicarbonsäuren, -anhydriden, -imiden usw. gewinnen.

Das theoretisch einfachste Verfahren ist die direkte Anlagerung von Ammoniak oder dessen noch reaktionsfähigen Derivaten an o-Arylendinitrile. Wenn auch H. D. K. Drew und D. B. Kelly¹²⁾ beim Einleiten von Ammoniak in siedende alkoholische oder benzolische Lösungen von Phthalodinitril keine Umsetzung beobachteten, und im DRP. 658018 (I.G.-Farbenindustrie) die Bildung von metallfreiem Pc unter ähnlichen Bedingungen beschrieben wurde, so läßt sich doch aus Phthalodinitril mit flüssigem Ammoniak das 1-Amino-3-imino-Is in praktisch quantitativer Ausbeute erhalten.

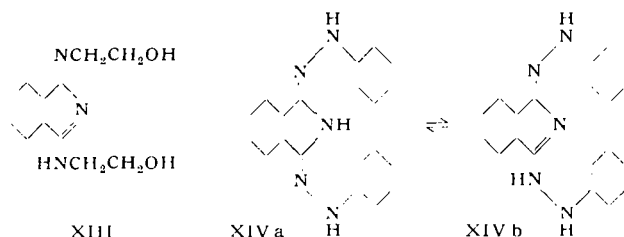
1-Amino-3-imino-isindolenin (XX). 128 g Phthalodinitril mit 250 cm³ flüssigem NH₃ im 500 cm³ Stahlautoklaven 5 h bei 140–150 °C (90–110 atü) rühren, NH₃ kalt abblasen. Ausbeute roh 142–143 g = 98 % d.Th., graue Kristallmasse Zers. bei 180–182 °C.

Diese „Ammonolyse“ vollzieht sich bereits bei Temperaturen zwischen 20–120 °C und bei gewöhnlichem Druck, wenn Katalysatoren wie Alkoholate, Alkali-hydroxyde oder Schwermetallsalze in Gegenwart von Alkoholen zugegen sind, wobei in den meisten Fällen ohne Zweifel Alkoxy-imino-Is als Zwischenprodukte auftreten. Beim Arbeiten mit prim. Aminen oder gewissen Hydrazinen wird hierbei häufig auch die in der 3-Stellung stehende Imino-Gruppe durch den Rest des Amins oder Hydrazins ersetzt.



¹²⁾ J. chem. Soc. [London] 1941, 631.

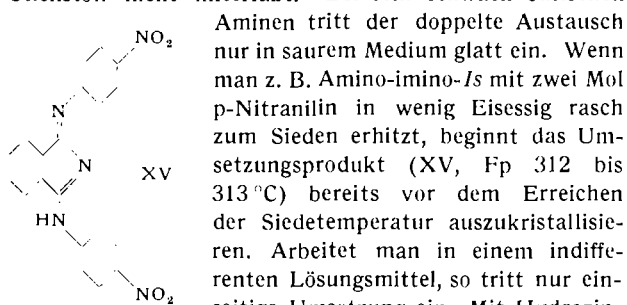
Hierher gehört z. B. die Bildung des 1-Oxäthylamino-3-oxäthylimino-Is (XIII) und des intensiv gelben Phthalimid-bis-phenylhydrazons (XIVa oder b).



Auch „saure Ammonolysen“ können eintreten: In geschmolzenem Harnstoff oder in flüssigem Ammoniak werden Ammonsalze glatt an o-Arylendinitrile angelagert.

Wie schon betont, setzen sich die Alkoxy-Is mit Ammoniak, prim. oder sek. Aminen und deren Salzen besonders leicht um. Dies gilt nicht nur für die Alkoxy-imino-mono-Is (III \rightarrow X), sondern auch für die Alkoxy-imino-poly-Is, wie wir im Abschnitt D zeigen werden. Auch bereits eingetretene, gegebenenfalls sogar substituierte Amino-Gruppen lassen sich wieder gegen stärkere, bzw. weniger flüchtige oder überschüssige Amine, vor allem solche austauschen, die schwerer lösliche Reaktionsprodukte bilden.

Bei dieser „Amin-Austauschreaktion“ wird der Is-Stickstoff nicht miterfaßt. Bei sehr schwach basischen Aminen tritt der doppelte Austausch nur in saurem Medium glatt ein. Wenn man z. B. Amino-imino-Is mit zwei Mol p-Nitranilin in wenig Eisessig rasch zum Sieden erhitzt, beginnt das Umsetzungsprodukt (XV, Fp 312 bis 313 °C) bereits vor dem Erreichen der Siedetemperatur auszukristallisieren. Arbeitet man in einem indifferenten Lösungsmittel, so tritt nur einseitige Umsetzung ein. Mit Hydrazinhydrat setzt sich Amino-imino-Is in anderer Weise um. Es entsteht in rasch verlaufender Reaktion 1,4-Diaminophthalazin (Fp 256 °C).



Als schnelle Laboratoriumsmethode zur Herstellung von Amino-imino-Is sei die Umsetzung von o-Arylendinitrilen mit Natriumamid in Formamid genannt.

80 g grobkörniges NaNH_2 bei 25–40 °C in 500 cm³ Formamid lösen, 128 g Phthalodinitril eintragen, 6–8 h auf 60–70 °C erwärmen. 1 h bei 0–5 °C rühren, absaugen, waschen mit wenig kaltem Formamid und mit Aceton, trocknen. Ausbeute 120 g = 83 % d.Th. Farblose Kristalle, Zers. bei 190–195 °C.

Beim Erwärmen von Phthalodinitril mit einer genügend großen Menge eines Kupfersalzes in Formamid oder einer Mischung von Formamid und Harnstoff erhält man orange-farbige bis dunkelbraune oder grünstichig gelbe, kupferhaltige, größtenteils kristallisierte Körper, aus denen sich mit Metall-entziehenden Mitteln Amino-imino-Is mit ausgezeichneten Ausbeuten gewinnen läßt. Kupfer-Verbindungen dieser Art sind z.T. bereits in der Literatur erwähnt¹³⁾. Man erhält sie auch nach neu aufgefundenen Verfahren, z. B. wenn man auf o-Arylendinitrile in Gegenwart von Ammoniak einwertige Kupfersalze in geeigneten Lösungsmitteln, wie Chinolin, einwirken läßt, oder aus Phthalsäureanhydrid in einer Harnstoff-Schmelze mit Kupfer(I)-chlorid und Ammoniummolybdat als Katalysator, also unter ähnlichen Bedingungen wie das Cu-Pc.

Je nach der Herstellungsart fallen diese Kupfer-Komplexe in Farbe und Form verschieden an, haben aber alle

die gemeinsame Eigenschaft, daß sie beim Behandeln mit kalter, hochkonzentrierter Salpetersäure in das farblose Nitrat (XIX) des 1-Amino-3-imino-Is übergehen, das infolge seiner Schwerlöslichkeit in Wasser leicht abgetrennt werden kann.

Wegen der Unlöslichkeit dieser Kupfer-Komplexe ist es kaum möglich, sie in analysenreiner Form zu erhalten. Den Komplex XVI erhält man in guter Reinheit, wenn man Phthalodinitril mit Formamid-Kupfer (CH_3ONCu^I) in Formamid erhitzt und durch Zugabe von Harnstoff die Abscheidung von metallischem Kupfer verhindert:

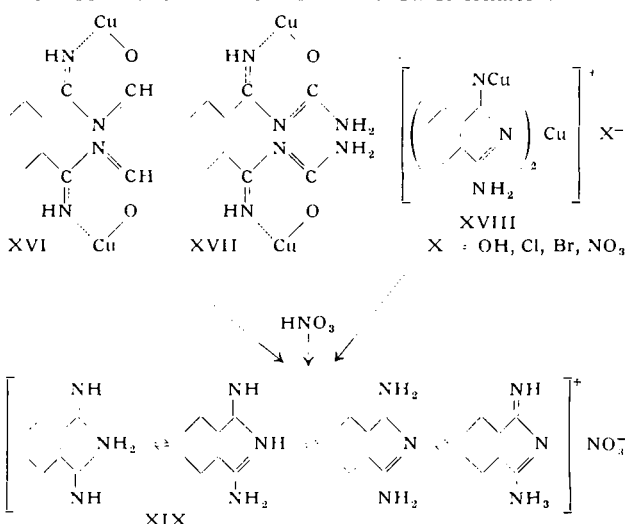
Phthalodi(formyl-amidin-Kupfer) (XVI).

100 g Kupferacetat, 450 cm³ Formamid und 130 g Harnstoff auf 150–160 °C erwärmen, bis Lösung fast farblos. 32 g Phthalodinitril eintragen, in 25 min von 150 auf 180 °C erwärmen. Bei 90 °C absaugen, mit Methanol waschen, trocknen. Ausbeute 80,5 g = 93 % d.Th.

1-Amino-3-imino-isoindolenin-nitrat (XIX).

80,5 g Phthalodi(formyl-amidin-Kupfer) (XVI) unter Kühlung bei etwa 0 °C in 280 cm³ 80proz. HNO_3 langsam einrühren. Nach 20 min vom Kupferniträt (88–89 g) absaugen. Filtrat in 1 kg Eis einrühren und Fällung nach 15 min absaugen, waschen mit Eiswasser und trocknen. Ausbeute 36 g = 73 % d.Th. Farbloses, kristallines Pulver, Zers. bei 293–294 °C.

Eine entsprechend gebaute Verbindung XVII läßt sich bei vorsichtigem Arbeiten in geschmolzenem Harnstoff bei 140–150 °C aus Phthalodinitril und Cu^ICl erhalten.



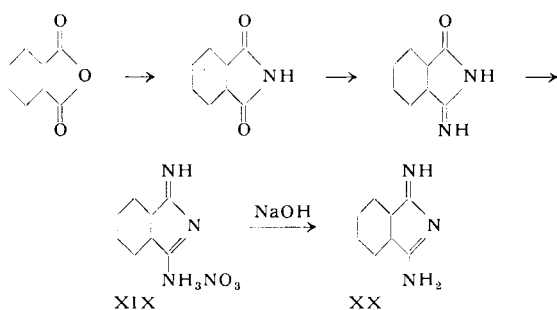
Die Komplexe XVI und XVII lagern sich bei längerem Erhitzen im Reaktionsgemisch oder durch Einwirkung von Säuren in Is-Derivate (XVIII) um. In Formamid als Lösungsmittel ist für die Umlagerung der Zutritt von Luft-Sauerstoff vorteilhaft.

Aus Phthalsäureanhydrid mit 2 Mol Kupfer-Salzen werden in der Harnstoff-Schmelze nur Komplexe der Formel XVIII (X = Cl oder Br) erhalten.

Die Harnstoff-Schmelze mit Ammoniumnitrat. Beim Verschmelzen von Phthalsäureanhydrid mit Harnstoff ohne Katalysator entsteht über verschiedene Zwischenstufen nur Phthalimid; in Anwesenheit geringer Mengen Ammoniummolybdat wurde als Endstufe von Haddock^{5, 6)} Monoimino-phthalimid erhalten. Erhitzt man in Abwesenheit von Metallen eine solche Schmelze noch längere Zeit auf höhere Temperaturen, so färbt sie sich allmählich etwas olivstichig gelbbraun. Aus den teils wasserlöslichen, teils wasserunlöslichen Reaktionsprodukten konnten wir ebenfalls kein reines Pc-Zwischenprodukt isolieren, doch deutet eine Blaufärbung, welche bei Zusatz von Hydrosulfit zu einer alkalischen Suspension der wasserunlöslichen Anteile (evtl. in Gegenwart von Pyridin und Methanol) auftritt, auf das Vorliegen polykondensierter Imino-iso-

¹³⁾ Fiat Final Report 1313 Vol. III, S. 344, 342, 345.

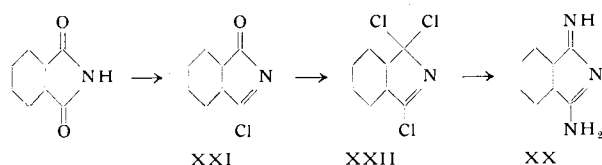
indolenine hin. Setzt man hingegen der Harnstoff-Schmelze Ammoniumnitrat zu, so entsteht in glatter Reaktion das beständige Nitrat des 1-Amino-3-imino-*Is*, welches sich aus der Schmelze schon bei Reaktionstemperatur abscheidet und dadurch stabilisiert wird:



Dieses Nitrat ist in allen Lösungsmitteln, auch Wasser, so schwer löslich, daß es aus der Harnstoff-Schmelze leicht abgetrennt werden kann. Um die Schmelze besser rührbar zu halten und lästiges Schäumen zu vermeiden, wird der Schmelze ein Lösungsmittel, z. B. *o*-Dichlorbenzol oder Nitrobenzol zugesetzt.

148 g Phthalsäureanhydrid und 1 g Ammoniummolybdat bei 110–120 °C in Mischung von 300 g Harnstoff, 160 g NH_4NO_3 und 100 cm^3 Nitrobenzol einrühren. In 3–4 h auf 165–170 °C heizen und diese Temperatur 15 h halten. 2 h bei 180–190 °C rühren. Bei 60 °C mit 250 cm^3 Methanol verdünnen, absaugen, mit Methanol waschen, trocknen. Ausbeute 198 g Amino-imino-*Is*-Nitrat = 95 % d.Th.

Das Harnstoff-Ammonnitrat-Verfahren wurde von uns in vielen Fällen benutzt, um auch substituierte Phthalsäuren in die Diiminoimide überzuführen. Es versagt, wenn sehr stark negative Substituenten, wie die Nitro-Gruppe oder einige Halogen-Atome vorhanden sind. In diesen Fällen sind die Amino-imino-*Is* besser aus den Dicarbonsäure-imiden über die 1,3,3-Trichlor-*Is* (XXII) zugänglich. Letztere entstehen aus den Phthalimiden über Chlor-isoindolenone (XXI) beim Erhitzen mit Phosphor-pentachlorid und lassen sich mit Ammoniak oder anderen Basen glatt zu den Amino-imino-*Is* umsetzen.



1,3,3,4,5,6,7-Heptachlor-isoindolenin (vgl. 1,3,3-Trichlor-*Is* XXII)

Mischung aus 305 g PCl_5 und 500 g OPCl_3 unter Kühlung mit Chlor sättigen und Chlor Überschuß durch trockenen Luftstrom entfernen. 95 g Tetrachlor-phthalimid eintragen und bei 110 bis 115 °C unter Rückfluß erwärmen. In entstandene Lösung noch 2mal 95 g Tetrachlor-phthalimid nachgeben und noch 2 h weiter erhitzen. Reaktionsgemisch i.V. fraktioniert destillieren. Ausbeute 358 g = 94 % d.Th. $\text{Kp}_{6\text{ mm}}$ 208 °C, aus Benzol farblose Rhomben, Fp 167–168 °C.

1-Amino-3-imino-4,5,6,7-tetrachlor-isoindolenin

Lösung von 100 g Heptachlor-isoindolenin in 2 l Benzol unter Kühlung bei 20–30 °C mit NH_3 sättigen, den anfangs gelben, später farblosen Niederschlag absaugen, Benzol entfernen und NH_4Cl mit Wasser auswaschen. Ausbeute 75 g = 95 % d.Th., Zers. bei 295–300 °C.

