

136. Beitrag zur Deutung der Lichtechnheit bei den Chinophtalon-Farbstoffen

von **B. K. Manukian¹⁾, P. Niklaus und H. Ehrsam**

Farbendepartement der SANDOZ A.G., Basel
und Technisch-chemisches Laboratorium der Eidg. Technischen Hochschule, Zürich

(13. III. 68)

Zusammenfassung. – 1. Mit Hilfe von IR.- und NMR.-spektroskopischen Untersuchungen wird das Vorliegen von intramolekularen Wasserstoffbrücken bei 3'-Hydroxychinophtalon wahrscheinlich gemacht. Die bei 3'-Hydroxychinophtalonfarbstoffen stets gefundene hohe Lichtechnheit scheint dennoch durch die H-Brücke zwischen dem OH in 3'-Stellung und dem C=O des Anhydrid-Fünfrings bedingt zu sein.

2. Umsetzungen von Pyromellitsäure-dianhydrid (V) mit Chinaldin bzw. 3-Hydroxychinaldin lieferte eine Anzahl neuerer Chinophtalon-Abkömmlinge. Die beiden hydroxyhaltigen «Dichinophtalon»-Pigmente XXII & XXIII zeigten in Weich-PVC gute Licht- und Migrierechtheit.

Seit der Entdeckung des Chinophtalons durch JACOBSEN [1] im Jahre 1882 erfuhr diese Farbstoff-Reihe drei «Renaissance»-Perioden. Die erste liegt in der Zeit zwischen 1901–1906, als EIBNER und Mitarbeiter sich eifrig mit dem Bildungsmechanismus dieses Grundkörpers befassten [2]. Als Resultat dieser Periode tauchten die ersten Chinophtalon-Derivate (Chinolingelb S, Chinolingelb H usw. [3]) im Handel auf. Daraufhin wurde es eine Zeitlang still, bis dann KUHN sich um das Jahr 1932 mit der Frage der Farbe und Konstitution des Chinophtalons auseinandersetzte [4]. In Patenten dieser zweiten Periode wird unter anderem mitgeteilt, dass das 3'-Hydroxychinophtalon nach der Sulfurierung (Mono-, Di- und Tri-sulfosäuregruppen enthaltend) lichtechte Säurefarbstoffe liefert [5]. Der wohlbekannte gelbe Wollfarbstoff Supra Lichtgelb GGL (die Monosulfosäure des 3'-Hydroxychinophtalons [6]) stammt aus dieser Zeit. Die Vermutung, es liessen sich durch Einführung von anderen Substituenten in das Chinophtalongerüst weitere lichteche Farbstoffe synthetisieren, erfüllte sich nicht [7]. Erfahrungsgemäss stand nur fest, dass die 3'-Hydroxychinophtalone sehr lichteche sind, wobei man sich über die Ursache dieser hohen Lichtechnheit keine Gedanken machte [8]. Nach diesen Untersuchungen gerieten die Chinophtalone weitgehend in Vergessenheit²⁾ und wurden erst von ca. 1950 an wieder aktuell, als man bei ihnen die Möglichkeit der Verwendung zur Färbung von Kunstfasern und Plastmassen [9] sowie gewisse therapeutische Eigenschaften entdeckte [10]. Diese dritte «Renaissance»-Periode ist generell dadurch gekennzeichnet, dass man vorwiegend die sehr lichtechten Derivate des 3'-Hydroxychinophtalons, untersuchte im Bestreben ihre übrigen coloristischen Eigenschaften durch Einführung von weiteren Substituenten zu verbessern. Es wurden Chinophtalon-Farbstoffe patentiert, bei welchen entweder nur der Chinolin-Rest oder nur der Phtalsäure-Rest oder aber beide Reste substituiert sind [11]. Ausgehend von Benzol-polycarbonsäure (statt von Phtalsäure) war man sogar be-

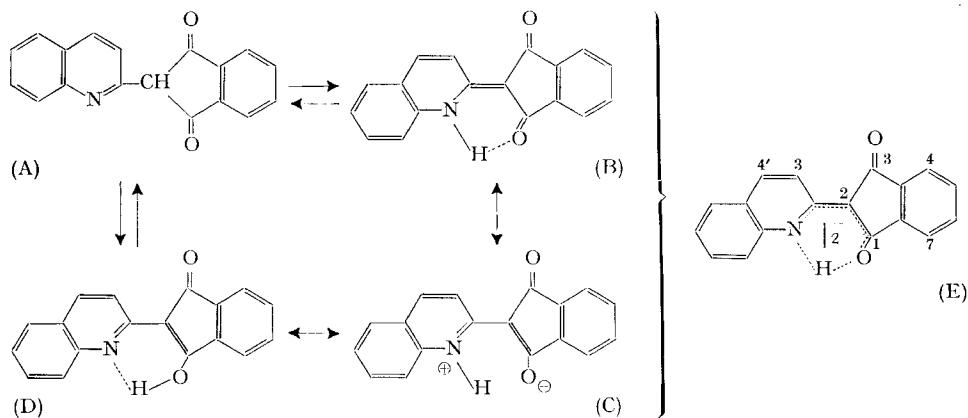
¹⁾ Teil einer Habilitationsschrift, ausgeführt und eingereicht am Technisch-chemischen Institut der ETH Zürich im März 1965.

²⁾ Vgl. Lit. [6b] letzten Abschnitt vom Kapitel Chinophtalon-Farbstoffe.

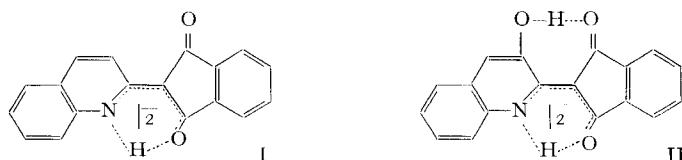
strebt «doppelte» bzw. «bandwurm»-förmige Chinophtalonfarbstoffe herzustellen, um einerseits die Farbe von Gelb nach Rot zu verschieben und anderseits die Schwerlöslichkeit des Produktes zu erhöhen [12].

Da diese dritte Periode immer noch andauert und über die Ursache der Lichtechnheit von 3'-Hydroxychinophtalonfarbstoffen nichts Konkretes vorliegt, haben wir versucht diese Sachlage etwas zu klären.

Kürzlich konnten wir zeigen [13], dass die in den Patentschriften immer wieder vorkommende Strukturformel A der Chinophtalonmolekel nicht richtig sein kann [12b] [14]. Vielmehr kommen die mit A isomeren Formeln B, C und D (in der Formel



E zusammengefasst) in Frage, denn IR.- und NMR.-spektroskopische Untersuchungen erweisen das Vorliegen einer enolischen Struktur bzw. eines stark assoziierten Protons [4] [13]. Ausserdem wurde über die Auswirkung der in 3'-Stellung (im Chinolinring) eingeführte Hydroxy-Gruppe auf die charakteristische C=O-Absorption des Chinophtalons hingewiesen. In der vorliegenden Abhandlung möchten wir nun über den Keto-Frequenzabfall bei den in 3'-Stellung hydroxylierten Chinophtalonen, über die damit verbundene Lichtechnheit und über neue, ausgehend von Pyromellitsäure synthetisierte Chinophtalone berichten.