Halogen-haltige Imino-*Is* entstehen auch bei der Einwirkung von Halogenwasserstoff auf *o*-Arylendinitrile in Gegenwart von Alkohol (Pinner-Reaktion¹⁴⁾) oder Eisessig¹⁵⁾. Mit Ammoniak gehen sie ebenfalls in die Amino-imino-*Is* über.

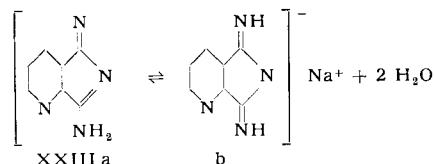
¹⁴⁾ G. Glock, Ber. dtsch. chem. Ges. 21, 2663 [1888].

¹⁵⁾ Franz, P. 1070912 (J. R. Geigy 1954).

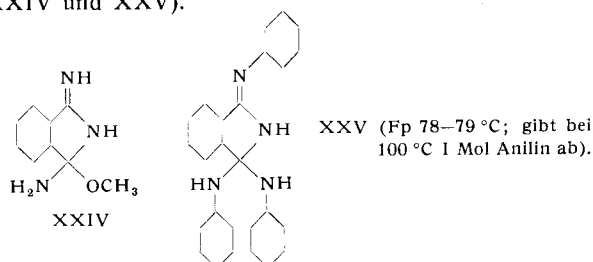
Die einfachen Amino-imino-*Is* sind farblose bis schwach gelbe, zum Niesen reizende und stark bitter schmeckende Stoffe. Die im Aryl-Rest unsubstituierten Produkte sind gut kristallisiert und zersetzen sich beim Erhitzen auf Temperaturen über 100 °C unter Bildung grünblauer Schmelzen. Im trockenen Zustande sind sie haltbar. Sie sind in Alkoholen, Formamid, Wasser und Pyridin löslich, in Äther, Aceton, Chloroform oder Benzol schwer- bis unlöslich. Die Löslichkeit in Wasser steigt mit der Temperatur sehr rasch an, so daß sich das 1-Amino-3-imino-*Is*, abgesehen von der eintretenden Verseifung, bei 60 °C bereits in 2 Teilen Wasser löst. Beim Erkalten der wäßrigen Lösung kristallisiert es als Hydrat in glänzenden, farblosen Nadeln, aus welchen sich das Wasser durch vorsichtiges Trocknen wieder entfernen läßt. (Zers. bei 193 bis 194 °C; Nitrat: Zers. bei 293–295 °C; korrigiert 302 °C).

Die Amino-imino-*Is* sind starke Basen, deren Nitrate, Sulfite, Perchlorate, Phosphate und Carbonate ebenso wie die Salze der organischen Dicarbonsäuren oder höhermolekularen Carbon- oder Sulfonsäuren in Wasser schwer bis unlöslich sind. Die Ausfällung als Nitrat kann zur Gehaltsbestimmung der Basen dienen. Die 1-Amino-3-imino-*Is*-Salze haben die merkwürdige Eigenschaft mit 1 oder 2 Mol der Base Komplexsalze zu bilden, z. B. $(\text{C}_8\text{H}_7\text{N}_3)_2 \cdot \text{HNO}_3$.

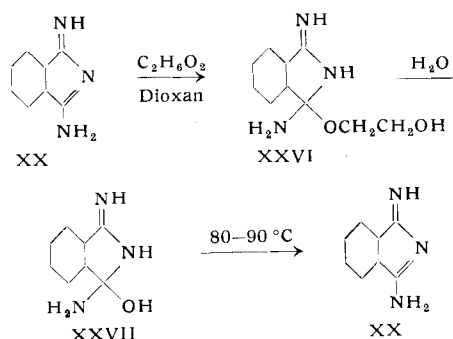
Aus ihren Salzen werden die Basen durch die berechnete Menge Ätzalkali oder Alkalialkoholat in Freiheit gesetzt. Ähnlich wie die Alkoxy-imino-mono-*Is* geben sie leicht hydrolysierbare Alkali-Verbindungen, die in einigen Fällen kristallisiert erhalten werden können (z. B. XXIIIa oder b).



Außer Hydraten bilden die Amino-imino-*Is* auch Additions-Verbindungen mit Alkoholen oder Aminen (XXIV und XXV).



Die Alkoxy-Gruppe kann durch die Hydroxyl-Gruppe verdrängt werden. Besonders schön kann man dies bei dem Glykol-Addukt (XXVI) zeigen, wenn es in wenig Wasser gelöst wird:



Gegenüber verseifenden Mitteln, besonders verdünnten Säuren, sind die 1-Amino-3-imino-Is ähnlich unbeständig wie die Alkoxy-imino-mono-Is. Oberhalb 20 °C wirkt bereits Wasser allein hydrolysierend. Die Geschwindigkeit der Hydrolyse steigt mit der Temperatur sehr rasch an (vgl. Bild 1): Über das Monoimino-phthalimid entsteht als Endprodukt (substituiertes) Phthalimid.

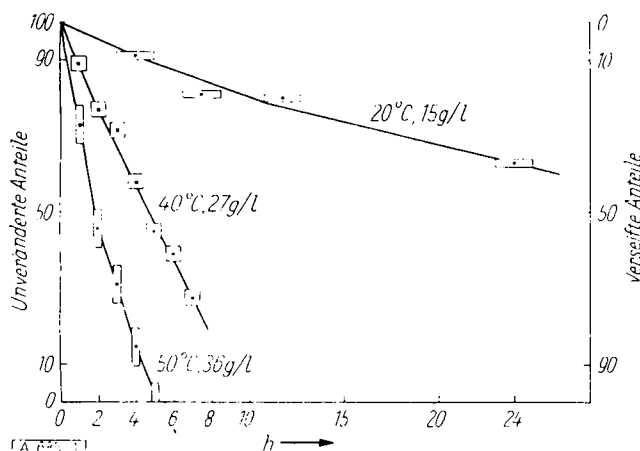


Bild 1
Hydrolyse von Amino-imino-Isoindolenin in wäßriger Lösung

Die Amino-imino-Is geben für prim. und sek. Amine charakteristische Reaktionen: sie bilden z. B. Urethane, Schiffsche Basen und Diazo-amino-Verbindungen.

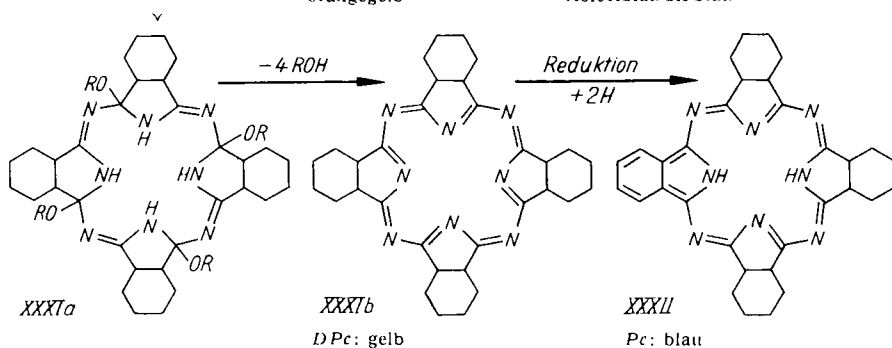
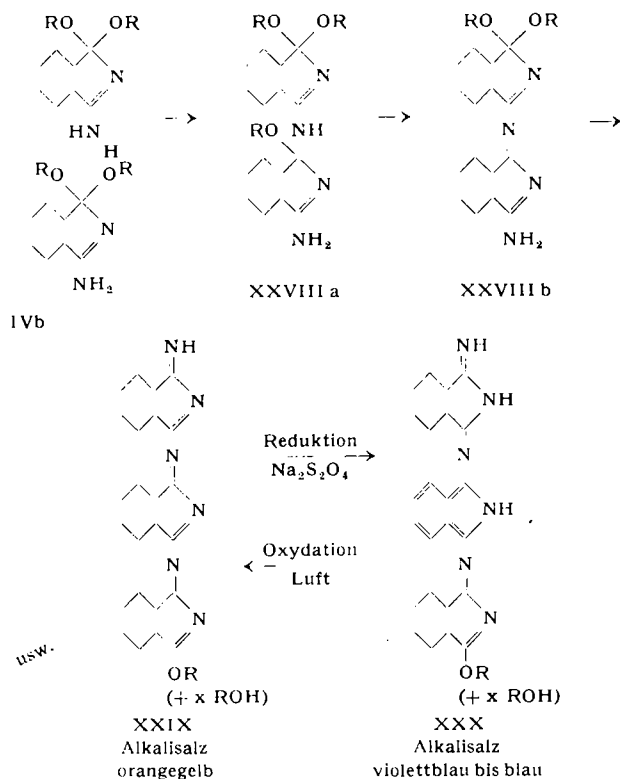
Rote, in Lösung gelb fluoreszierende und in kristalliner Form grünlich metallglänzende, basische Farbstoffe entstehen aus Alkoxy- oder Amino-imino-Is mit sek. Aminen, wie Piperidin oder Morpholin, Aceton und einer Säure. (Näheres über Bildungsweise, Herstellung und Abbau soll später mitgeteilt werden.)

Für die Amino- und Alkoxy-imino-Is sind die intensiv gelben Phenylhydrazin-Derivate¹⁶⁾ charakteristisch. Die alkalisch-methanolische Lösung des Bisphenylhydrazons XIV schlägt an der Luft rasch in ein intensives klares Blau um. Der dabei entstehende Farbstoff kann auch durch Oxydation in saurem Medium hergestellt werden. Ob es sich um einen (Mono- oder Bis-)Azofarbstoff, um ein Isoindol- oder ein Phthalazin-Derivat handelt, bedarf noch der experimentellen Klärung.

D) Schwermetallfreie, höhermolekulare Alkoxy- und Amino-imino-Isoindolenine

Höhermolekulare Is entstehen aus den bisher beschriebenen monomolekularen Verbindungen durch Abspaltung von Alkohol oder Ammoniak bzw. Aminen. Die Kondensation erfolgt häufig unter ähnlichen Bedingungen wie die Anlagerung von Alkohol oder Aminen an o-Arylen-dinitrile. Nach unseren Beobachtungen entstehen Poly-Is, die 2-6 Is-Reste in der Molekel ketten- oder ringförmig gebunden enthalten (s. Formeln XXVIII, XXIX, XXX und XXXI).

¹⁶⁾ Monophenylhydrazone von Phthalimiden: s. Franz, P. 952516 (I.C.I. 1947).



Ein entspr. Formelschema gilt auch für die Kondensation der Amino-Verbindungen ($-\text{NH}_2$ für $-\text{OR}$ oder $-\text{NH}$ für $2-\text{OR}$), deren tautomere Form an Chinondimin erinnert. In dieser Beziehung erscheint die Aufkondensation als Parallele zur Indamin-Bildung.

Die Alkoxy- und Amino-poly-Is können je nach der Anzahl der in der Molekel zusätzlich enthaltenen Alkoxy- bzw. Hydroxyl-Gruppen sowohl Abkömmlinge des Isoindolenins (z. B. XXVIIIb) als auch Dihydro-isoindol-Derivate (z. B. XXXIa) sein. Eine genaue Angabe, wo die Alkoxy- oder Hydroxyl-Gruppen stehen, ist nicht möglich. Die große Zahl der Alkoxy-poly-Is mit mannigfaltigen physikalischen Eigenschaften ergibt sich aus der allgemeinen Formel:

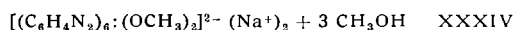
$$[(\text{C}_8\text{H}_6\text{N}_2)_y \cdot \text{ROH}] \cdot x \text{ ROH} \quad \text{XXXIII: } y = 2-6; \quad x = 0-y$$

Polyalkoxy-imino-Is bilden sich durch Erwärmen der entspr. Alkoxy-mono-Is für sich oder in Lösungsmitteln, in manchen Fällen auch schon durch längeres Stehen bei Raumtemperatur. Beim Erhitzen in siedendem Chlorbenzol oder kurzem Aufkochen in o-Dichlorbenzol entsteht neben leicht löslichen Alkoxy-poly-Is (s. u.) im Gemisch mit etwas Pc in mäßiger Ausbeute eine schwer lösliche, in gelben Nadeln oder Prismen kristallisierende Verbindung, der wir auf Grund der Elementaranalyse und ihrer Eigenschaften die Konstitution eines Dehydro-phthalocyanins (DPc = XXXIb) zuschreiben.

Das in allen Lösungsmitteln sehr schwer lösliche *DPC* geht durch Reduktionsmittel, z. B. mit Hydrochinon in siedendem o-Dichlorbenzol, rasch in *Pc* (XXXII) über. Während letzteres gegenüber Mineralsäuren sehr widerstandsfähig ist, wird das *DPC* durch alkoholische Salzsäure oder Ameisensäure oder durch längeres Verrühren in Pyridin-Methanol mit Natriummethylat wieder in leichter lösliche Poly-*Is* verwandelt, welche die für alle diese Systeme charakteristische „Küpenreaktion“ (s. u.) geben. Bei stärkerer Einwirkung entstehen, wie bei jeder Verseifung von Poly-*Is*, schließlich Phthalimid, bzw. Phthalate.

Die Alkoxy-poly-*Is* bilden sich auch unmittelbar aus den o-Arylendinitrilen mit Alkoholaten in exothermer Reaktion. Bei dieser allgemein anwendbaren Methode erhält man immer Gemische verschieden hochmolekularer Produkte (XXXIII, XXXIa u. a. m.). Für das Verhältnis derselben untereinander sind die angewandte Menge des Alkoholates, die Temperatur und das verwendete Lösungsmittel(-gemisch) maßgebend. Während bei der Umsetzung eines o-Dinitrils mit einem Mol Natriummethylat die Bildung des Alkoxy-mono-*Is* bei weitem überwiegt, treten mit geringeren Alkoholat-Mengen und bei gleichzeitiger Verdünnung des Alkohols mit indifferenten Lösungsmitteln die Alkoxy-poly-*Is* als Hauptprodukte auf. Letztere sind an der gelben bis tief orangeroten Lösungsfarbe ihrer Alkalisalze erkennbar. Die primär entstehenden Mono-*Is* können sich trotzdem vorübergehend abscheiden. Als indifferente Lösungsmittel bewährten sich Benzol, Pyridin, Dimethylformamid, Dioxan u. ä.

Aus 1 Mol eines o-Arylendinitrils erhält man mit $\frac{1}{2}$ Mol Natriummethylat in Benzol-Methanol bei 20–40 °C noch überwiegend Di- bis Tri-*Is* (Formel XXXIII, $y = 2-3$), mit $\frac{1}{4}$ bis $\frac{1}{6}$ Mol Natriummethylat hauptsächlich Tetra- bis Hexa-*Is* ($y = 4-6$). Je nach der vorherrschenden Temperatur ist die Reaktion, wie man an der Intensität der Gelbfärbung der Lösung beobachten kann, in wenigen Minuten oder mehreren Stunden beendet. Die entstehenden Natrium-Verbindungen sind in dem Lösungsmittelgemisch leicht löslich. Nach dem Abdunsten des Methanols lassen sie sich durch Verdünnen mit Ligroin abscheiden, z. B. ein Produkt der Bruttoformel XXXIV.



Leitet man in die orangegelbe Lösung der Natriumsalze längere Zeit Kohlendioxyd ein, so wird die Lösung fast entfärbt. Nach dem Absaugen des Natrium-haltigen, wasserlöslichen Niederschlages können die in Lösung gebliebenen Metall-freien Alkoxy-poly-*Is* durch Einengen im Vakuum und Ausfällen mit Leichtbenzin oder Cyclohexan fraktioniert gefällt werden. Eine andere Möglichkeit, zu Metall-freien Produkten zu gelangen, besteht darin, daß man zu der ursprünglichen, gelben Lösung eine dem angewandten Alkoholat äquivalente Menge Säure, z. B. Eisessig, tropft. Überschüssige Säure kann hierbei einen Abbau der Kette oder eine Aufspaltung vorhandener Ringe bewirken. Die schwerer löslichen Alkoxy-imino-di-bis-tri-*Is* scheiden sich dann in Form farbloser Nadeln oder Prismen ab, die höhermolekularen Verbindungen bleiben in Lösung und konnten noch nicht kristallisiert erhalten werden. Ihre Zusammensetzung ergibt sich aber eindeutig aus der Elementaranalyse und der Molekulargewichtsbestimmung nach *Barger-Rast* in Benzol oder Aceton. Es wurden Mol-Gewichte bis $840 \pm 10\%$ gefunden.

Die Alkoxy-poly-*Is* sind farblose bis schwach gelbe oder orangegelbe Substanzen, die sich am Licht oder beim Erhitzen allmählich unter Grün- bis Blaufärbung zersetzen. Die Alkalisalze der niederen Glieder sind gelb, die der

höheren intensiv orangegelb bis orangerot gefärbt. Beim Verdünnen einer konzentriert alkoholischen Lösung der Alkali-Verbindungen mit Alkohol oder wenig Wasser wird das Alkali unter Aufhellung der Lösung teilweise abgegeben. Beim Verdünnen mit viel Wasser fallen die höhermolekularen Alkoxy-*Is* amorph aus, während die niedermolekularen weitgehend gelöst bleiben. Mit steigendem Mol-Gewicht nimmt die Löslichkeit der Metall-freien Verbindungen in Alkoholen und verdünnter Essigsäure ab, in Chloroform, Benzol, Pyridin oder Dimethylformamid besonders dann zu, wenn es sich um Produkte handelt, die mehrere Molekeln Alkohol in ketalartiger Bindung enthalten. In Leichtbenzin oder Cyclohexan sind sie alle schwer löslich.

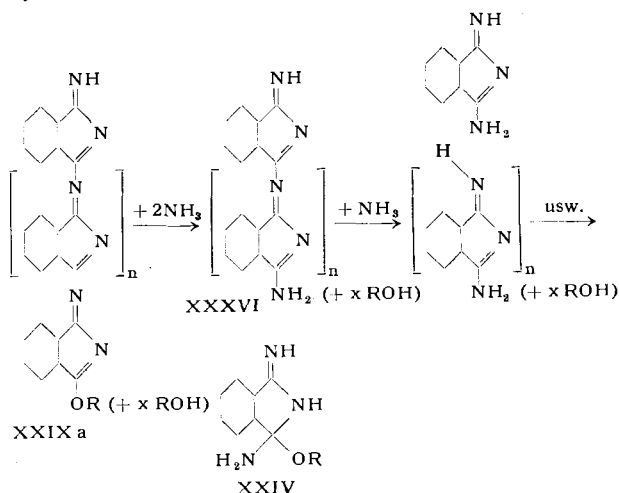
Methoxy-poly-isoindolenin (vgl. XXIX und XXXI).

64 g Phthalodinitril unter Kühlung bei 20 °C in eine mit 320 cm³ Benzol verd. Lösung von 2,9 g Natrium in 64 cm³ Methanol eintragen und 20 h rühren. Nach vorübergehender Abscheidung des 1-Amino-3,3-dimethoxy-mono-*Is* tief orangegelbe Lösung. 5–6 h CO₂ einleiten, bis Lösung hellgelb. Niederschlag (enthält etwa 4 g Amino-imino-dimethoxy-tri-*Is*) absaugen. Benzol-Filtrat im Vakuum auf 150 cm³ einengen, mit 650 cm³ Leichtbenzin verrühren. Fällung absaugen, mit Leichtbenzin waschen, im Vakuum über Aktivkohle trocknen. Ausbeute 64–65 g, etwa 88 % d.Th. Nach Lösen in 130 cm³ Benzol, filtrieren mit Aktivkohle und verdünnen mit 650 cm³ Cyclohexan, fallen etwa 39 g eines Gemisches von 67 % Amino-dimethoxy- und 33 % -trimethoxytetra-*Is* (Mol.-Gew. 586) aus. Höhermolekulare bleiben im Benzol-Cyclohexan-Gemisch. Die Benzol-Leichtbenzin-Mutterlaugen enthalten 1–2 g der Oxo-Verbindung XL.

Das monomolekulare Amino-imino-*Is* verhält sich beim Erwärmen etwas anders als die Alkoxy-imino-mono-*Is*. Erhitzt man es nämlich längere Zeit für sich oder in einem höhersiedenden Lösungsmittel, so bilden sich Substanzgemische, deren Zusammensetzung polymeren Arylendinitrilen, z. B. (C₆H₄(CN)₂)_x (XXXV) entspricht. Aus 1-Amino-3-imino-*Is* entsteht neben niedriger schmelzenden Produkten eine gut kristallisierte Verbindung vom Fp 305–306 °C.

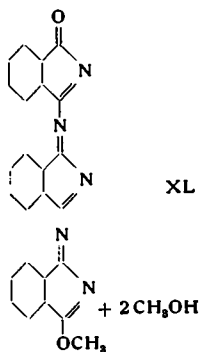
Anders, nämlich im Sinne der Poly-*Is*-Bildung, verläuft die Abspaltung von Ammoniak, wenn man in Gegenwart von tert. Basen oder/und Metall-Verbindungen erhitzt. Durch kurzes Kochen von 1-Amino-3-imino-*Is* in Pyridin entstehen schwach gelbe Substanzen, deren tiefer gelb gefärbte Natrium-Verbindungen eine ähnliche blaue Küpenfärbung zeigen, wie die besprochenen Alkoxy-poly-*Is*. Die Neigung der Amino-imino-mono-*Is*, entsprechende Poly-*Is* oder *Pc* zu bilden, tritt noch deutlicher hervor, wenn sie mit Alkoholaten oder mit Schwermetall-Salzen erwärmt werden (vgl. Abschnitt E).

Im Abschnitt C III haben wir gezeigt, daß sich die Alkoxy-mono-*Is* mit Ammoniak oder Aminen sehr leicht zu



den Amino-imino-mono-*Is* umsetzen lassen. Auch die Alkoxy-poly-*Is* reagieren in diesem Sinne. Die Reaktion bleibt jedoch nicht beim Ersatz der endständigen Alkoxy-Gruppe stehen, sondern es tritt ein Abbau der Molekel ein, der bei genügend großem Überschuß der Base bis zur monomolekularen Amino-Verbindung führt. Als Zwischenprodukte des Abbaus konnten wir Amino-tri- und Amino-di-*Is* isolieren. Als Endprodukt erhält man 1-Amino-3-imino-*Is*, das oft $\frac{1}{2}$ Mol Alkohol enthält.

In geringem Umfange spielt sich diese „Aminaus-tauschreaktion“ auch bei der Herstellung der Alkoxy-poly-*Is* aus o-Arylendinitrilen und Alkoholen ab, so daß, ausgehend von Phthalodinitril, als Nebenprodukte bei dieser Reaktion ein Amino-imino-tri-*Is* [(C₈H₄N₂)₃·NH₃] + 2 CH₃OH (XXXVIII) und ein Amino-imino-tetra-*Is* [(C₈H₄N₂)₄·NH₃] + 3 CH₃OH (XXXIX) isoliert und aus Pyridin in farblosen bis schwach gelben, schwer-löslichen Nadeln kristallisiert erhalten werden können. Im Zusammenhang damit steht die Bildung eines Trimethoxy-oxo-tri-*Is*. (C₂₇H₂₃N₅O₄, Formel



XL), welches durch Verseifung einer endständigen Amino-bzw. Imino-Gruppe entstanden ist, wodurch das Ammoniak für die Verbindungen XXXVIII und XXXIX geliefert wurde. Es kristallisiert aus Aceton in schwach gelben, flachen Prismen.

Die Poly-*Is* lassen sich untereinander durch ihr charakteristisches Verhalten gegenüber Reduktionsmitteln unterscheiden.

Die „Küpenreaktion“ führt man am besten so durch, daß man das betreffende Poly-*Is* in Methanol oder besser in einem Gemisch von Methanol und Pyridin mit einigen Tropfen konz. Natronlauge und festem Natriumhydrosulfit versetzt und dann mit Wasser verdünnt. Die sich bildenden Hydro-Derivate bzw. deren Natrium-Verbindungen (vgl. S. 138, XXIX → XXX) bezeichnen wir in Anlehnung an den Sprachgebrauch bei Küpenfarbstoffen als „Leukoverbindungen“.

Die verschiedenen Gruppen der Poly-*Is* zeigen bei der „Küpenreaktion“ folgendes Verhalten:

1.) Die Alkoxy-imino-poly-*Is* geben verhältnismäßig Hydrolyse-beständige, tief violett- bis grünstichig blaue Leukoverbindungen, von denen die der hochmolekularen *Is* nur in Gegenwart von Pyridin leicht löslich sind. Die Leukoverbindungen werden durch den Luft-Sauerstoff wieder zu den gelben Alkalisalzen zurückoxydiert. Während die Leukoform aus den Alkoxy-imino-di-*Is* langsam oder erst beim Anwärmen gebildet wird, kann man beim Verküpen der Alkoxy-tetra-bis-hexa-*Is* neben der rasch entstehenden Leukoform die gleichzeitige Abscheidung von *Pc* feststellen. Da sich beim Erwärmen der Pyridin-haltigen Küpe der Alkoxy-di-*Is* allmählich etwas *Pc* abscheidet, ist anzunehmen, daß auch in wäßriger Lösung eine Aufkondensation erfolgt.

2.) Die Amino-imino-poly-*Is* sind dadurch charakterisiert, daß sie nur kurze Zeit in der blauen Leukoform beständig sind. Die „Küpenlösung“ verblaßt infolge Hydrolyse bald, und zwar besonders schnell, wenn man ohne Natronlauge verküpt.

3.) Die Oxo-Verbindung XL löst sich in Pyridin-Methanol-Natronlauge mit gelber Farbe und gibt eine tief blaue Leukoverbindung, die größtenteils in schönen, an *Pc* erinnernden Nadeln auskristallisiert. Löst man die Oxo-Verbindung dagegen nur in Pyridin oder Aceton und gießt

diese Lösung in wässrige Hydrosulfit-Lösung, so erhält man zuerst eine tief braunrote Lösung, welche sich rasch violett und schließlich blau färbt.

Von besonderem Interesse ist die saure Reduktion der Alkoxy-tetra-bis-hexa-*Is*. Rührt man eine Eisessig-Lösung derselben in eine wäßrige Hydrosulfit-Lösung ein, so scheidet sich augenblicklich *Pc* ab. Dasselbe ist der Fall, wenn man der Eisessig-Lösung einige Tropfen Natriumbisulfit-Lösung oder etwas Hydrochinon zufügt. Das ausgefallene *Pc* entspricht wegen der gleichzeitig rasch eintretenden hydrolytischen Aufspaltung nur einem Teil des zugehörigen *Is*. Es beweist aber, daß auch Metall-freie Poly-*Is* ein Ringsystem enthalten können, wie die in den Abschnitten E und F behandelten Schwermetallkomplexe.

Die Metall-freien Amino-imino-poly-*Is* geben bei der sauren Reduktion in wäßriger Lösung kaum *Pc*, weil sie zu rasch hydrolytisch abgebaut werden.

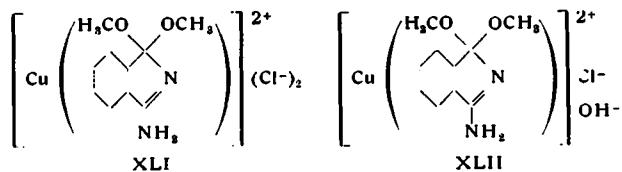
E) Schwermetallkomplexe

Alle Mono- und Poly-*Is* bilden Schwermetall-Verbindungen. In den Metall-mono-*Is* liegen meist Komplexe mit Nebenvalenzbindungen, in den Metall-poly-*Is* solche mit Chelat-artiger Bindung des Metalls vor. Wir beschränken uns auf die Verbindungen des Kupfers, Nickels und Kobalts, die nicht nur in den verschiedenen Wertigkeitsstufen der Metalle auftreten, sondern sich auch in einigen physikalischen und chemischen Eigenschaften voneinander unterscheiden.

I. Schwermetallkomplexe nichtkondensierter Isoindolenine

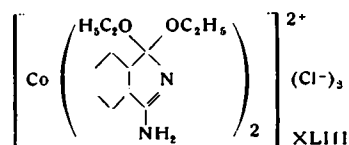
Mit Schwermetallsalzen, z. B. Metall^{II}-halogeniden, entstehen aus dem Mono-*Is* — „einbasische“, „zweibasische“ bis „vierbasische“ Metall-mono-*Is* der allgemeinen Formel (Me^I(*Is*)₁₋₄)A₂. Sie enthalten wie die entsprechenden Kupfer-tetramminkomplexe (Cu(NH₃)₄)A₂, die Base in koordinativer Bindung und zersetzen sich leicht mit Wasser oder verdünnten Säuren.

3,3'-Diäthoxy-1-amino-*Is* (IVb ⇌ IVa) und entwässertes Kupferchlorid lösen sich in Aceton mit olivstichig bräunlich gelber Farbe. Durch Verdünnen der Lösung mit Methanol, Abfiltrieren der ersten Ausfällung und Einengen des Filtrates im Vakuum erhält man unter gleichzeitigem Ersatz der Äthoxy- durch Methoxy-Gruppen einen in Nadeln kristallisierenden „einbasischen“ Komplex, dessen Analyse auf ein Gemisch der Verbindungen XLI und XLII schließen läßt.



Dieses Gemisch ist in Aceton leicht, in Benzol schwer mit gelber Farbe löslich und wird durch Wasser und verdünnte Säuren sehr rasch zersetzt.

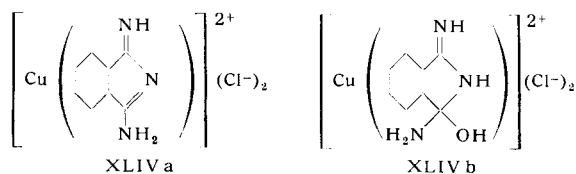
Ein „zweibasischer“, in derben Platten oder rhombischen Spießen kristallisierender, schön türkisblau gefärbter Kobalt-Komplex (XLIII) entsteht beim Verrühren des 3,3'-



Diäthoxy-1-amino-*Is* mit wasserfreiem Kobaltchlorid in Benzol. Er löst sich in Benzol schwer, in Aceton

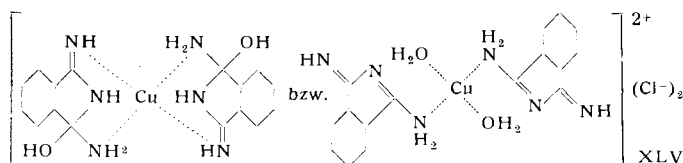
leicht mit türkisblauer Farbe. Durch viel Alkohol oder geringe Mengen Wasser wird er ebenfalls schnell zerstört.