Bekanntlich zeigt das Chinophtalon (I) im IR.-Spektrum eine spezifische C=O-Absorption bei $1680 \pm 10 \text{ cm}^{-1}$ (vgl. Fig. 1). Im Vergleich dazu ist im Spektrum von 3'-Hydroxychinophtalon (II) (vgl. Fig. 2) die betreffende C=O-Frequenz um ca. 30 cm^{-1} zur kleineren Wellenzahl hin verschoben ($\nu_{\text{C=O}}$: $1650 \pm 10 \text{ cm}^{-1}$). Diese Frequenzverminderung beruht offensichtlich auf der Bildung einer Wasserstoffbrücke zwischen dem C=O und der HO-Gruppe in 3'-Stellung. Tatsächlich zeigt II eine abnorme HO-Absorption bei 2470 cm^{-1} (vgl. Fig. 2), was auf das Vorliegen einer stark assoziierten H-Brücke hinweist [15]. Die Frage bleibt aber offen, ob diese H-Brücke intramolekular oder intermolekular ist. Typisch für letzteres wäre eine Verschiebung der HO-

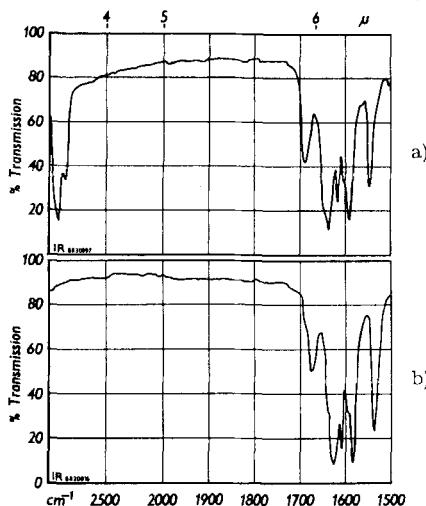


Fig. 1. IR-Spektrum von Chinophthalon
a) in Nujol, b) in Methylenbromid

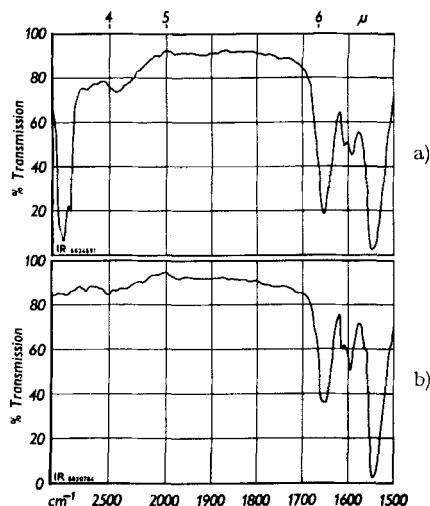


Fig. 2. IR-Spektrum von 3'-Hydroxychinophthalon
a) in Nujol, b) in Methylenbromid

Banden in den IR.-Spektren einer Verdünnungsreihe in apolaren Lösungsmitteln gewesen [16]. Wegen ungenügender Löslichkeit des Hydroxychinophthalons konnte jedoch dieser Versuch nicht ausgeführt werden. Immerhin weist das 3'-Hydroxychinophthalon in festem Zustand (Nujol) und in Lösung (ca. 3-proz. in Methylenbromid und 0,1 mm Schichtdicke), genau das gleiche IR.-Spektrum auf (vgl. Fig. 2a und 2b).

Im Sichtbaren bewirkt die Einführung einer OH-Gruppe in 3'-Stellung bei I (\rightarrow II) und III (\rightarrow IV) einen geringen bathochromen Effekt neben einer kleinen Erhöhung der Extinktion (vgl. Fig. 3).

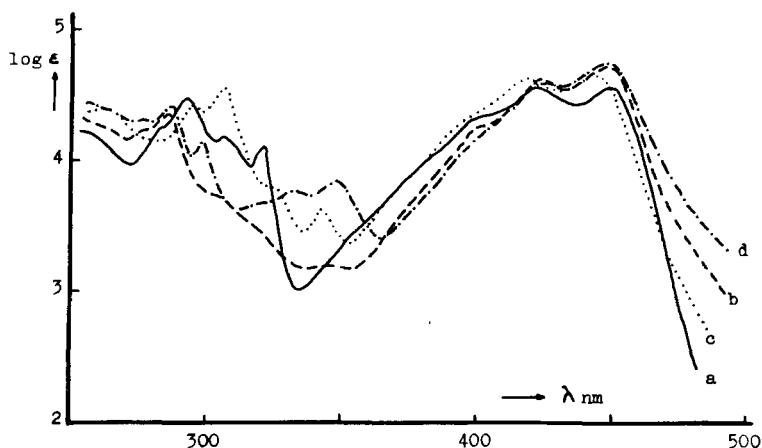


Fig. 3. UV-Absorptionsspektren in Chloroform

- a) Chinophthalon (I)
- b) 3'-Hydroxychinophthalon (II)
- c) Tetrachlorchinophthalon (III)
- d) 3'-Hydroxy-tetrachlorchinophthalon (IV)

Da aus den erwählten Untersuchungen die inter- oder intramolekulare Natur der Wasserstoffbrücke nicht sicher hervorgeht, versuchten wir diese Frage mit Hilfe kernmagnetischer Messungen zu lösen [17]. Die geringe Löslichkeit von II verunmöglicht die Aufnahme einer Verdünnungsreihe in apolaren Lösungsmitteln³⁾. In polaren Lösungsmitteln hingegen hat man mit sich konkurrenzierenden intra- und intermolekularen Assoziationen zu rechnen, wobei zu den letzteren auch die Assoziation der Verbindung mit dem Lösungsmittel zu zählen ist. Diese Assoziationen stehen untereinander im Gleichgewicht und die resultierende Chemische Verschiebung ist ein Mittelwert⁴⁾, welcher von der Stärke der Protonen- und Elektronendonatoren abhängt. Sie ist deshalb stark vom Lösungsmittel abhängig [18].