Gleichartig gebaute „ein- und zweibasische“ Kupfer-Komplexe entstehen aus 1-Amino-3-imino-*Is*, z. B. aus 1 Mol Kupferchlorid und 1 Mol 1-Amino-3-imino-*Is* die grünlich-gelbe Verbindung (XLIVa), die aus Methanol in derben, spitzen Kristallen ausfällt. In Gegenwart von Wasser bildet sie teilweise die Hydratform (XLIVb).



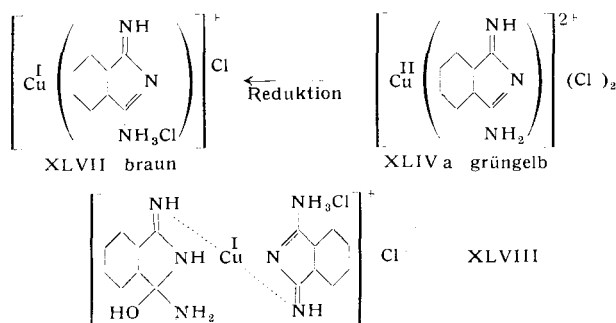
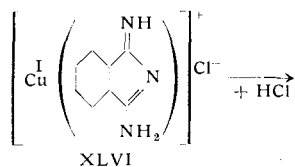
Während es nicht gelingt, an XLIV in methylalkoholischer Suspension Chlorwasserstoff anzulagern, können beide Chlor-Atome durch Verrühren mit 2–3 Mol Natriummethylat oder methylalkoholischer Natronlauge entfernt werden. Dabei bilden sich dunkelgrüne bis olivbraune, unregelmäßig kristalline bis amorphe Produkte, die sich in ihren physikalischen Eigenschaften und gegenüber Reduktionsmitteln nur wenig von dem Dichlorid unterscheiden.

Mit 2 Mol 1-Amino-3-imino-*Is* verbindet sich das Kupferchlorid zu dem blaugrauen, in großen quader- bis würfelförmigen Kristallen anfallenden Kupfer(II)-di-(1-Amino-3-imino-mono-*Is*)-dichlorid (XLV), das auch aus XLIV erhalten werden kann. Mit der Aufnahme des 2. Mols 1-Amino-3-imino-*Is* ist die Aufnahmefähigkeit des Kupferchlorids in Methanol erschöpft.



Ebenso leicht wie das Kupfer(II)-chlorid reagiert das zweckmäßig in Pyridin gelöste Kupfer(I)-chlorid mit 1-Amino-3-imino-*Is*, wobei sich das braune Kupfer(I)-mono-(1-Amino-3-imino-mono-*Is*)-monochlorid (XLVI) bildet.

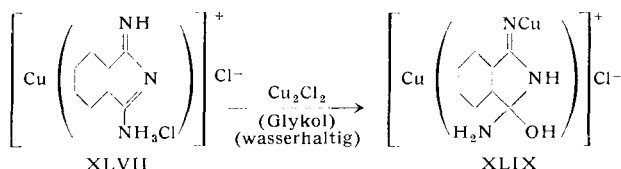
Interessant ist, daß bei der Reduktion von XLIVa mit Hydrochinon in o-Dichlorbenzol bei etwa 110–120 °C ein gut kristallisierter, gleichfalls brauner Kupfer(I)-Komplex (XLVII) entsteht, welcher noch beide Chlor-Atome enthält:



Bei der in derselben Weise ausgeführten Reduktion der „zweibasischen“ Verbindung XLV wurde die dunkelbraune Kupfer(I)-Verbindung XLVIII erhalten

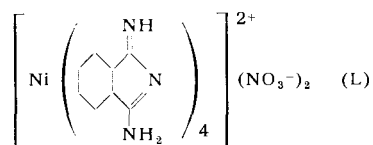
Es gelang nicht, an XLVI noch ein weiteres Mol 1-Amino-3-imino-*Is* anzulagern. Bei längerem Verrühren mit methylalkoholischer Salzsäure nimmt XLVI noch ein Mol Chlorwasserstoff auf (XLVII).

Die Formel XVIII (s. S. 136) der besonders Kupfer-reichen Kupfer(I)-Komplexe, welche bei der Zersetzung mit konz. Salpetersäure in 1-Amino-3-imino-*Is*-nitrat übergehen, findet eine Stütze in der Tatsache, daß beim Erwärmen von XLVII mit Kupfer(I)-chlorid in Glykol auf 135–140 °C eine gelbe, amorphe Verbindung (XLIX) mit zwei Atomen Kupfer in der Molekel entsteht.



Produkte der Formel XVIII oder XLIX enthalten ein Atom des Metalls in koordinativer Bindung, während das zweite Atom ionoid an das *Is* gebunden ist.

1-Amino-3-imino-*Is* und Nickelnitrat vereinigen sich in einem Gemisch von Methanol und Butanol zu einem „vierbasischen“, blaß grün gefärbten Nickel-Komplex (L).



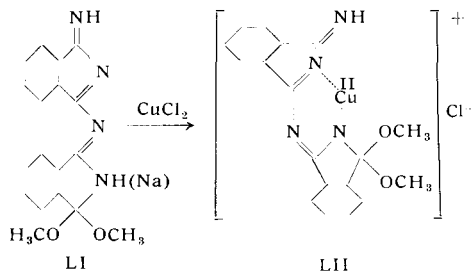
Auf die entsprechenden rotbraunen Kobalt-Komplexe, die aus 1-Amino-3-imino-*Is* und Kobaltchlorid entstehen, soll hier nicht näher eingegangen werden.

II. Schwermetallkomplexe kondensierter Isoindolenine

Schwermetall-poly-*Is* entstehen aus Poly-*Is* mit Schwermetallsalzen. Sie bilden sich ferner aus den Mono-*Is* durch Aufkondensation in Gegenwart der Metalle. Man kann auch unmittelbar von o-Arylendinitrilen ausgehen. Die in den Abschnitten C III und D geschilderten Amin-austauschreaktionen gestatten es außerdem, aus Alkoxy-poly-*Is* Metall-amino-poly-*Is* herzustellen oder auch letztere mit anderen Aminen weiter umzusetzen.

a) Kupfer-Komplexe

Ein Kupfer(II)-(dimethoxy-imino-di-*Is*)-monochlorid (LII) erhält man aus Dimethoxy-imino-di-*Is* (LI) mit Kupferchlorid in Aceton. Dieselbe Verbindung entsteht auch, wenn man LI mit einem Mol Natriummethylat in Methanol löst und in die schwach gelbe Lösung Kupferchlorid gibt.

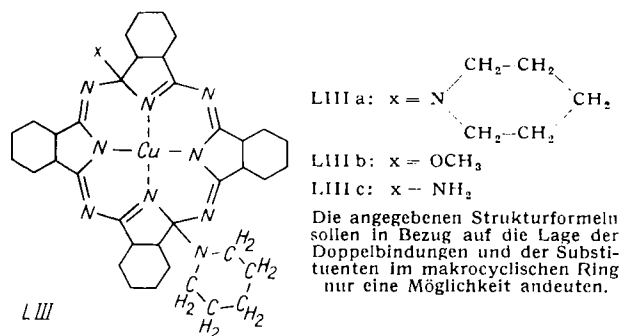


Mit überschüssigem Natriummethylat oder alkoholischer Natronlauge kann das Chlor-Atom durch die Hydroxyl-Gruppe ersetzt werden. Der in allen Lösungsmitteln unlösliche Komplex LII bildet unter dem Mikroskop fahlgrüne Rhomben, in Substanz ein fast schwarzes, glitzerndes

Kristallpulver. Er löst sich in einer Mischung von Pyridin und Methanol auf Zusatz von Natronlauge mit braungelber Farbe. Wie alle anderen Kupfer(II)-iminopoly-*Is* mit weniger als vier *Is*-Resten kann man ihn durch vorsichtige Reduktion, z. B. mit Glucose, in den entsprechenden, in braungelben Lanzen kristallisierenden Kupfer(I)-Komplex überführen. Kupfer(II)-alkoxy-poly-*Is* mit vier oder mehr *Is*-Resten ergeben dagegen bei der Reduktion Cu-*Pc*. Man erhält solche Komplexe aus den Lösungen der tief orangegelben Natrium-Verbindungen der Alkoxy-poly-*Is* mit Kupfersalzen, z. B. Kupferchlorid oder Kupferacetat. Dabei scheidet sich Kochsalz bzw. Natriumacetat ab. Aus der filtrierten Lösung können die leicht löslichen Kupfer-Komplexe (Gemische) nach dem Einengen der Lösung im Vakuum mit Leichtbenzin oder Wasser ausgefällt werden. Zum Unterschied von den nur schwach fahl braungelb gefärbten Kupfer-Verbindungen sind die entsprechenden Nickel-Komplexe rotbraun, die Kobalt-Komplexe graustichig grasgrün. Auch letztere ergeben bei der Reduktion die zugehörigen *Pc*.

Ähnlich wie man bei der Herstellung der Alkoxy-iminopoly-*Is* immer zu Gemischen gelangt, ist es auch sehr schwierig, Amino-imino-poly-*Is* als Individuen zu fassen, um sie dann für die Umsetzung mit Metallsalzen zu verwenden. Mit einer Ausbeute von ~ 30% kann man aus Phthalodinitril die Mononatrium-Verbindung eines Amino-imino-tri-*Is* herstellen, indem man in trockenem Pyridin zuerst mit Natriummethylat-Lösung die Alkoxy-poly-*Is* entstehen läßt und dann in die Lösung solange Ammoniak einleitet, bis nur noch die rasch verblassende Küpe des Amino-imino-tri-*Is* zu beobachten ist. Die außerordentliche Reaktionsfähigkeit der Amino-imino-poly-*Is*, erlaubt es allerdings nur bis zu einem gewissen Grade, isolierte Amino-Verbindungen exakt zu den entsprechenden Schwermetall-Verbindungen umzusetzen, da stets in geringem Maße Disproportionierung zu Gemischen mit höher- oder niedermolekularen *Is* eintritt. Bei der Umsetzung des Amino-imino-tri-*Is*-natriums mit Kupferchlorid in Diglykol-monomethyläther bei 15–18 °C und Ausfällen der filtrierten Lösung mit Benzol erhält man das entsprechende Cu^{II}-tri-*Is* in Form einer amorphen, blaß gelbgrün gefärbten Natrium-Verbindung im Gemisch mit dem ebenfalls Natrium-haltigen Cu^{II}-di-*Is*. Bei 20stündigem Verrühren des Amino-imino-tri-*Is*-natriums mit Kupferchlorid in Methanol bei 12 °C bildet sich andererseits ein Natrium-freies Gemisch des Cu^{II}-tri-*Is* mit geringen Mengen des Tetra-*Is*. Letzteres ist daran erkennbar, daß es bei der Reduktion rasch etwas Cu-*Pc* bildet.

Ein Cu^{II}-cyclo-tetra-*Is* erhielten wir aus den orangegelben Na-Poly-*Is*, wie sie mit Natriummethylat in einem



Benzol-Methanol-Gemisch oder in Pyridin aus Phthalodinitril entstehen, durch längeres Stehenlassen mit Kupferchlorid und etwas Piperidin. Nach dem Abdestillieren des Methylalkohols im Vakuum schieden sich in mäßiger Aus-

beute derbe, rhombische Kristalle von kräftig olivstichig braungelber Farbe ab. Sie haben die Bruttozusammensetzung $\text{CuC}_{42}\text{H}_{36}\text{N}_{10}$, formulierbar gemäß LIIIf, Als Verunreinigung können sie Sauerstoff-haltige (LIIIfb, $x = \text{OCH}_3$) oder Kohlenstoff-ärmere (LIIIfc, $x = \text{NH}_2$) Produkte enthalten. Bemerkenswert für diese Art von Kupfer(II)-Komplexen ist die rasche Bildung von reinem Cu-*Pc* bei der „Küpenreaktion“ (20 °C) in Gegenwart von Pyridin.

Dipiperidino-cyclo-tetra-isoindolenin-Kupfer (LIIIfa).

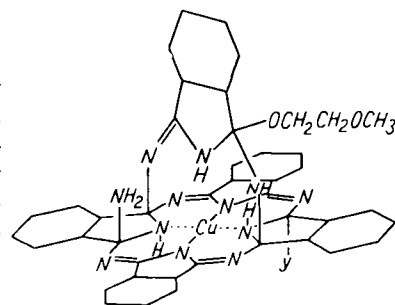
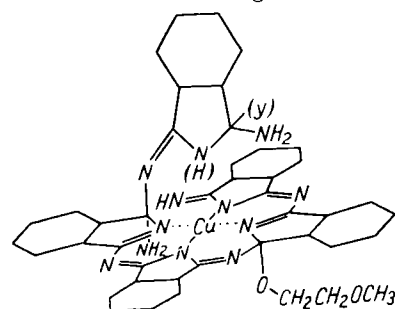
Natriummethylat-Lösung aus 4,6 g Na auf etwa 30 cm³ (Brei) einengen, 256 cm³ Pyridin zugeben und bei 20–25 °C 51,2 g Phthalodinitril eintragen. Nach 2 h kräftig gelbe Lösung mit Lösung von 13,5 g CuCl₂ (wasserfrei) in 136 cm³ Methanol mischen. Nach 24 h Methanol i.V. abdestillieren. Lösung von Kochsalz und wenig Kupfer-Komplex abtrennen, 17 g Piperidin zugeben, 2 h bei 35 °C und 24 h bei 20 °C rühren. Kalt absaugen, waschen mit Pyridin, Benzol und Leichtbenzin. Ausbeute 10 g = 13,5%. Bräunlich olivgelbe, rhombische Kristalle, geben bei der „Küpenreaktion“ rasch Cu-*Pc*.

Durch eine ähnliche Reaktionsfolge, nämlich die Umsetzung von Phthalodinitril mit Ammoniak in Gegenwart geringer Alkalimengen in Methanol oder Glykol-monomethyläther, Zusatz einer ammoniakalischen Lösung bzw. Suspension von Kupfer-tetramminacetat (ca. 1/5 Mol) und längeres Verrühren bei etwa 60 °C, entstehen im wesentlichen Kupfer-penta-*Is*.

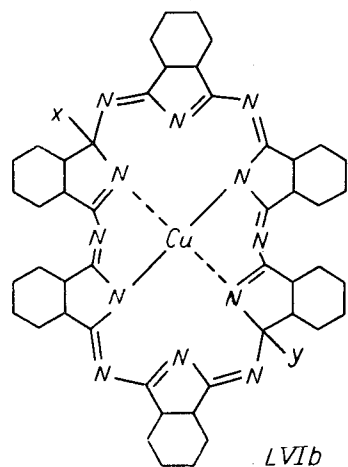
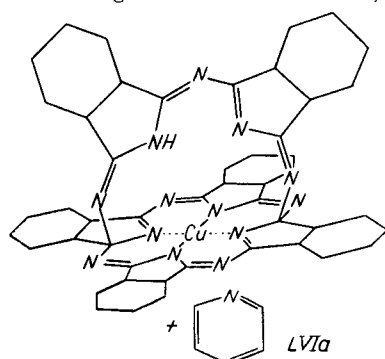
Ein solches, aus Glykol-monomethyläther kristallisiert erhaltenes Produkt zeigte die Zusammensetzung $\text{CuC}_{43}\text{H}_{32}\text{N}_{12}\text{O}_2$. Es ist noch nicht sicher, ob man in diesem Falle wegen der größeren Löslichkeit des Komplexes eine noch offene *Is*-Kette (LIVa) oder wegen der raschen *Pc*-Bildung einen vorgebildeten tetracyclischen Ring (LIVb) annehmen soll.

Manchmal entsteht neben LIV ein etwas schwerer löslicher, in dunkel braun-violetten schönen Würfeln kristallisierender Komplex (LV). Er hat ähnliche chemische Eigenschaften wie LIV.

Im Gegensatz zu diesen löslichen, Sauerstoff-haltigen und Stickstoff-reichen Kupfer-Verbindungen bilden sich bei längerem Erhitzen von 1-Amino-3-imino-*Is* mit Kupfersalzen in Pyridin schwer lösliche, in Nadeln oder Prismen kristallisierende und nur schwach gelbliche Körper mit 6 *Is*-Resten. Es ist noch nicht erwiesen, ob diese eine tetra-(LVIfa), penta- oder hexacyclische Struktur (LVIfb) besitzen. Sie enthalten in der Regel nur geringe Mengen Sauerstoff (~ 0,4–0,5 Atome), verhältnismäßig wenig Stickstoff und spalten beim Erhitzen gebundenes Pyridin ab. Aus einem solchen mit wasserfreiem Kupferchlorid hergestellten Komplex der Bruttoformel $\text{CuC}_{53}\text{H}_{32}\text{N}_{14}$ wurden beim langsamen Erhitzen 97% d.Th. Cu-*Pc* gebildet und etwa 1 Mol Pyridin und 1 Mol Ammoniak abgespalten. Neben dem Cu-*Pc* wurde teils im Rückstand, teils als Sublimat ein Substanzgemisch erhalten, das geringe Mengen Phthalimid und Phthalodinitril und größere Mengen schwer löslicher (und schwer sublimierbarer) Produkte von der Art



der polymeren Phthalodinitrile enthielt. In Übereinstimmung mit den im Abschnitt b) behandelten Co-hexa-Is und den Analyseergebnissen

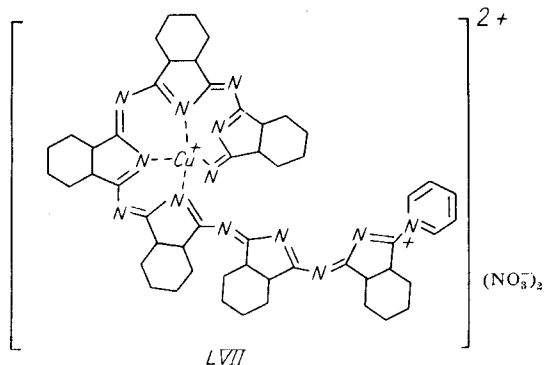


Cyclo-tetra-isoindolenin-(endo-di-isoindolenino-) Kupfer-Pyridin-Komplex (LVa) bzw. Amino-cyclo-hexa-isoindolenin-Kupfer-Pyridin-Komplex (LVb).

20 g Amino-imino-Is und 2,8 g wasserfreies CuCl_2 in 185 cm^3 Pyridin 5–6 h auf 80 °C erwärmen, kalt rühren, absaugen, mit Benzol und Benzin waschen. Ausbeute 12,5–13 g = 59 % d.Th., fast farblose, schwach graugefärbte Nadeln. Im Pyridinfiltrat verbleiben leichtlösliche, mit Wasser fällbare Kupfer-Komplexe, die sich ebenfalls leicht zu Cu-Pc reduzieren lassen.

Die bisher beschriebenen Verfahren zur Herstellung von Kupfer(II)-poly-Is gingen von isolierten oder intermediär aus Phthalodinitril entstandenen Alkoxy- oder Amino-poly-Is aus. Ähnliche Kupfer-Komplexe erhält man auch unmittelbar aus o-Arylendinitrilen in Gegenwart von tert. Aminen. So bilden sich z. B. aus Phthalodinitril oder 3,4-Dicyan-diphenyl und Kupfer(I)-bromid in Pyridin bei etwa 60–70 °C neben Cu-Pc in etwa gleicher Menge leicht lösliche, schwach gelb gefärbte Produkte. Sie fallen durch Verdünnen mit Wasser aus und werden mit Hydrosulfit leicht zu dem entsprechenden Cu-Pc reduziert.

Bei Verwendung von entwässertem Kupfernitrat entsteht aus Phthalodinitril in Pyridin ein schwach grau ge-



färbtes Produkt, das nur wenig Cu-Pc enthält, aber beim Erhitzen mit Glykol oder Formamid Cu-Pc liefert. Gegen-

über den Kupfer(II)-Komplexen LVII bis LVI löst es sich in methylalkoholischer Salzsäure nur mit schwach gelber Farbe. Die Lösung wird auch beim Verdünnen mit Wasser nicht tiefer gelb, sondern farblos. Mit Hydrosulfit oder Bisulfit entsteht daraus langsamer bzw. erst bei höherer Temperatur Cu-Pc. Wir vermuten deshalb, daß hier ein Kupfer(II)-hexa-Is-nitrat mit offener Kette vorliegt, welches Pyridin gebunden enthält und etwa der Formel LVII entspricht. Beim trockenen Erhitzen wird das Pyridin wie bei LVI abgespalten und Cu-Pc gebildet.

Pyridinium-hexa-isoindolenin-Kupfer-dinitrat (LVII).

20 g Phthalodinitril und 10 g entwässertes Kupfernitrat in 400 cm^3 Pyridin 17 h bei 65 °C rühren, absaugen, mit Pyridin, Methanol und Wasser waschen, trocknen. Ausbeute 16,5 g. Kann durch Verrühren mit HNO_3 in Aceton gereinigt werden.

Über die Eigenschaften der Kupfer-mono- und -poly-Is läßt sich zusammenfassend Folgendes sagen:

Gegenüber den bereits erwähnten braunen Kupfer(I)- (XLVI bis XLVIII) oder den grüngelben bzw. blaugrauen Kupfer(II)-mono-Is (XLIV und XLV) sind die Kupfer(II)-poly-Is mit wenigen Ausnahmen nur schwach grau bis fahl-bräunlichgelb gefärbt. Die Mehrzahl von ihnen wird in Form von Rhomben oder Nadeln gut kristallisiert erhalten. In Wasser sind sie alle unlöslich. Die niederen Anionen-haltigen Kupfer(II)-Komplexe werden durch Wasser leicht zersetzt, die höhermolekularen sind beständiger. Beim Stehen der gelbbraunen Lösung der Cu^{II} -poly-Is in Essigsäure tritt bald Aufhellung der Lösung und nach vorübergehender Abscheidung schwerer löslicher, niedermolekularer Produkte Abbau bis zu Monoimino-phthalimid und Phthalimid ein. Dieser hydrolytische Abbau der Kupfer-Komplexe findet jedoch wesentlich langsamer statt als der der Schwermetall-freien Poly-Is.

Aufschluß über den Kondensationsgrad gibt das Verhalten gegenüber Reduktionsmitteln.

Beim Erhitzen in reduzierend wirkenden Lösungsmitteln (Formamid, Glykol oder Dichlorbenzol plus Hydrochinon) gehen die niedermolekularen, weniger als vier kondensierte Is-Reste enthaltenden Kupfer(II)-Verbindungen bei etwa 120–140 °C in die entsprechenden braunen bis fahl-braunen Kupfer(I)-Komplexe, die höhermolekularen langsam schon ab Raumtemperatur, rasch bei Temperaturen von 80–120 °C in Cu-Pc über.

Bei der sauren Reduktion der Kupfer(I)-poly-Is mit Hydrosulfit, z. B. beim Einrühren der Eisessig-Lösung eines Tetra- bis Hexa-Is in eine wässrige Hydrosulfit-Lösung, fällt Cu-Pc meistens mit der Schnelligkeit einer Ionen-Reaktion aus. Abgesehen von Komplex LVII, lösen sich die Kupfer(II)-poly-Is in Methanol unter geringem Zusatz von alkoholischer Salzsäure mit einer ähnlichen, gelbbraunen Lösungsfarbe wie in Eisessig. Gibt man überschüssige Salzsäure zu, so wird die Lösung heller grünstichig gelb. Beim Verdünnen mit Wasser erscheint die tiefgelbe Lösungsfarbe wieder, bevor Hydrolyse eintritt. Gibt man nun etwas Hydrosulfit zu der Lösung, so fällt sofort Cu-Pc aus; durch einige Tropfen Bisulfit-Lösung entsteht zuerst eine hellgelbe, amorphe Fällung, welche beim Erwärmen ebenfalls in Cu-Pc verwandelt wird. Bemerkenswert ist auch das Verhalten der Kupfer(II)-poly-Is in konz. Ameisensäure. Während ein großer Teil der Komplexe durch Hydrolyse zerstört wird, wird ein kleiner Teil zu Cu-Pc reduziert. Dabei färbt sich die ursprünglich gelbbraune Lösung zuerst weinrot, dann rot bis blaviolett und schließlich blau, worauf Cu-Pc ausfällt.

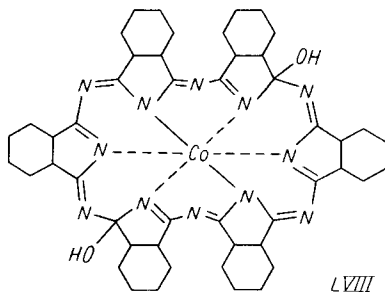
Auch bei der alkalischen Reduktion, z. B. bei der „Küpenreaktion“, zeigen die höheren Cu-Is einige Unterschiede. Die meisten entwickeln das Cu-Pc bei Raumtem-

peratur langsam, rasch erst bei mäßigem Erwärmen. Verbindungen der Formel LVIII und die im Abschnitt F beschriebenen Cu-tetra-Is, die durch Oxydation aus Cu-Pc erhalten werden, bilden bereits bei Raumtemperatur sehr schnell Cu-Pc, weshalb wir sie übereinstimmend als Cyclo-tetra-Is formulieren.

b) Kobalt-Komplexe

Es gibt zwei Reihen von Kobalt-Is. Die Kobalt(II)-Verbindungen stimmen in ihren Eigenschaften weitgehend mit den Kupfer(II)-Is überein, während die Kobalt(III)-Komplexe gegenüber alkoholischem Kali und Basen ein ähnliches Verhalten zeigen wie Co^{III} - oder Fe^{III} -Pc.

Das erste Co-poly-Is beobachteten wir 1947 als Nebenprodukt bei der Herstellung des Co-Pc aus Phthalodinitril und Kobaltchlorid nach dem Natriumsulfat-Backverfahren. Es konnte mit 60proz. Schwefelsäure aus dem rohen Farbstoff ausgezogen und mit Wasser als amorpher, gelber Niederschlag ausgefällt werden. Dieser löste sich in kaltem Methanol, um beim Erwärmen der Lösung in schwer löslicher, kristallisierter Form wieder auszufallen. Die Analyse ergab, daß der Körper auf 1 Atom Kobalt 6 Is-Reste und 2 Atome Sauerstoff enthielt, wie es Formel LVIII zum Ausdruck bringt. Mit Reduktionsmitteln erhielten wir daraus viel leichter Co-Pc, als nach den damals bekannten Herstellungsverfahren zu erwarten war, weshalb wir günstigere Wege zu solchen Kobalt-Komplexen suchten.



Wir fanden bald, daß sich größere Mengen gelbbrauner bis orangebrauner Produkte aus Phthalsäureanhydrid und Kobaltchlorid in einer Harnstoff-Ammoniummolybdat-Schmelze neben Co-Pc bilden. Durch Zugabe von Ammoniumnitrat kann das Co-Pc oxydiert (s. Abschnitt F) und mit in die gelbbraunen Komplexe übergeführt werden. Die gesamte Reaktion verläuft dabei in folgenden Stufen: Bei etwa 160–170 °C entstehen zuerst blaue Nadeln von Co-Pc, denen bald derbe, orangegefärbte Rhomben, im folgenden als Primärkomplex (LIXp) bezeichnet, folgen. Bei längerem Rühren zwischen 170–200 °C verschwindet das Co-Pc wieder. Gleichzeitig erleidet der Primärkomplex eine wesentliche Veränderung und geht ebenfalls in das Endprodukt, den Sekundärkomplex (LIXa) über. Die Abscheidung des letzteren wird beschleunigt, wenn man einen indifferenten Gastrom (Luft, Stickstoff) zur Entfernung des überschüssigen Ammoniaks durch die Schmelze leitet. Der ursprünglich in der Schmelze vorhandene Primärkomplex kann von dem Co-Pc durch Herauslösen mit Nitrobenzol, Methylenchlorid oder methylalkoholischer Schwefelsäure abgetrennt werden. Der in genügender Reinheit anfallende Sekundärkomplex wird nach dem Verdünnen der Schmelze mit Methanol abgesaugt und ausgewaschen.

Cyclo-tetra-isoindolenin-(endo-isoindolenino)-Kobalt-Chlorid, Sekundärkomplex (LIXa).

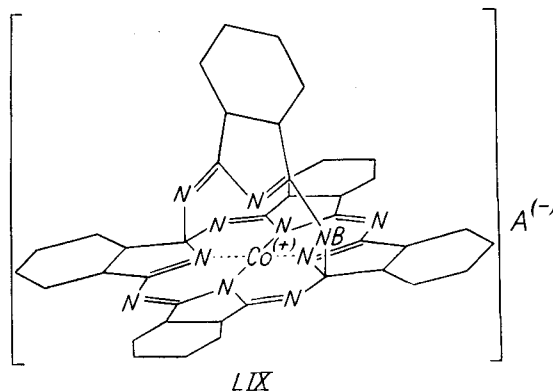
222 g Phthalsäureanhydrid, 385 g Harnstoff, 40 g wasserfreies CoCl_2 , 36 g NH_4NO_3 und 0,7 g Ammoniummolybdat in 450 cm³ Nitrobenzol langsam auf 180 °C erhitzen und 14–16 h unter Ein-

leiten von Luft rühren, bei 120–100 °C absaugen, mit heißem Nitrobenzol, Methanol und heißem Wasser waschen, trocknen. Ausbeute 190 g = 89 % d.Th.

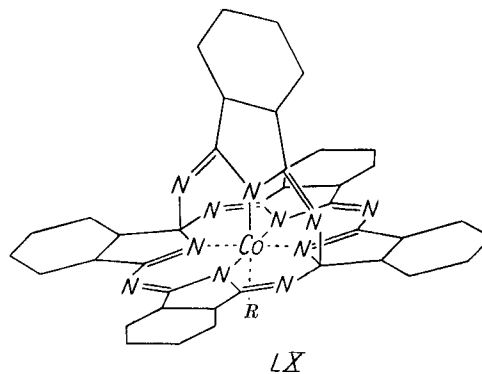
Der Primär- und der Sekundärkomplex, welche gemäß Analyse 5 Is-Reste enthalten, unterscheiden sich in zwei Punkten wesentlich voneinander:

- 1.) Der Primärkomplex ist ähnlich wie Komplex LVIII unlöslich in methylalkoholischer Lauge; der Sekundärkomplex löst sich darin allmählich mit orangebrauner Farbe auf.
- 2.) Der Primärkomplex (und LVIII) reagiert nicht mit Polyaminen, während der Sekundärkomplex damit Addukte bildet, die in verdünnten Säuren leicht löslich sind.

Der Chlor-freie Primärkomplex, über dessen Konstitution wir noch keine völlige Klarheit erlangt haben, löst sich in Eisessig. Erwärmt man diese Lösung auf 80–90 °C, so fällt der kristalline Niederschlag eines Diacetates (LIXb) aus, der die charakteristischen Eigenschaften eines Sekundärkomplexes hat. Bei den Sekundärkomplexen handelt es sich ohne Zweifel um Kobalt(III)-Verbindungen, für welche die Konstitutionsformeln LIXa und b vorgeschlagen werden.