Bei besonders starken intramolekularen H-Brücken besteht nun die Möglichkeit, dass das Gleichgewicht so gut wie ganz zur Seite der intramolekularen Wasserstoff-

Tabelle 1. *Chemische Verschiebung δ der austauschfähigen Protonen in ppm*

Verbindung	Lösungs- mittel	CDCl ₃	(Me ₂ N) ₃ PO	(CD ₃) ₂ SO	AsCl ₃	$\Delta\delta$
Chinophthalon	(H _e)	14,0 (b)	14,2 (b)	14,05 (b) ^{a)}	14,2 (b)	0,2
3'-Hydroxychinophthalon	(H _e)	15,3 (b)	15,2 (b)	15,0 (sb) ^{a)}	15,2 (b) ^{b)}	0,3
	(H _c)	13,8 (s)	13,52 (s)	13,55 ^{a)}	13,5 (b) ^{b)}	0,3
Essigsäure		11,6 (s)	12,3 (b)	11,8 (b)	11,0 (s)	ca. 1,3
Benzoesäure		11,1 (b)	13,6 (b)	12–13 (sb) ^{c)}	12,25	ca. 2,5

(b) breit, (sb) sehr breit, (s) schmal; ($\Delta\delta$): überstricherener Bereich des Signals in den vier Lösungsmitteln

^{a)} Zur Erhöhung der Löslichkeit bei 80° aufgenommen.

^{b)} Bei wasserhaltigem AsCl₃ leichte Verschiebung der δ -Werte.

^{c)} Schlecht definiert.

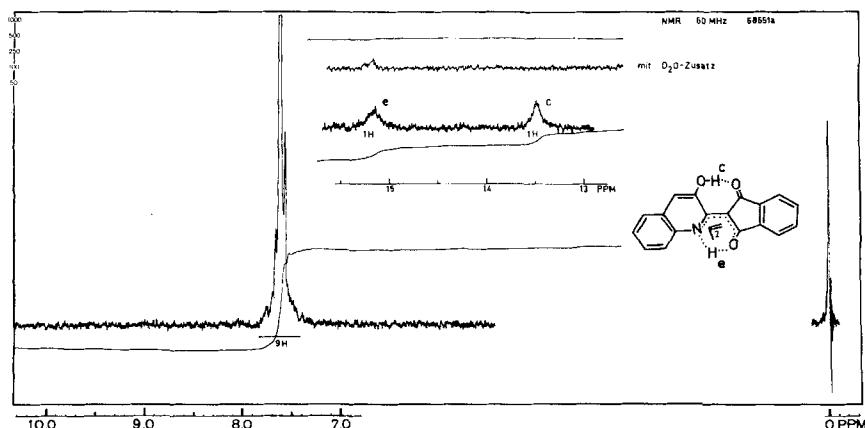


Fig. 4. NMR-Spektrum von 3'-Hydroxychinophthalon (II) in AsCl₃

³⁾ Häufig sind Farbstoffe in apolaren Lösungsmitteln so wenig löslich, dass überhaupt kein Spektrum erhalten werden kann.

⁴⁾ Bei raschem Platzwechsel der assoziierten Gruppen.

brücke verschoben ist; die Spektren sollten dann nur noch wenig lösungsmittelabhängig sein. In der IR.-Spektroskopie haben z.B. HADŽI & NOVAK [19] gefunden, dass intramolekulare H-Brücken auch in Dimethylsulfoxid-Lösung erhalten bleiben. In der NMR.-Spektroskopie haben kürzlich BLANCHARD *et al.* die geringe Abhängigkeit der Chemischen Verschiebung eines assoziierten Protons vom Lösungsmittel mit dem Vorliegen einer stark intramolekularen Wasserstoffbrücke begründet [20].

Es wurden daher die δ -Werte von 3'-Hydroxychinophtalon in vier polaren Lösungsmitteln ($CDCl_3$, $(Me_2N)_3PO$, $(CD_3)_2SO$ und $AsCl_3$) bestimmt (vgl. Fig. 4 und Tabelle 1). Wir finden für das charakteristische «Chinophtalon-Proton» H_e δ -Werte von 15,0 bis 15,3 und für das H_c -Proton (H-Brücke zwischen OH und C-O) δ -Werte von 13,5 bis 13,8 ppm. Bei Zusatz von D_2O verschwinden die beiden Singulette. Die Position der NMR.-Signale der zwei assoziierten Protonen von 3'-Hydroxychinophtalon hängt sehr wenig vom Lösungsmittel ab ($\Delta\delta$ klein). Es ist bekannt, dass Carbonsäuren durch intermolekulare H-Brücken ziemlich stabile Dimere bilden. Die δ -Werte der Säureprotonen von Essig- oder Benzoesäure sind aber viel stärker vom Lösungsmittel abhängig als die der assoziierten Protonen unserer Chinophtalone (vgl. Tabelle 1). Wir sehen keinen Grund, weshalb 3'-Hydroxychinophtalon (II) stärker intermolekular assoziiert sein sollte als die erwähnten Säuren; unseres Erachtens bestätigt daher die Konstanz der δ -Werte das Vorliegen einer intramolekularen Wasserstoffbrücke.

Neben den spektroskopischen Eigenschaften sprechen auch die geometrische Anordnung der Molekel und der Vergleich der Schmelzpunkte der Chinophtalon-Derivate unter sich gegen eine intermolekulare Assoziation (vgl. auch die Schmelzpunkte von Anthrachinon-Derivaten; Tabelle 2). Im 3'-Hydroxychinophtalon ist somit das Vorliegen starker intramolekularer H-Brücken anzunehmen.

Tabelle 2. Schmelzpunktvergleich zwischen den einzelnen Chinophtalon- und Anthrachinon-Derivaten

Verbindung	Smp. °C	Verbindung	Smp. °C
Chinophtalon	241–242		
N-Methylchinophtalon	249		
4'-Methylchinophtalon	245		
3'-Methylchinophtalon	216–217	1-Methylanthrachinon	171–172
3'-Hydroxychinophtalon	266–267	1-Hydroxyanthrachinon	190
4'-Hydroxychinophtalon	> 330	2-Hydroxyanthrachinon	302

Um den Einfluss dieser 3'-Hydroxygruppe auf die coloristischen Eigenschaften des Chinophtalons zu prüfen, haben wir eine Anzahl Modellsubstanzen in Weich-PVC ausgefärbt und auf ihre Licht- und Migrationsechtheit geprüft (vgl. Tabelle 3): Diejenigen Substanzen, welche eine OH-Gruppe in 3'-Stellung besitzen bzw. eine Wasserstoffbrücke bilden, weisen durchwegs hohe Lichtechntheit auf. Ihre Migrationsechtheit lässt hingegen noch viel zu wünschen übrig. Aus der Pigmentchemie ist wohl bekannt, dass Wasserstoffbrücken, vor allem aber eine Anhäufung von Acylamino-Gruppen ($-NH-CO-$), die Löslichkeit stark herabsetzen [21]. Ein «doppeltes» Chinophtalon würde nun weitgehend diese Faktoren in sich vereinigen, denn bei Berücksichtigung der tautomeren Chinophtalonformel B würde es die Gruppierung $-NH-\overset{\cdot}{C}=\overset{\cdot}{C}-CO-$ ent-