LIX a: A = Cl, B = H
 LIX b: A = OCOCH_3
 B = $\text{H}_3\text{C}^+ \text{CH}_3\text{COO}^-$
 LIX c: A = NO_2 , B = H



LX a: R = NH_3
 LX b: R = $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$

Primär- und Sekundärkomplex bilden bei der Reduktion Co-Pc. Bei der alkalischen Reduktion des Sekundärkomplexes LIXa konnten nach dem Abfiltrieren des Co-Pc (98 % d.Th.) aus dem wässrigen Filtrat mit Ammoniumnitrat und verd. Essigsäure 76 % d.Th. 1-Amino-3-imino-Is-nitrat gefällt werden.

Neben den bisher beschriebenen, in organischen Lösungsmitteln meist schwer löslichen Kobalt-Komplexen wurde auch ein auffallend leicht löslicher Komplex durch Erhitzen von 2 Mol 1-Amino-3-imino-Is mit 1 Mol des Co-(dimethoxy-cyclo-tetra-Is)-dinitrates (LXIII) (s. Abschnitt F)

in Nitrobenzol erhalten. Hierbei schieden sich bei 160 bis 168°C etwa 37% d.Th. des Komplexes LIXc ab. Der Hauptteil blieb gelöst und konnte erst nach dem Einengen der Nitrobenzol-Mutterlaugen im Vakuum mit Leichtbenzin abgeschieden werden. Bemerkenswert ist der hohe Sauerstoff-Gehalt dieses Produktes (LXIa oder b), das, abgesehen von der Löslichkeit, ähnliche chemische Eigenschaften zeigt wie die Sekundärkomplexe.

Aus 1-Amino-3-imino-Is und Kobaltchlorid entsteht in Pyridin ein in großen Rhomben kristallisierender braunorange gefärbter Kobalt-Komplex (LIXd), welcher 5 Is-Reste und Pyridin enthält und wahrscheinlich eine analoge Struktur wie der Kupfer(II)-Komplex LVI hat. Durch Erhitzen mit Natriumnitrit in Eisessig entstehen aus Kobalt(II)-komplexen schwerer lösliche Kobalt(III)-Komplexe, die in alkoholischer Lauge löslich sind und mit Aminen reagieren. Die Umsetzungsprodukte

einiger dieser Komplexe (aus LVIII) mit Polyaminen sind in verd. Säuren schwerer löslich als die der Sekundärkomplexe der Formel LIX.

Letztere geben bei der Umsetzung mit Ammoniak oder Polyaminen, z. B. Äthylendiamin, 1-Amino-3-dimethylaminopropan usw., Anionen-freie, Stickstoff-reichere Produkte (s. Formel LXa oder b). Die aus Polyaminen gewonnenen Verbindungen sind vielfach in verd. Essigsäure sehr leicht löslich und lassen sich dann in einfacher Weise (s. Abschnitt G) zur Entwicklung von Co-Pc auf Faserstoffen verwenden.

Cyclo-tetra-isoindolenin(endo-isoindolenino-)Kobalt-Äthylendiamin-Komplex (LIXa) (Phthalogenblau IB)

400 g gesiebten Sekundärkomplex (LIXa) bei 10–15°C unter Kühlung in Mischung aus 800 cm³ Äthylendiamin und 400 cm³ Methanol einrühren. Nach 45 min mit 1600 cm³ Methanol verdünnen und nach weiteren 30 min absaugen, mit Methanol und Wasser waschen, i.V. trocknen. Ausbeute 367 g = 79% d.Th. Orangebraunes, kristallines Pulver.

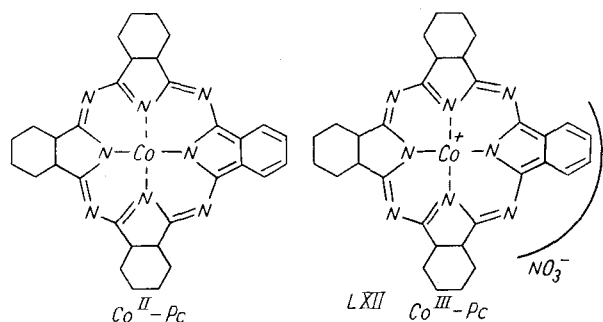
F) Einwirkung von Oxydationsmitteln auf Phthalocyanine. (Cyclo-tetra-isoindolenine)

Die Kenntnis der Eigenschaften der beschriebenen Verbindungen, insbesondere ihres Verhaltens gegenüber verdünnten Mineralsäuren, ermöglichte es uns, aus Pc durch Oxydation*) Schwermetall-poly-Is herzustellen, welche mit Reduktionsmitteln das Pc sehr leicht zurückbilden.

Eine solche Oxydation wurde schon bei der Herstellung des Kobalt-Sekundärkomplexes (LIX, S. 144) beschrieben, wo das zunächst in der Schmelze entstandene Co^{II}-Pc unter dem Einfluß des oxydierend wirkenden Ammoniumnitrats verschwindet und unter Aufnahme eines weiteren Is-Restes den gelbbraunen Kobalt(III)-Komplex bildet.

Zur Herstellung der Cyclo-tetra-Is aus Co- und Cu-Pc benutzten wir als Oxydationsmittel Salpetersäure oder Brom.

Die Reaktion der Salpetersäure mit Co^{II}-Pc verläuft in zwei Stufen. In Nitrobenzol entsteht bei 10–20°C zuerst das in schwarzbraunen Nadeln kristallisierende Nitrat des Co^{III}-Pc (LXII), das in methyalkoholischer Natron-



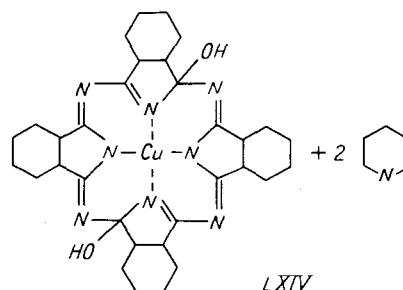
lauge mit grünblauer Farbe löslich ist. Durch längeres Verrühren mit mehr Salpetersäure bilden sich zitronengelbe, in methyalkoholischer Natronlauge braunorange lösliche Nadeln. Beim Aufarbeiten mit Methanol wird in guter Ausbeute ein Produkt erhalten, dessen Analyse etwa einem Kobalt(III)-(dimethoxy-cyclo-tetra-Is) dinitrat (LXIII) entspricht.

Dimethoxy-cyclo-tetra-isoindolenin-Kobalt-dinitrat (LXIII).

22,8 g fein gemahltes Co-Pc in 140 cm³ Nitrobenzol suspendieren, bei 10–15°C 40 cm³ 80proz. HNO₃ eintropfen und bei 20°C rühren, bis Probe in methanolischer NaOH nicht mehr blaugrün, sondern orangebraun löslich. Mit 400 cm³ Methanol verdünnen, absaugen, mit Methanol und Aceton waschen, trocknen. Ausbeute 27 g = 84% d.Th.

Durch Verküpen geht LXIII wieder in Co^{II}-Pc über. Ein ähnlicher, Methoxylgruppen-freier, aber Hydroxylgruppen-haltiger Kobalt-Komplex entsteht, wenn man eine Lösung von Co^{II}-Pc in Schwefelsäure mit Salpetersäure versetzt. Wegen der großen Beständigkeit der Co-Is ist hier die Ausfällung mit Eiswasser möglich.

Aus Cu-Pc bildet sich mit wenig Salpetersäure in Nitrobenzol ein eigenartiges Dinitrat, das sich in korinthfarbenen Prismen abscheidet. Diese lösen sich in kalter konz. Ameisensäure mit violetter Farbe auf und liefern beim Erwärmen wieder Cu-Pc. Bei längerer Einwirkung einer

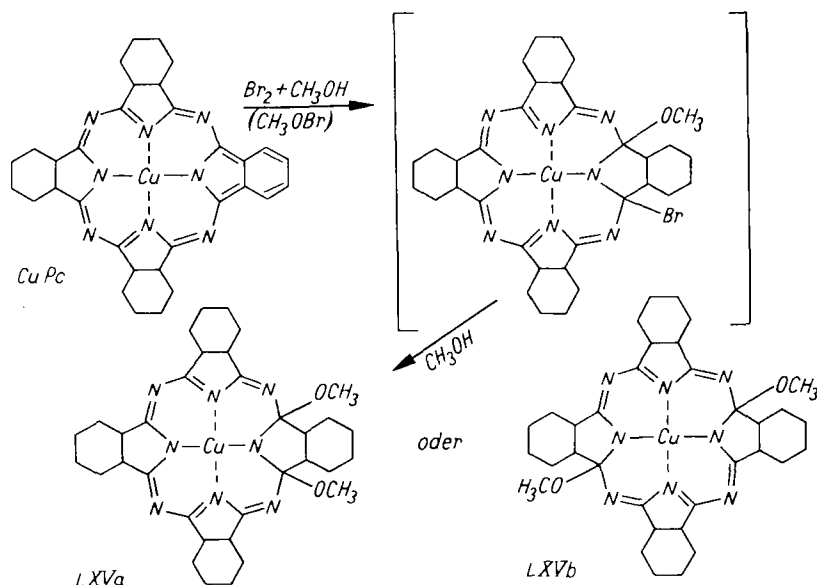


größeren Menge Salpetersäure, am besten in Toluol, wird das korinthfarbene Nitrat in ein gelbes, würfelförmig kristallisierendes Nitrat umgewandelt, welches sich mit Wasser sehr leicht zersetzt. Behandelt man es aber in Benzol

mit trockenem Ammoniak, so geht die in Freiheit gesetzte „Is-Base“ in Lösung und kann durch Einengen im Vakuum oder Verdünnen mit Äther abgeschieden werden. Durch Auflösen in Pyridin und Wiederausfällen mit Äther kristallisiert das Kupfer(II)-(dioxy-cyclo-tetra-Is) mit 2 Mol Pyridin aus (LXIV, S. 145).

Im Licht färbt es sich oberflächlich grün und gibt mit Reduktionsmitteln äußerst leicht Cu-Pc. Oxydiert man Cu-Pc mit Salpetersäure in einem Gemisch von Methanol und Pyridin, so entsteht die entsprechende Dimethoxy-Verbindung.

Sehr ähnliche Produkte erhält man auch bei der Oxydation des Cu-Pc mit Brom in siedendem Methanol oder einem Gemisch von Methanol und Pyridin:



Auch hier fällt zunächst ein bromwasserstoffsäures Salz an, das am besten mit Ammoniak zerlegt wird.

Zusammenfassung

Ein Vergleich der Schwermetall-poly-isoindolenine untereinander und mit den höhermolekularen, Schwermetall-freien Poly-isoindoleninen zeigt, daß sie alle in ihren wichtigsten chemischen Eigenschaften (s. Tabelle) weitgehend übereinstimmen, gleichgültig, ob sie aus Phthalsäureanhydrid, Phthalodinitril oder niedermolekularen Isoindoleninen aufgebaut oder durch Oxydation von Phthalocyaninen erhalten werden.

Die Unterschiede in den physikalischen Eigenschaften (Löslichkeiten (Spalten 6–8), Farben (4), Kristallisationsvermögen (5)) werden nicht so sehr von dem inneren Aufbau, sondern hauptsächlich von mehr oder weniger leicht austauschbaren Atomen oder Atom-Gruppen (Anionen, Hydroxyl- oder Alkoxy-Gruppen, Amin-Resten usw.) bestimmt.

Die Hydrolyseempfindlichkeit der Poly-isoindolenine wird durch den Eintritt von Schwermetallen umso stärker herabgesetzt, je stärker die Nebervalenz-Bindungen des Metalles sind. Schwermetall-freie Poly-isoindolenine hydrolysieren leichter als Kupfer-poly-isoindolenine und diese wiederum leichter als Kobalt-Komplexe, die erst beim Erhitzen mit verdünnten Mineralsäuren langsam aufgespalten werden.

Charakteristisch ist das Verhalten gegen Reduktionsmittel (s. Spalten 10, 13, 14, 15 der Tabelle): Alkoxy- und Amino-imino-di- und tri-isoindolenine sowie Alkoxy-oxo-isoindolenine (XL) geben blaue Leukoverbin-

dungen, die sich an der Luft wieder zu dem Grundkörper zurückoxydieren lassen. Hierbei können Metalle einer höheren Wertigkeitsstufe zuerst zu der niederen Wertigkeit reduziert werden. Tetra-bis-Hexa-poly-isoindolenine werden, gegebenenfalls unter Abspaltung von 1–2 Isoindolenin-Resten, zum Phthalocyanin reduziert, und zwar mit umso besserer Ausbeute, je weniger Gelegenheit zum hydrolytischen Abbau gegeben ist. Das verküpbare Kobalt(II)-phthalocyanin fällt beim Arbeiten mit überschüssigem Hydrosulfit als Leukoverbindung an. Während bei der sauren Reduktion (13) alle Tetra- bis Hexa-isoindolenine sehr rasch Phthalocyanin liefern, sind bei der alkalischen Reduktion (10) Unterschiede bemerkbar. Die Kupfer-Komplexe LIII und LXIV, ferner die Kobalt-

Komplexe LIXa und p (Primärkomplex S. 144) sowie LXa und b ergeben schon bei Raumtemperatur sehr rasch die zugehörigen Phthalocyanine. Alle übrigen Schwermetall-Komplexe bilden in der Kälte das Phthalocyanin nur langsam, rascher erst beim Erwärmen. Die leichte Phthalocyanin-Bildung bei alkalischer Reduktion führen wir auf das Vorhandensein einer tetracyclischen Struktur zurück. Bei den anderen Poly-isoindoleninen wird vermutlich der Vierring erst gebildet.

Die Phthalocyanin-Bildung aus Imino-isoindolenin erfordert den Aufbau eines kondensierten Systems, einen Ring-schluß und eine Reduktion, wobei über-zählig eingebaute Isoindolenin-Reste oder andere funktionelle Gruppen abgespalten werden. In welcher Reihenfolge Ring-schluß und Reduktion eintreten, hängt wohl von den gewählten Versuchsbedin-gungen ab.

Die Phthalocyanine können aus den Poly-isoindoleninen bei bestimmten Redoxpotentialen unter so milden Bedingungen („biologischen“ Temperaturen und pH -Werten) entstehen, wie sie in der Natur beim Aufbau des Blut- und Blattfarbstoffes vorhanden sind. Wir halten es deshalb für möglich, daß sich auch bei der Synthese dieser Naturfarbstoffe ähnliche Reaktionen abspielen.

G) Entwicklung von Phthalocyanin-Farbstoffen auf der Faser

In den vorhergehenden Abschnitten haben wir eine Reihe von Metall-haltigen Poly-isoindoleninen beschrieben, welche durch Reduktionsmittel bei so niedrigen Temperaturen in Phthalocyanine übergehen, daß sie zur Entwicklung dieser Farbstoffe auf der Faser geeignet sind. Darüber hinaus haben wir gezeigt, daß aus anfangs Schwermetall-freien, monomolekularen Verbindungen durch Aufkon-densation in Gegenwart von Schwermetallen entsprechende Schwermetall-poly-isoindolenine entstehen. Beide Vor-gänge können zu einem einzigen Verfahren vereint werden.