Tabelle 3. Färberische Eigenschaften

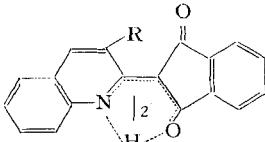
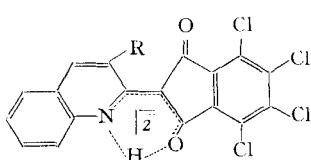
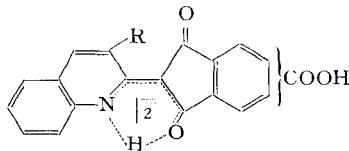
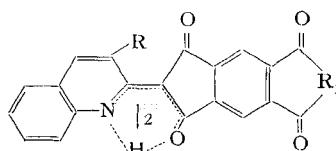
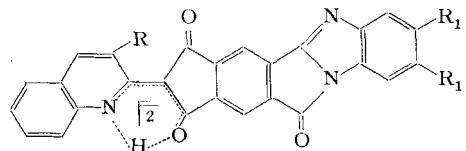
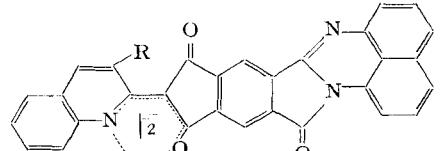
Verbindung	$\frac{R}{H}$	L (I)	M (II)	Farbton des Pigments in PVC		
				Xe	Da	
	H	1 ^{a)}	2	1		grünstichig gelb ^{r)}
	CH ₃	1	1	1		grünstichig gelb ^{r)}
	OH	8	8	1		rotstichig gelb ¹⁾
	$\frac{R}{H}$	(III)	2-3	6	1	gelb
	OH	(IV)	8	7	1 ^{b)}	rotstichig gelb ^{st)}
	$\frac{R}{H}$		1	1	1	gelb
	OH		6-7	6-7	1	rotstichig gelb
	$\frac{R}{H}$	$\frac{R_1}{O}$	1	1	1	rotstichig gelb
	H	NC ₆ H ₅	2	2	1	rotstichig gelb ^{st)}
	OH	O	6-7	6-7	1	rotstichig gelb ^{st)}
	$\frac{R}{H}$	$\frac{R_1}{H}$	3 ^{c)}	4	2	rotstichig gelb ^{st)}
	OH	H	8	8	3	gelb-braun
	OH	CH ₃	8	8	3-4	gelb-braun
	$\frac{R}{H}$		3	4-5	1	rot-braun
	OH		6	7	2	braun

Tabelle 3 (Fortsetzung)

Verbindung	L Xe	M Da	Farbton des Pigments in PVC
	$\frac{R}{H}$ $\frac{R_1}{H}$ $\frac{R_1}{OH}$	$\frac{R_1}{H}$ $\frac{7}{5}$ $\frac{6}{CH_3}$	1 ^{c)} 2 2 rotstichig gelb 7 5 1 rotstichig gelb 6 4 1 gelb-orange
	$\frac{R}{H}$ $\frac{R_1}{H}$ $\frac{R_1}{OH}$	$\frac{2}{2}$ $\frac{8}{8}$ $\frac{8}{8}$	2 2 -5 gelb-orange 8 8 4-5 beige 8 8 -5 grünstichig beige

L = Lichtechtheit, M = Migration, Xe = Xenotest, Da = Dachtest

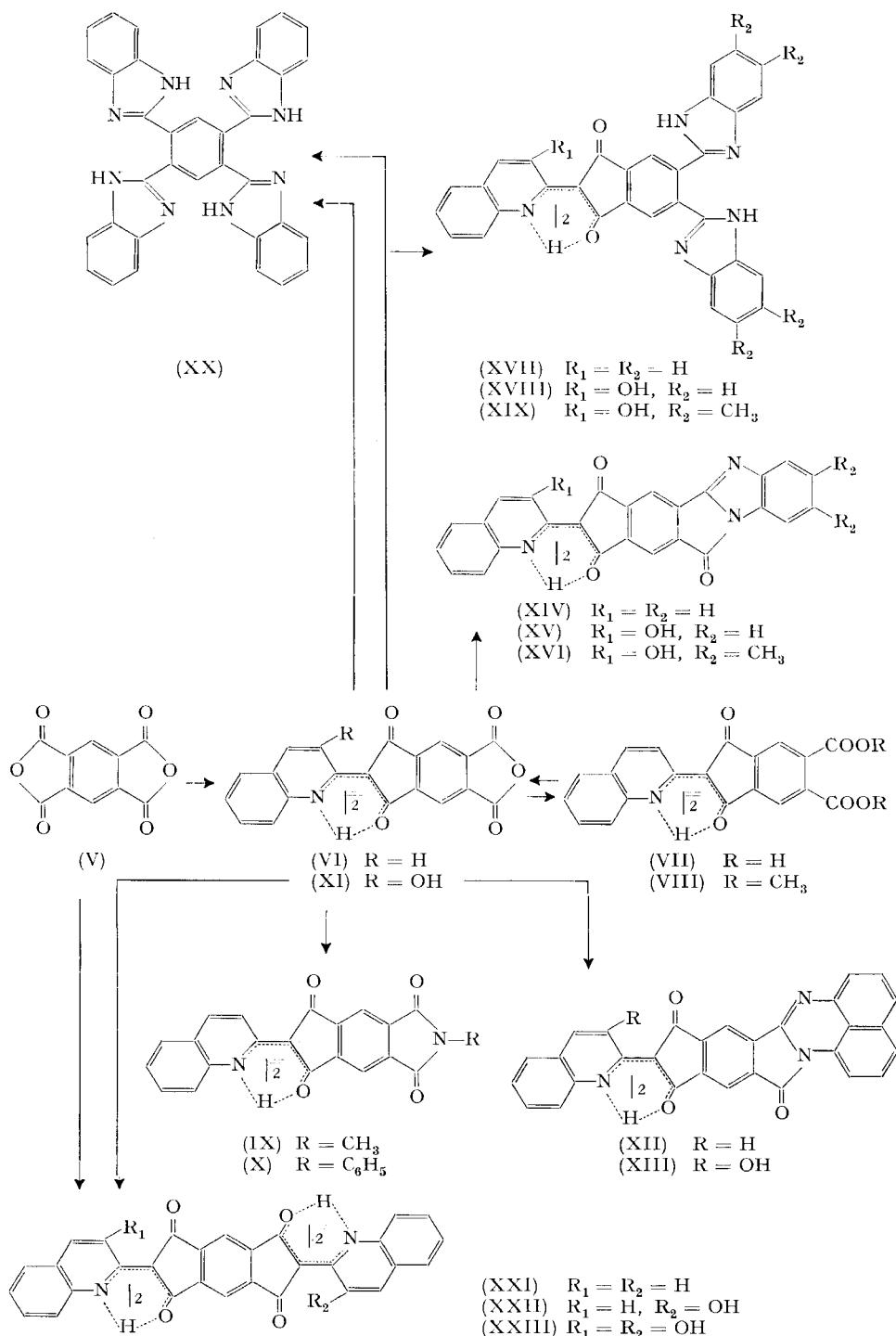
^{a)} extrapoliert, ^{b)} blüht, ^{c)} rein, ^{d)} lebhaft, ^{e)} stumpf

halten. Aus diesem Grunde haben wir von Pyromellitsäure-dianhydrid (V) ausgehend Chinophthalon-Farbstoffe synthetisiert.

Schon früher hat man versucht durch Kondensation von Chinaldin mit Pyromellitsäure-dianhydrid ein dem Chinophthalon im Aufbau gleichendes, jedoch doppelseitig kondensiertes Produkt zu erhalten [22] [5a] [9a]. Dabei wurde vorwiegend der Monokondensationskörper VI isoliert. Durch die Wahl eines geeigneten Lösungsmittels und Reaktionsdauer lässt sich jedoch auch das Dikondensationsprodukt XXI herstellen. Beim Arbeiten in inerten, hochsiedenden Lösungsmitteln wie Nitrobenzol und α -Chlornaphthalin, ohne Katalysatoren wie Zinkchlorid, Phosphorsäure [10] [23] usw., haben wir folgende Resultate erhalten.

Eine $1\frac{1}{2}$ -stündige Umsetzung von Pyromellitsäure-dianhydrid (V) mit Chinaldin in Nitrobenzol lieferte die orange, kristalline Verbindung VI (Zers.-P. ca. 395–397°). Ihr in Nujol aufgenommenes IR.-Spektrum zeigte neben dem Anhydrid-Dublett bei 1845 & 1770 cm^{-1} auch die charakteristische Chinophthalon-Absorption bei 1680 cm^{-1} . Durch alkalische Verseifung ging VI in die entsprechende Dicarbonsäure VII über, welche sich mit Diazomethan zu VIII verestern liess. Die Sublimation von VII lieferte wiederum das Ausgangsprodukt. Eine Kondensation von VI mit Methylamin bzw. mit Anilin führte zu den Imiden IX und X in Ausbeuten von 58 bzw. 88% d.Th.

Schon bei kürzerer Reaktionszeit ergab die entsprechende Umsetzung von V mit 3-Hydroxychinaldin das Monohydroxy-Kondensationsprodukt XI. Aus VI und XI



haben wir neue Chinophthalon-Farbstoffe aus der Reihe der Pyromellitsäure hergestellt.

So lieferte z. B. eine Kondensation von VI bzw. von XI mit 1,8-Diaminonaphthalin die Naphtypyrimidin-Verbindungen XII und XIII, die wir willkürlich mit *trans*-Stellung der beiden Carbonylgruppen formulieren⁵⁾. Diese Formulierung wurde auch bei den übrigen Chinophthalon-Farbstoffen verwendet.

Umsetzungen von VI und XI z. B. mit *o*-Phenyldiamin bzw. mit 1,2-Dimethyl-4,5-diamino-benzol ergaben je nach Reaktionsbedingungen die Verbindungen XIV, XV, XVI, XVII, XVIII, XIX. Bei der Verwendung eines sehr hohen Überschusses an *o*-Phenyldiamin und unter drastischen Bedingungen lässt sich das 1,2,4,5-Tetrakis-(2-benzimidazolyl)-benzol (XX) isolieren. Das bedeutet, dass das aromatische Diamin imstande ist den Chinaldinanteil aus der Verbindung VI zu verdrängen.

Die coloristische Prüfung dieser Verbindungen in PVC zeigte, dass nur die hydroxylhaltigen Farbstoffe, also solche welche intramolekulare H-Brücken bilden, eine hohe Lichtechtheit aufweisen (Tabelle 3). Ihre Migrationsechtheiten hingegen waren ungenügend. Wie schon erwähnt, sollten Dikondensationsprodukte eine verbesserte Migrationsechtheit aufweisen.

Ausgehend von V bzw. von VI wurden die doppelseitig kondensierten Farbstoffe XXI, XXII und XXIII synthetisiert. Im IR. (Nujol) findet man für XXI eine C=O-Absorption bei 1678 cm^{-1} (Fig. 5, Stelle 2), für XXII eine erste C=O-Absorption bei

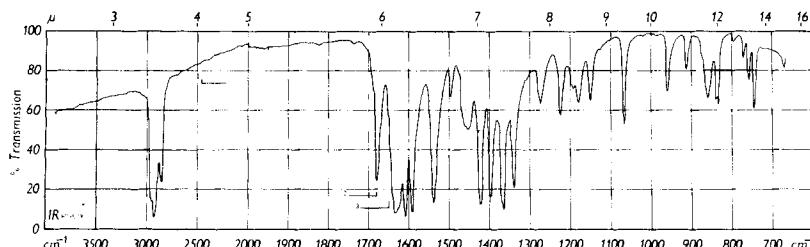


Fig. 5. IR.-Spektrum von XXI in Nujol

1675 cm^{-1} dann eine zweite bei 1645 cm^{-1} (Schulter) und ferner für die assozierte OH-Gruppe eine Bande bei $2500\text{--}2450\text{ cm}^{-1}$ (Fig. 6, Stellen 2, 3 und 1). Hingegen findet

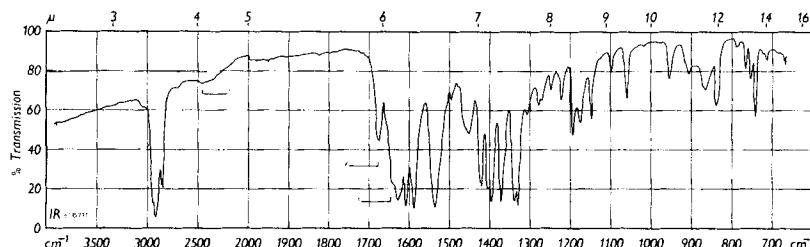


Fig. 6. IR.-Spektrum von XXII in Nujol

⁵⁾ Für die *trans*-Formulierung spricht auch der Umstand, dass z. B. die Verbindung XII sich verküpen lässt.

man bei XXIII keine C=O-Absorption mehr bei ca. 1680 cm^{-1} , vielmehr bei einer Frequenz von 1648 cm^{-1} und die assoziierte OH-Bande bei $2500\text{--}2450\text{ cm}^{-1}$ (Fig. 7).