Bei der Ausarbeitung der Anwendungstechnik waren wir größtenteils darauf angewiesen, die günstigsten Arbeitsbedingungen empirisch zu ermitteln.

Die den Phthalocyanin-Farbstoffen am nächsten verwandten Metall-poly-isoindolenine sind in Wasser unlöslich. Ihre Anwendung erfordert deshalb organische Lösungsmittel, gegebenenfalls im Gemisch mit Emul-gatoren.

Das Poly-isoindolenin wird zweckmäßig erst in der erforderlichen Menge des Lösungsmittels oder Lösungsmittelgemisches aufgelöst und dann zur Bereitung der wäßrigen Druckpaste benutzt, die etwa 25–40% an organischem Lösungsmittel enthält. Dabei ist es nicht erforderlich, daß das Poly-isoindolenin in der Paste gelöst bleibt, vielmehr genügt es, daß es in feiner Verteilung auf die Faser aufgebracht werden kann. Beim Trocknen der bedruckten oder geklotzten Ware bleibt das schwerer flüchtige Lösungsmittel zurück und ermöglicht es dem Farbstoffzwischenprodukt, in die Faser einzudringen, in welcher es dann durch Reduktion entwickelt wird.

Die organischen Lösungsmittel sind hier naturgemäß die gleichen, wie sie weiter unten bei der Entwicklung der Phthalocyanine aus Amino-imino-isoindoleninen beschrieben werden. Anwendungstechnisch am günstigsten sind diejenigen Schwermetall-isoindolenine, welche sich leicht in organischen Lösungsmitteln auflösen. Die Kobalt(III)-Komplexe bieten besondere Vorteile, indem sie einerseits in Alkohol-Wasser-Gemischen lösliche Alkali-Verbindungen geben und sich andererseits mit Polyaminen zu basischen Produkten umsetzen lassen, die in verd. Säuren, z. B. 5proz. Essigsäure, leicht löslich sind. In diesem Falle gestaltet sich die Herstellung der Druckpasten oder Klotzlösungen sogar sehr einfach, weil man ohne besondere organische Lösungsmittel auskommt. Es genügt dann, ein geeignetes Reduktionsmittel wie Hydrochinon zuzusetzen.

Unter dem Namen „Phtalogenblau IB“ wurde von den Farbenfabriken Bayer AG. ein derartiger „Entwickler“ (1953) zur Erzeugung von Kobalt-phthalocyanin in den Handel gebracht. Dank der großen Hydrolysebeständigkeit der Kobalt-poly-isoindolenine ist bei ihrer Verwendung die Farbstoffausbeute ausgezeichnet, so daß man bereits mit 2% Phtalogenblau IB in der Druckpaste kräftige blaue Drucke erhält und auch die Verschnitte die erwartete Farbtiefe zeigen. Das Phtalogenblau IB ist einfach und sicher in der Anwendung. Es kann neben allen anderen Farbstoff-Gruppen gedruckt werden und ist besonders für Baumwolle und Lavabelseide zu empfehlen.

Für die Synthese von Phthalocyaninen aus niedermolekularen Isoindoleninen auf der Faser sind die Alkoxy-Verbindungen weniger geeignet als die Amino-Verbindungen. Die Alkoxy-isoindolenine haben eine ungenügende Affinität und werden schließlich zu dem in erster Linie interessierenden Kupfer-phthalocyanin so rasch reduziert, daß die Reibechtheit der Färbungen nicht ausreicht. In Verbindung mit Ammoniak, Ammoniumsalzen oder anderen Basen (Piperidin und dessen Salzen) sind sie jedoch wegen des sehr rasch verlaufenden Ersatzes der Alkoxy-Gruppen durch (substituierte) Amino-Gruppen ebenso gut brauchbar, wie die Amino-isoindolenine selbst.

Die 1-Amino-3-imino-isoindolenine, deren Herstellung im Großbetrieb keine Schwierigkeiten bereitet, sind wegen ihrer guten Affinität und besseren Fixierung die geeigneten Ausgangsmaterialien. Sie dienen zur Entwicklung von Kupfer- und Nickel-phthalocyaninen. Weil die Farbstoffbildung auch hier die Stufe der wasserunlöslichen Schwermetall-poly-isoindolenine durchläuft, kann nicht völlig auf die Mitverwendung von organischen Lösungsmitteln verzichtet werden. Sie übernehmen gleichzeitig die Aufgabe des Reduktionsmittels.

Für die Bildung der Metallkomplexe aus den Amino-isoindoleninen und den Metallsalzen, die Aufkondensation, die Ringschluß- und Reduktionsreaktion müssen solche Bedingungen gewählt werden, die eine hydrolytische Auf-

spaltung der Amino-isoindolenine und der daraus gebildeten Metall-isoindolenine auf ein erträgliches Maß beschränken.

Es ist zweckmäßig, das Verhältnis von Metallsalz zu Amino-imino-isoindolenin so zu wählen, daß Hydrolyseverluste ausgeglichen werden (z. B. etwa 0,6 g krist. Kupferchlorid auf 5 g 1-Amino-3-imino-isoindolenin). Brauchbare Kupfer- und Nickelsalze sind die Chloride, Bromide und Acetate.

Beim Bedrucken von Zellwolle sind komplexe Kupfersalze vorzuziehen, da sie das Cu^{2+} erst bei höherer Temperatur langsam abgeben und dem noch monomolekularen Isoindolenin Gelegenheit geben, in die Faser einzudringen, bevor die Kondensation einsetzt. Die komplexen Kupfersalze können in den Druckpasten durch entsprechende Zusätze wie „Trilon A“, Sarkosin oder Dimethylaminoessigsäure erzeugt werden. Ein Handelsprodukt, welches komplex gebundenes Kupfer enthält, ist „Phtalogen K.“.

Andere Phthalocyanine als Kupfer- und Nickel-phthalocyanin (z. B. Zn- und Pb-phthalocyanin) benötigen zur vollständigen Entwicklung eine höhere Temperatur, so daß einfaches Dämpfen nicht mehr genügt.

Günstig wirkende Lösungsmittel, die nicht nur die Kupfer- oder Nickel-isoindolenine lösen, sondern auch reduzierend wirken, sind: mehrwertige, gegebenenfalls teilweise verätherte Alkohole (Glykol, Äthylglykol, Diglykol, Thiodiglykol, Trioxybutan, Sorbit usw.) sowie Carbonsäureamide und -ester (Formamid, Dimethylformamid, Formylmethyl-anilin, Hexahydrophenyl-äthyl-acetamid, Diäthyl-tartrat usw.). Gemische aus solchen Lösungsmitteln sind als „Levasole“ im Handel.

Das vor dem Dämpfen notwendige Zwischentrocknen ist für die Stärke und Klarheit der Färbungen von besonderer Bedeutung. Hierbei muß einerseits, um Hydrolyseverluste zu vermeiden, das Wasser der Druckpaste oder Klotzlösung möglichst rasch entfernt werden, andererseits soll das für die Weiterentwicklung notwendige Lösungsmittel größtenteils zurückbleiben. In letzterem hat die bis dahin nur in geringem Umfang eingesetzte Aufkondensation soweit fortzuschreiten, daß nach dem Trocknen möglichst nur die hochkondensierten Schwermetall-poly-isoindolenine vorliegen, welche beim Dämpfen rascher zum Phthalocyanin ringgeschlossen und reduziert als durch Hydrolyse abgebaut und zerstört werden. Tertiäre Basen, wie Triäthanol-amin oder Triisopropanol-amin, die in den „Levasolen P und PO“ enthalten sind, wirken wie Pyridin als Katalysatoren für eine rasche Aufkondensation. Letztere verdient in der Praxis die größte Beachtung, da sie für Farbstärke und Klarheit maßgebend ist. Je nach der Stoffart soll in der Mansarde bei 45–70 °C (Lavabel 45 °C, Baumwolle 60–70 °C) in 6–8 min getrocknet werden.

Feuchte und getrocknete Drucke oder Klotze dürfen nicht längere Zeit dem direkten Sonnenlicht ausgesetzt werden.

Die endgültige Entwicklung des Kupfer- und Nickel-phthalocyanins kann durch neutrales oder saures Dämpfen oder durch eine Trockenentwicklung bei etwas höherer Temperatur erfolgen. Beim sauren Dämpfen, das etwas klarere, aber besonders beim Nickel-phthalocyanin merklich schwächere Drucke ergibt, ist die Entwicklung in 5 min, beim neutralen Dämpfen in 5–10 min praktisch beendet. Die Trockenentwicklung, für welche die Ware noch Lösungsmittelreste enthalten soll, erfolgt in geeigneten Apparaturen (Knitterfestapparaturen, Kalandern usw.) bei etwa 120–150 °C. Sie liefert die klarsten und vollsten Färbungen. Beim Einsatz Hydrolyse-beständiger Kupfer-

Eigenschaften einiger Mono- und Poly-isindolenine

Formel	Bemerkungen	Bruttoformel	Farbe	Form	Löslichkeit bei 20 °C in			Methanol-Pyridin Pyridin + NaOH	Methanol-Pyridin H ₂ O + Na ₂ S ₂ O ₄	5proz. Essigsäure	Eisessig	Eisessig + NaHSO ₃ Lösg.	Erhitzen in Formamid	Erhitzen in Dichlorbenzol + Hydrochinon
					Methanol	Benzol	Pyridin							
IVa-b	R = C ₂ H ₅	C ₁₂ H ₁₆ N ₃ O ₃	farblos	Prismen	ll.	w. l.	ll.	farblos lösl.	bleibt farblos	ll.	ll.	farblos	C ₂ H ₅ OH ↗	C ₂ H ₅ OH ↗
XX	R = CH ₃	C ₁₁ H ₁₅ N ₃	"	Nadeln	ll.	n. l.	l.	"	"	ll.	ll.	farbl. N.	langsam Pc	langsam Pc
XXVIIIb		C ₁₈ H ₁₆ N ₄ O ₃	"	Prismen	w. l.	1:70	1:11	gelblich lösl.	warm: blauviolett	gelb l.	gelb l.	Entfärbung	langsam Pc	langsam Pc
XXIX	n = 2 x = 2,33 R = CH ₃ n = 3 x = 2	$\frac{1}{3}$ C ₃₅ H ₃₈ N ₅ O ₃ $\frac{2}{3}$ C ₃₄ H ₃₄ N ₅ O ₃	hellgelb	amorph	1:150	1:2	1: < 2	gelb-orange lösl.	violett l. (→ Pc)	n. l.	bräunl. orange lösl.	Entfärbung + Pc	"	Pc
XXIX	R = CH ₃ n = 3 x = 2	C ₄₃ H ₃₂ N ₁₀ O ₃	"	"	w. l.	1:5	1: < 2	orange lösl.	violett lösl. (→ Pc)	n. l.	bräunl. orange lösl.	"	"	Pc
XXIX	R = CH ₃ n = 4 x = 2 R = CH ₃	C ₅₁ H ₃₆ N ₁₂ O ₃	gelb	"	w. l.	1:9	1:6	"	"	n. l.	"	"	"	Pc
XL		C ₂ H ₂₃ N ₅ O ₄	hellgelb	lange Prismen	s. w. l.	w. l.	1:11	gelb, l.	violett*	n. l.	gelb l.	Entfärbung	—	—
XXXVIII		C ₂₆ H ₂₂ N ₇ O ₂	fast farblos	flache Prismen	n. l.	n. l.	1:30	gelb, l.	violett blau	gelblich w. l.	gelblich l.	"	—	—
XXXIX		C ₃₅ H ₃₀ N ₉ O ₃	hellgelb	amorph	l.	1:100	1:5	orange gelb l.	"	—	—	—	—	—
XXXVIIIa		C ₃₄ H ₁₇ N ₇ Na+1,7 H ₂ O	grünl. gelb	Nadeln	w. l.	n. l.	w. l.	orange gelb l.	violett blau (langs. Entf.)	gelb, l. → Entf.	gelb, l. → Entf.	Entfärbung (Spur Pc)	Entfärbung	grünl. l.
XLII		C ₁₀ H ₁₁ N ₂ O ₂ CuCl ₂	oliv-gelb	Nadeln	w. l.	w. l.	l. blaugrün Zers.	Zers.	Zers.	Entf. Zers.	n. l., + H ₂ O → Zers.	heiß: brauner N.	—	—
XLIII		C ₂₄ H ₃₂ N ₄ O ₄ CoCl ₂	türkisblau	derbe Krist.	l. l.**) türkisblau	w. l. blau	Zers.	Zers.	Zers.	Zers.	l. blau → Zers.	heiß: brauner N.	—	—
XLIVa/b		C ₈ H ₈ N ₃ O ₆ CuI ₂	grünl. gelb	derbe, spitze Kristalle	n. l.	n. l.	n. l. Zers.	oliv brauner N.	gelb brauner N.	n. l.	n. l.	heiß: brauner N.	wenig CuPc	braune Krist.
XLV		C ₁₆ H ₁₈ N ₆ O ₃ CuI ₂	graublau	würfelförmig oder quaderförmig kristallin	n. l.	n. l.	n. l.	grüner N.	rotbrauner N.	n. l. → violett, Zers.	n. l.	brauner N.	helle grüne Lösg., etwas CuPc	dunkelbraune Kristalle kein Pc
XLVI		C ₃ H ₇ N ₃ CuI ₂	(fahl)braun	Spur l.	n. l.	n. l.	n. l.	rotbrauner N.	bleibt rotbrauner N.	n. l.	n. l.	n. l.	graugrüner N. + Spur CuPc	kaum Änderung kein Pc
XLVII		C ₈ H ₈ N ₃ CuI ₂	hellbraun	kl. Prismen (Drusen)	"	n. l.	Spur 1: gelbbraun	brauner N.	bleibt brauner N.	Spur 1: gelb	n. l.	n. l., heiß: Zers.	→ heller gelb, etwas CuPc.	keine Änderung
XLVIII		C ₁₆ H ₁₇ N ₆ O ₄ CuI ₂	dunkelbraun	kristallin	Spur 1: bräunl.	n. l.	Spur 1: bräunlich n. l.	U.*** → flockiger brauner N.	gelbbrauner N.	n. l.	n. l.	n. l.	gelbe L. etwas CuPc	—
LII		C ₁₈ H ₁₅ N ₄ O ₂ CuI ₂	grünlich schwarz	kristallin	n. l.	n. l.	n. l.	braungelb l.	wenig Hydros. → CuI, mehr Hydros. → blau + etwas CuPc	—	n. l.	—	—	—
XXXVIIIb		C ₁₆ H ₁₁ N ₅ O ₂ CuNaCl + C ₃₄ H ₁₆ N ₇ O ₂ CuNa ₂ Cl	bläß gelbgrün	amorph	w. l. olivgelb	n. l.	w. l. gelb	U. → bräunl. gelb l.	grüner N. heiß: grünblauer N. Leuko + CuPc	Teil gelb l.	→ braungelber N.	Teil-Zers. + grüner N. + wenig CuPc	gelbl. Lösg. + CuPc	amorpher brauner N. + CuPc leicht CuPc
XXXVIIIc		C ₃₄ H ₁₅ N ₇ O ₂ Cu + C ₃₂ H ₁₉ N ₉ O ₂ Cu	fahl graubraun	amorph bis mikrokrist.	w. l.	n. l.	w. l.	→ brauner bleibt w. l.	sofort CuPc	n. l.	w. l. braungelb	CuPc	(heller →) CuPc	rasch CuPc
LXIV		C ₃₄ H ₁₂ N ₈ O ₂ Cu	olivsch. braungelb	prismat. kristallin	w. l.	w. l.	olivbraun l.	bräunl. olivgelb l.	sofort CuPc	n. l.	ll. braungelb	CuPc	CuPc	—