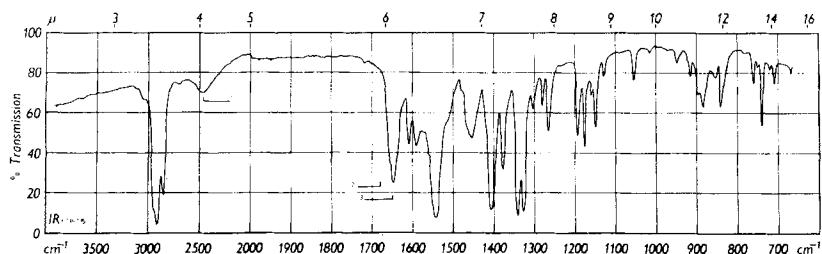


Fig. 7. IR-Spektrum von XXIII in Nujol

Stellen 3 und 1). Dieser Befund deckt sich mit unseren früheren Beobachtungen in der Chinophthalon-Reihe [13]. Die Absorptionsspektren aller drei Pigmente XXI, XXII und XXIII, aufgenommen in α -Chlornaphthalin, zeigten im Sichtbaren den gleichen Kurvenverlauf (vgl. Fig. 8). Durch das Vorhandensein von Hydroxyl in 3'-Stellung



Fig. 8. Absorptionsspektrum im Sichtbaren (in α -Chlornaphthalin)
a) XXI, b) XII, c) XXIII

verschiebt sich λ_{max} zum längeren Wellenbereich hin unter Zunahme der Extinktion. Der $\log \epsilon$ -Wert von 5,08 bei 481 nm für das Dihydroxy-dikondensat XXIII ist die höchste Extinktion die wir bis jetzt in der Pyromellitsäure-Reihe gefunden haben.

In voller Übereinstimmung mit unseren Erwartungen zeigten nun die beiden Verbindungen XXII und XXIII nicht nur eine hohe Licht- sondern auch eine hohe Migrationsechtheit (vgl. Tabelle 3).

Experimenteller Teil

Die Smp. wurden in offenen Glaskapillaren in einem Kupferblock CULATTI bestimmt und sind unkorrigiert. Die Analysensubstanzen wurden im Hochvakuum sublimiert oder nach Umkristallisation über Phosphorpentoxid im Vakuum bei Zimmertemperatur getrocknet.

Die Absorptionsspektren wurden im IR. in Nujol mit einem PERKIN-ELMER-Spektrographen, Modell 21 und im Sichtbaren in α -Chlornaphthalin mit einem BECKMAN-Recording-Spektrophotometer (Modell DK-2A) aufgenommen.

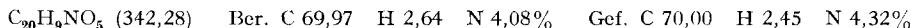
Die NMR.-Aufnahmen erfolgten, wenn nicht anders vermerkt, bei einer Probetemperatur von ca. 33° mit einem VARIAN-Kernresonanz-Spektrographen, Modell A-60, bei 60 MHz (3'-Hydroxy-chinophthalon auch bei 100 MHz). Bei genügender Löslichkeit wurde in 5–10-proz. Lösungen gemessen. Bei ca. 1–3-proz. Konzentration wurden aufgenommen: Chinophthalon in $(\text{Me}_2\text{N})_3\text{PO}$ und $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$; 3'-Hydroxychinophthalon in CDCl_3 , $(\text{Me}_2\text{N})_3\text{PO}$ und $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$. Die Lösungsmittel AsCl_3 und $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$ wurden mit LINDE-Molekularsieben getrocknet, $(\text{Me}_2\text{N})_3\text{PO}$ mit NaH. Die in δ -Werten angegebene Lage (ppm) der Signale bezieht sich auf Tetramethylsilan mit $\delta_{\text{TMS}} = 0$ ppm.

Von sämtlichen Chinophthalon-Pigmenten wurden die Licht- und Migrerechtheit an PVC-Färbungen geprüft. Zu deren Herstellung wurden die Pigmente mit einem Polyesterweichmacher (Paraplex G-53 der Firma RÖHM & HAAS) auf einer Labor-Farbenausreibmaschine [24] angerieben und diese Farbpaste zusammen mit einer Mischung von Emulsions-PVC, Weichmacher (Di-2-äthylhexyl-phtalat) und Stabilisatoren und gegebenfalls Titandioxid bei 155° 10 Min. geliert und dann ausgewalzt. PVC-Weichmacher Verhältnis: 65:35; Buntpigmentgehalt der Folien: 0,1%. Zur Prüfung der Migrerechtheit wurde ein Strifen der Walzfolien zwischen mit 10% Titandioxid weisspigmentierten Folien gelegt und 24 Std. unter einem Druck von rund 50 g/cm² bei 80° gehalten. Beurteilt wurde der Grad der Anfärbung der weissen Folien, wobei Note 1 sehr starke, Note 5 keine Anfärbung bedeutet [25]. Für die Bestimmung der Lichtechnik wurde eine gleiche Folie, aber mit 1,0% Titandioxid (Rutil), hergestellt. Diese Weissverschnitte wurden im Xeotest [26] und am Tageslicht unter Glas (Dachtest) [27] belichtet und gegen den 8-stufigen ISO-Blaumassstab bewertet [28].

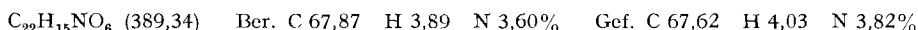
Übliche Aufarbeitung bedeutet: Das nach dem Abkühlen ausgefallene Produkt wurde abgenutscht, einige Male mit Benzol und anschliessend mit Methanol gewaschen und 1 Std. bei ca. 140° im Trockenschrank getrocknet.

Abkürzungen: DMF = Dimethylformamid, Me = Methanol, Be = Benzol. Bei den Spektren bedeutet (S) = Schulter und (b) = breite Bande.

1. *Monokondensationsprodukt VI* (2-Chinolyl-1,3-indandion-5,6-dicarbonsäureanhydrid). 2,18 g Pyromellitsäure-dianhydrid (V) und 2 g Chinaldin wurden in 50 ml Nitrobenzol 1½ Std. unter Rückfluss gekocht. Nach Abkühlen über Nacht ergab übliche Aufarbeitung 2,65 g (77,3% d.Th.) oranges, kristallines VI. Eine Probe davon wurde einmal aus Chinolin und einmal aus α -Chlornaphthalin umkristallisiert und 3mal bei 320–330° sublimiert. Smp.: starke Zers. ab ca. 395–397°. IR.-Spektrum: Banden bei 1845, 1770, 1680, 1633, 1615, 1595 cm⁻¹.



2. *Diester VIII*. 520 mg VI wurden 1 Std. mit 70 ml 2N Kalilauge unter Rückfluss gekocht, dann wurde die orange alkalische Lösung mit 10 ml Wasser verdünnt, ½ Std. gekocht, filtriert und in der Kälte unter stetem Röhren tropfenweise mit konz. Schwefelsäure bis pH 2–3 angesäuert. Die ausgefallene gelbe Säure VII wurde abgenutscht, einmal mit Wasser gewaschen und an der Luft getrocknet. Der noch luftfeuchte Rückstand wurde in wenig Methanol-Methylenchlorid (1:1) suspendiert und mit einem Überschuss von ätherischem Diazomethan 24 Std. bei Zimmertemperatur stehengelassen. Die Suspension wurde abgedampft und der Rückstand einmal aus *o*-Dichlorbenzol umkristallisiert. Die erhaltenen gelben Kristalle wurden 3mal mit Äther gewaschen und im Wasserstrahlvakuum bei Raumtemperatur getrocknet: 310 mg (53%) VIII. Eine Probe wurde noch einmal aus *o*-Dichlorbenzol umkristallisiert, die Kristalle 4mal mit Äther gewaschen, dann 3 Std. im Wasserstrahlvakuum und anschliessend 12 Std. über Phosphorpentoxid getrocknet. Smp. 290°. IR.-Spektrum: Banden bei 1733, 1712, 1675, 1650–1640, 1605, 1585 cm⁻¹.

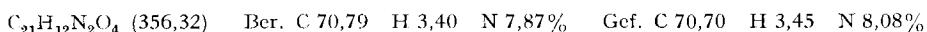


3. 3'-*Hydroxy-monokondensationsprodukt XI*. 2,18 g Pyromellitsäuredianhydrid (V) und 1,75 g 3-Hydroxychinaldin wurden in 50 ml Nitrobenzol 15 Min. unter Rückfluss gekocht. Die übliche Aufarbeitung ergab 2,86 g Rohprodukt. Dieses wurde mit 85 ml Nitrobenzol zum Sieden erhitzt. Die Suspension wurde heiß abgenutscht (0,11 g Unlösliches, verworfen). Beim Abkühlen auf Zimmertemperatur kristallisierten 2,37 g (66%) XI. Eine Probe wurde 3mal aus Nitrobenzol umkri-

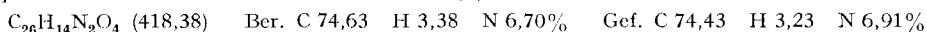
stallisiert und 3 Tage getrocknet. Smp. über 340°. IR.-Spektrum: Banden bei 1855, 1770, 1648, 1615, 1595 cm⁻¹.



4. *Methylimid IX*. 660 mg VI wurden in einer kalten Mischung von 70 ml Wasser und 30 g Methylamin suspendiert. Nach 1 Std. Kochen unter Rückfluss wurde die Suspension in einer Porzellanschale abgedampft und der Rückstand einmal sublimiert. Die Umkristallisation des Sublates (462 mg) aus siedendem Nitrobenzol (Unlösliches verworfen) ergab 395 mg (57,6%) gelbbraunes IX. Eine Probe wurde noch 2mal bei 285–292° sublimiert. Smp. 362–363° (Sintern und Verfärbung ab ca. 335°). IR.-Spektrum: Banden bei 1770, 1725, 1680, 1650 (S), 1620, 1615, 1600 cm⁻¹.



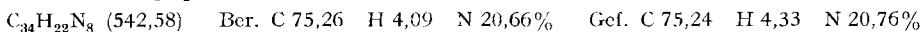
5. *Phenylimid X*. 500 mg VI wurden mit 35 ml Anilin 4 Std. unter Rückfluss gekocht. Übliche Aufarbeitung ergab 538 mg (88%) orangefarbenes X. Zur Analyse wurde einmal aus Anilin umkristallisiert und 2mal bei 310–315° sublimiert. Smp. 387–388° (rote Schmelze; sintert ab ca. 350°). IR.-Spektrum: Banden bei 1775, 1725, 1675, 1645 (S), 1635, 1615, 1600 cm⁻¹.



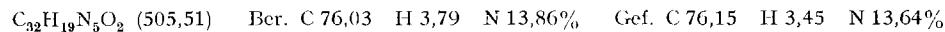
6. *Benzimidazol-Verbindung XIV*. 347 mg VI und 119 mg o-Phenyldiamin wurden in 30 ml Nitrobenzol 2½ Std. unter Rückfluss gekocht. Die nach der üblichen Aufarbeitung erhaltene Substanz (407 mg) wurde in ca. 25 ml DMF suspendiert, zum Sieden erhitzt, kurz stehengelassen und noch heiß abgenutscht. Das in der Nutsche verbliebene Produkt wurde aus siedendem Nitrobenzol (Unlösliches verworfen) umkristallisiert: 288 mg (68,6%) orangefarbenes, kristallines XIV. Eine Probe wurde noch 2mal umkristallisiert und 3mal bei 340–350° sublimiert. Smp. 395–398° (rote Flüssigkeit, Zers. ab ca. 340–350°). Absorptionspektrum im Sichtbaren: λ_{max} in nm (log ε) 426 (4,56), 446 (4,58). IR.-Spektrum: Banden bei 1753, 1670, 1627, 1610, 1590 cm⁻¹.



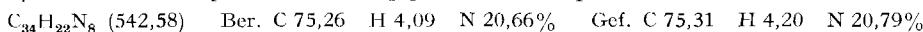
7. *Verbindungen XVII und XX*. 414 mg VI und 12 g o-Phenyldiamin wurden ½ Std. bei Siedetemperatur gehalten. Die beim Abkühlen ausgefallene feste Masse wurde im Mörser pulverisiert, durch 2maliges Auskochen mit je 200 ml Me von nicht umgesetztem Diamin befreit, abgenutscht, mit Me gewaschen und ca. ¼ Std. bei 160° getrocknet. Dieses Rohprodukt (605 mg) wurde in 25 ml DMF aufgekocht und heiß abgenutscht. Der Rückstand (302 mg) wurde einmal mit α-Chlornaphthalin ausgekocht, heiß abgenutscht, mit Be und Me gewaschen und getrocknet: 289 mg (44,2%) 1,2,4,5-Tetrakis-(2-benzimidazolyl)-benzol (XX). Eine Probe XX wurde bei 450° sublimiert (Vorsublimat bis ca. 420° verworfen). Smp. über 450°. IR.-Spektrum: Nujolbande bei ca. 3,5 μ nach oben stark gespreizt, 1625, 1595 cm⁻¹ (vgl. [29]).



Beim Abkühlen der DMF-Lösung erhielt man 235 mg (38,5%) gelbe Kristalle von 2-Chinolyl-5,6-bis-(2-benzimidazolyl)-indandion-(1,3) (XVII). Eine Probe davon wurde noch 2mal aus DMF umkristallisiert und 3mal bei 355–365° sublimiert. Smp. ca. 380° (rote Flüssigkeit). Absorptionspektrum im Sichtbaren: λ_{max} in nm (log ε) 433 (4,39), 456 (4,43). IR.-Spektrum: Banden bei 3360, 3200–3180 (b), 1675, 1640, 1615, 1585 cm⁻¹.