LIII	$C_{42}H_{30}N_{10}Cu$	olivgelb	Prismen	n. l.	n. l.	w. l.	n. l.	n. l.	→ grüner n. l.	rasch	CuPc	n. l.	braungelb l. → kr. N.	CuPc	rasch
LIV	$C_{48}H_{32}N_{12}O_2Cu$	fahl lehm- gelb	amorph	bräunl. gelb l.	braun- gelb l.	II. braungelb	II.	→ stärker bräunl. gelb	kalt langsam, heiß rasch	heiß rasch	CuPc	n. l.	sofort CuPc	CuPc	CuPc
LV	$C_{42}H_{31}N_{11}O_3Cu$	violett- braun	Würfel	w. l.	I.	II.	kräftig oliv- gelb l.	bleibt w. l.	kalt langsam, heiß rasch	heiß rasch	CuPc	n. l.	sofort CuPc	CuPc	"
LVIIa	$C_{43}H_{32}N_{14}Cu$	hell lehm- gelb	kl. Nadeln Prismen	n. l.	n. l.	w. l.	bleibt w. l.	→ etwas grün- licher	kalt langsam, heiß rasch	heiß rasch	CuPc	n. l.	braungelb l. → heller N.	CuPc	"
LVIIb	$C_{43}H_{31}N_{13}OCu$	hell lehm- gelb	kl. Pris- men	Spur l.	Spur l.	w. l.	w. l.		kalt langsam, heiß rasch	heiß rasch	CuPc	n. l.	braungelb l. → heller, krist. N.	CuPc	"
LIXd	$C_{50}H_{32}N_{12}CoII$	kräftig gelbbraun	Rhomben	U. krist. → amorph	n. l.	n. l.	n. l.		kalt kaum, heiß CoPc	heiß CoPc	CuPc	n. l.	heller, grü- ner, heiß: CoPc	heller → CoPc	rasch CoPc
LIXp	$C_{41}H_{34}N_{12}OCu$	orange	Rhomben	w. l. gelb	w. l.	w. l.	n. l.		rasch CoPc od. LeukoCoPc	rasch CoPc	CuPc	n. l.	orange gelb l. heiß: krist. N.	heller → CoPc	"
LIXa	$C_{40}H_{32}N_{11}CoIIICl$	gelbbraun	unregelm. Rhomben	n. l.	n. l.	n. l.	bräunl. gelb, orange l.		rasch CoPc oder Leuko CoPc	rasch CoPc	CuPc	n. l.	n. l.	fahlbraun → CoPc	CoPc
LXa	$C_{40}H_{33}N_{13}CoIII$	braun- orange	derbe Prismen	Spur l	w. l.	II. gelb orange	orange gelb		rasch CoPc od. Leuko CoPc	rasch CoPc	CuPc	n. l.	II. goldgelb heiß: krist. N.	fahler gelb → CoPc	rasch CoPc
LXb	$C_{42}H_{35}N_{13}CoIII$	goldorange	unregelm. Rhomben	n. l.	n. l.	orange- gelb l.	löslich löslich		rasch CoPc od. LeukoCoPc	rasch CoPc	CuPc	I. gelb	kalt gelb l. heiß: gelber N.	fahler grünlich → CoPc	"

*) Ohne Pyridin fällt Leuko-Verbindung in blauen Nadeln an. **) Mit $H_2O \rightarrow$ Zers., in Aceton II., blau. ***) U. = Umwandlung.

poly-isoindolenine kann nach der Zwischentrocknung auch in einer reduzierend wirkenden Flotte entwickelt werden.

Die Nachbehandlung umfaßt das übliche Mälzen, Spülen und Seifen. Um nicht fixierte Farbstoffreste leichter zu entfernen, kann man dem Seifenbade „Levegal K“ (0,5 g/l) zusetzen. Bei nicht vollkommen entwickelten Drucken kommt es vor, daß die übliche Nachbehandlung nicht ausreicht und daß der Farbton durch noch vorhandene Zwischenprodukte zu grün und stumpf ausfällt. Es ist dann zu empfehlen, die Ware einer Säurenachbehandlung durch 10–15 min langes Kochen mit verd. Ameisensäure (30 g/l) zu unterziehen. An Stelle der Ameisensäure kann man auch ein Gemisch von Ameisensäure und Oxalsäure bzw. Salzsäure oder Schwefelsäure bei entsprechend geringeren Säurekonzentrationen und Verweilzeiten verwenden. Sehr günstig wirken ferner geringe Mengen schwefliger Säure.

Die Druckpasten und Klotzlösungen der Amino-imino-mono-isoindolenine, deren Zubereitung im Zusammenhang mit den jeweiligen Arbeitsvorschriften für die Entwicklung und Nachbehandlung aus den Kundenrundschriften der Farbenfabriken Bayer ersichtlich ist, haben eine beschränkte Haltbarkeit, weil der gelöste Anteil des Isoindolenins bei Temperaturen über 20 °C hydrolytisch aufgespalten wird. Sie müssen deshalb kalt angesetzt und aufbewahrt werden (Eisschrank) (vgl. Kurven Bild 1, S. 138).

Mit den Amino-imino-isoindoleninen ist der Reserve-
druck möglich. Da die Klotze beim Zwischentrocknen unter geringer Farbstoffbildung zum Vergrünen neigen können, ist die Vordruckreserve sicherer als die Überdruckreserve. Als Reservierungsmittel kommen entweder saure oder alkalische Stoffe (Oxalsäure oder Natronlauge) in Betracht, die das Isoindolenin zerstören, oder solche Verbindungen, welche mit dem Amino-imino-isoindolenin durch Austausch der Amino- (und Imino-) Gruppe reagieren und dadurch die Farbstoffbildung verhindern. Derartige Stoffe sind starke primäre aliphatische Amine, z. B. das Reservierungsmittel „Phthalotrop“.

Die Entwicklung des Kupfer- und Nickel-phthalocyanins ist auch möglich, wenn man an Stelle der freien Amino-imino-isoindolenine ihre leicht löslichen Salze (Acetate, Formiate, Lactate usw. oder die schwer löslichen Salze (Nitrate usw.) mit der äquivalenten Menge Natronlauge einsetzt. Auch Schiffsche Basen (z. B. hergestellt mit Acetaldehyd) oder Diazoamino-Verbindungen (z. B. mit diazotiertem Anilin erhalten) ergeben volle und klare Drucke.

Bereits im Handel befindliche Amino-imino-isoindolenine der Farbenfabriken Bayer sind Phthalogenbrillantblau IF3G (unsubstituiert) und Phthalogenbrillantgrün IFFB (Phenyl-Derivat mit dem Phenyl-Rest in der 5- bzw. 6-Stellung).

Unsere Ausführungen über die Entwicklung des Kupfer- und Nickel-phthalocyanins aus den Amino-imino-isoindoleninen machen es verständlich, daß die Anwendung dieser Produkte sorgfältiges Arbeiten¹⁷⁾ verlangt. Dieses wird belohnt durch die Schönheit der erhaltenen Farbtöne, welche außergewöhnliche Echtheiten aufweisen.

Auf die in dieser Veröffentlichung beschriebenen Verbindungen und ihre Anwendung beziehen sich die nachstehenden Patente, welche weitere experimentelle Angaben enthalten.

¹⁷⁾ F. Gund, J. Soc. Dyers Colourists 1953, 671. A. Schmitz: Textil-Praxis 7, 722 [1952]. A. Schmitz, Melland-Textilber. 35, 274 [1954].

DBP. 879102 Herstellung von 1-Alkoxy-3-imino-(1-amino-3,3-dialkoxy)-isoindoleninen.
 879100 Herstellung von 1-Amino-3-imino-isoindoleninen.
 906935 Zusatz von 879100: Herstellung aus Trichlor-isoindoleninen.
 904287 Herstellung von 1,3,3-Trichlor-isoindoleninen.
 879101 Herstellung von Alkoxy-imino-poly-isoindoleninen.
 914250 Herstellung von Schwermetall-poly-isoindoleninen.
 888837 Anwendung der Alkoxy- und Amino-imino-isoindolenine.
 839939 Herstellung von Kobalt-poly-isoindoleninen.
 855710 Zusatzpatent zu 839939: Herstellung mit NH_4NO_3 .
 861300 Anwendung der Kobalt-poly-isoindolenine.

899698 Zusatzpatent zu 861300: Anwendung mit Alkali und Lösungsmitteln.
 franz. Pat. 1088720: Umsetzung von Kobalt-poly-isoindoleninen mit Polyaminen.

Die grundlegenden Versuche zur Entwicklung von Phthalocyanin-Farbstoffen auf der Faser wurden in enger Zusammenarbeit mit H. Barth ausgeführt. Bei der späteren Bearbeitung der Anwendungstechnik beteiligten sich ferner F. Gund, W. Schönberger, A. Schmitz, J. Eibl und R. Schwaebel. Als Mitarbeiter von H. Barth sind außerdem H. Bremer und H. Menrath (+) zu nennen.

Eingegangen am 2. August 1955 [A 685]

Spektroskopische Beobachtungen an einfachen ungesättigten Ketonen

Von Prof. Dr. R. MECKE und Dipl.-Chem. K. NOACK

Aus dem Institut für physikalische Chemie der Universität Freiburg/Br.

Anomales Absinken der Extinktionskoeffizienten bzw. Absorptionsmaximaverschiebungen bestimmter Ketone werden durch das Zusammentreffen von Hyperkonjugationseffekten mit sterischer Hinderung erklärt.

Indem wir Arbeiten des einen von uns zusammen mit R. Heilmann und G. de Gaudemaris^{1, 2)} fortsetzen, die sich mit der Stellung und Wanderung der C=C-Doppelbindung in ungesättigten Ketonen und ihrer Ultraviolettabsorption befaßten, haben wir die Infrarotspektren der in Tabelle 1 aufgeführten Verbindungen im NaCl-Gebiet aufgenommen.

Nr.	Verbindung	C=O-Valenzschwingung
I	3,4-Dimethylpenten-3-on-2	1686 cm^{-1}
II	3,4-Dimethylhexen-3-on-2	1684 cm^{-1}
III	3,4-Dimethylhepten-3-on-2	1686 cm^{-1}
IV	3,4-Dimethylpenten-4-on-2	1712 cm^{-1}
V	3,4-Dimethylhexen-4-on-2	1709 cm^{-1}
VI	3,4-Dimethylhepten-4-on-2	1712 cm^{-1}

Tabelle 1. IR-Absorption der untersuchten Ketone

Im Ultravioletten haben, wie bereits²⁾ berichtet, die konjugiert ungesättigten Verbindungen I, II, III ihre Hauptabsorptionsbande an der nach der Woodward'schen Regel³⁾ zu erwartenden Stelle bei 246 $\text{m}\mu$, aber mit einem unerwartet niedrigen Extinktionskoeffizienten:

	Keton		Semicarbazon		Dinitrophenylhydrazon	
	λ_{max}	ϵ_{max}	λ_{max}	ϵ_{max}	λ_{max}	ϵ_{max}
3,4-Dimethylpenten-3-on-2	247 $\text{m}\mu$	7900	240 $\text{m}\mu$	11450	367 $\text{m}\mu$	21900
3,4-Dimethylhexen-3-on-2	246 $\text{m}\mu$	6600	239 $\text{m}\mu$	10350	367,5 $\text{m}\mu$	22250
3,4-Dimethylhepten-3-on-2	246 $\text{m}\mu$	6410	236 $\text{m}\mu$	12800		
3-Methylpenten-3-on-2	229 $\text{m}\mu$	11090	259,5 $\text{m}\mu$	23800	377 $\text{m}\mu$	26000
4-Methylpenten-3-on-2 (Mesityloxyd)	236 $\text{m}\mu$	12000	260 $\text{m}\mu$	11200	379 $\text{m}\mu$	22500
2-Methyl-acetyl-1-cyclohexen-1 ^{3, 4)}	249 $\text{m}\mu$	6890	240 $\text{m}\mu$	10360	365 $\text{m}\mu$	24000
1-Acetylcyclohexen-1 ^{3, 4)}	232 $\text{m}\mu$	12500	260 $\text{m}\mu$	24600	377 $\text{m}\mu$	22500

Tabelle 2. Ultraviolett-Absorption der untersuchten Ketone

Als Ursache für den niedrigen Extinktionskoeffizienten hatten wir zunächst eine Verunreinigung der α, β -ungesättigten Ketone mit β, γ -ungesättigtem Material vermutet²⁾. Die IR-Spektren zeigen jedoch, daß eine solche nicht vorhanden ist. Dadurch wird die in unserer früheren Arbeit ausgesprochene Annahme über die Ursache der anomalen UV-Absorption hinfällig.

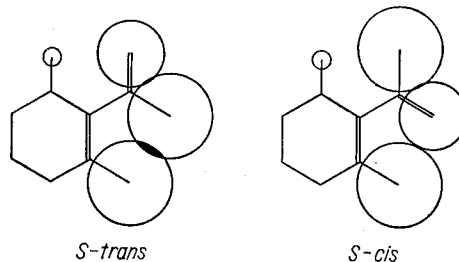
¹⁾ R. Heilmann, G. de Gaudemaris u. K. Noack, Bull. Soc. Chim. France 1954, 990.

²⁾ R. Heilmann, G. de Gaudemaris u. K. Noack, ebenda 1954, 992.

³⁾ R. B. Woodward, J. Amer. chem. Soc. 63, 1123 [1941].

Ähnlich wie die UV-Absorption der Carbonyl-Verbindungen selbst (beim Keton Verminderung des Extinktionskoeffizienten auf die Hälfte des „normalen“ Wertes) ist auch diejenige funktioneller Derivate, z. B. der Dinitrophenylhydrazone und der Semicarbazone, unerwartet. Das Maximum ist nämlich nach kurzen Wellen verschoben. Entsprechende Beobachtungen liegen auch für das Paar 2-Methyl-acetyl-1-cyclohexen-1 und 1-Acetyl-cyclohexen-1^{4, 5)} vor.

Die Ursache für diese Anomalien wird in der sterischen Hinderung der beiden Methyl-Gruppen bei der ebenen



s-trans-Konfiguration gesucht. Voitle und Turner⁴⁾ versuchen wahrscheinlich zu machen, daß das System in der ungehinderten s-cis-Konfiguration vorliege, der wegen der gegenüber der ebenen s-trans-Form verringerten Länge des konjugierten Systems die anomal niedrige Absorption zukomme. Braude und Mitarbei-

ter⁵⁾ nehmen an, daß die sterisch gehinderte, nicht ebene s-trans-Form vorliege; die Störung der Konjugation durch das Herausdrehen aus der Ebene sei die Ursache für die beobachtete anomale Absorption.

Uns scheinen aber beide Deutungen nicht zu genügen, denn auch beim Mesityloxyd, das ja „normal“ absorbiert, tritt modellmäßig in der s-trans-Form die gleiche sterische Hinderung auf wie beim 2-Methyl-acetyl-1-cyclohexen-1. Die beschriebenen Anomalien beobachtet man aber immer

⁴⁾ R. B. Turner u. D. M. Voitle, ebenda 73, 1403 [1951].

⁵⁾ E. A. Braude, E. R. H. Jones u. H. P. Koch, J. chem. Soc. [London] 1949, 1890.