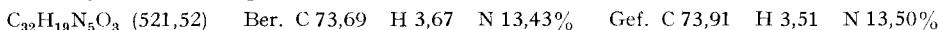
8. 1,2,4,5-Tetrakis-(2-benzimidazolyl)-benzol (XX). 350 mg VI und 15 g o-Phenyldiamin wurden 2 Std. bei Siedetemperatur gehalten, in der Wärme vorsichtig mit Me versetzt und in ein Becherglas umgegossen. Das Unlösliche wurde abgenutscht, mit Me gewaschen und getrocknet. Dieses Rohprodukt (509 mg) wurde einmal mit Chinolin ausgekocht, heiß abgenutscht, mit Be und Me gewaschen und bei 140° getrocknet: 484 mg (87,5%) hellgraues XX. Zur Analyse wurde XX vorerst mit α-Chlornaphthalin ausgekocht, dann mit Be und Me gewaschen, getrocknet und anschliessend der Rückstand zwischen 430–450° sublimiert (Vorsublimat bis ca. 420° verworfen). Smp. über 450°. IR.-Spektrum: Deckungsgleich mit dem Spektrum von XX aus Abschnitt 7.



9. *Umsetzung von XI mit arom. Diaminen*. – a) Mit o-Phenyldiamin. 1,8 g XI und 0,75 g o-Phenyldiamin wurden in 30 ml Nitrobenzol ½ Std. unter Rückfluss gekocht. Übliche Aufarbei-

tung ergab 2,06 g Gemisch. Letzteres wurde in ca. 40 ml DMF suspendiert, zum Sieden erhitzt und heiss abgenutscht. Bei längerem Stehenlassen der Lösung bei Zimmertemperatur kristallisierten im ganzen 0,98 g (38%) XVIII (DMF-löslicher Anteil). Die in der Nutsche verbliebene Substanz wurde abermals mit heissem DMF extrahiert, mit Be und Me gewaschen und getrocknet. Ausbeute: 0,82 g (38% d. Th.) XV (DMF-unlöslicher Anteil).

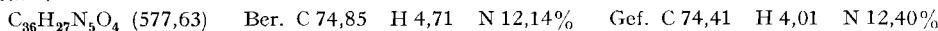
Eine Probe XVIII wurde nochmals aus DMF und einmal aus Nitrobenzol umkristallisiert. Gelborange Kristalle, Smp. über 340°. IR.-Spektrum: Banden bei 1650, 1600 cm⁻¹.



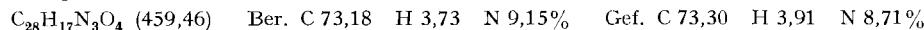
Eine Probe XV wurde 2mal aus α -Chlornaphthalin umkristallisiert. Smp. über 340°. IR.-Spektrum: 1758, 1647, 1616, 1597 cm⁻¹.



b) *Mit 1,2-Diamino-4,5-dimethyl-benzol.* Gleich wie im Falle 9a wurde XI mit 1,2-Diamino-4,5-dimethyl-benzol in Nitrobenzol umgesetzt und aufgearbeitet. Zur Analyse wurde XIX (DMF-löslicher Anteil) 2mal aus DMF und einmal aus Nitrobenzol umkristallisiert und anschliessend bei ca. 380° sublimiert. Orangerote Kristalle, Smp. über 390°. IR.-Spektrum: Banden bei 1655, 1593 cm⁻¹.

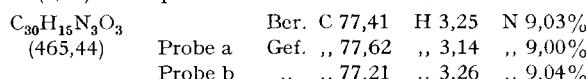


Eine Probe XVI (DMF-unlöslicher Anteil) wurde 3mal aus α -Chlornaphthalin umkristallisiert und 2 $\frac{1}{2}$ Tage getrocknet. Smp. über 340°. IR.-Spektrum: Banden bei 1753, 1648, 1617, 1595 cm⁻¹.



10. *Naphtypyrimidine XII und XIII.* - a) 343 mg VI und 174 mg 1,8-Diaminonaphthalin wurden in 30 ml Nitrobenzol 2 $\frac{1}{2}$ Std. unter Rückfluss gekocht. Übliche Aufarbeitung ergab 449 mg (96,6%) braunrotes, kristallines XII.

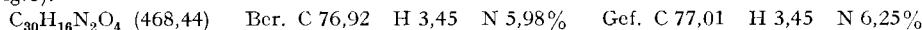
Eine Probe von XII wurde sublimiert. Der Hauptanteil, welcher zwischen 345–350° sublimierte, hatte einen Zersetzungspunkt von ca. 410° (sintert ab ca. 380–385°): Probe a. Eine andere Probe von XII wurde 2mal aus Chinolin umkristallisiert und einmal bei 350–360° sublimiert: Probe b. Ring-Papierechromatogramm (mobile Phase: α -Chlornaphthalin/Chinolin:Pyridin:Wasser (2:1: $\frac{1}{2}$)) ergab einen einzigen gelben Ring. Absorptionsspektrum im Sichtbaren: λ_{max} in nm (log ϵ) 429 (4,57), 448 (4,62). IR.-Spektrum: Banden bei 1710, 1680, 1632, 1610, 1593 cm⁻¹.



b) 620 mg XI und 279 mg 1,8-Diaminonaphthalin wurden in 30 ml Nitrobenzol 3 Std. unter Rückfluss gekocht. Übliche Aufarbeitung lieferte 700 mg (84,4%) XIII. Eine Probe wurde 2mal aus α -Chlornaphthalin umkristallisiert und 3mal bei 400° sublimiert. Smp. über 400°. IR.-Spektrum: Banden bei 1712, 1645, 1612, 1600 (S), 1590 cm⁻¹.



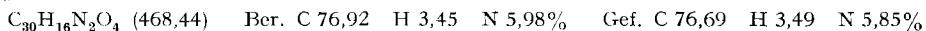
11. *Dikondensationsprodukt XXI.* - a) *Aus Pyromellitsäure-dianhydrid (V).* 3 g V und 7,6 g Chinaldin wurden in 60 ml Nitrobenzol 6 Tage unter Rückfluss gekocht. Das ausgefallene Produkt wurde abgenutscht, zweimal mit Be gewaschen, in Chinolin suspendiert, dann zum Sieden erhitzt und heiss abgenutscht⁶⁾ (Dampfnutsche). Dieses rote, kristalline Produkt wurde mit Be und Me gewaschen und 1 Std. bei 160° getrocknet: 2,56 g (40%) XXI. Eine Probe wurde 2mal bei 365–385° sublimiert. Smp. über 410°. Absorptionsspektrum im Sichtbaren: λ_{max} in nm (log ϵ) 450 (4,74) (S), 475 (4,99) (vgl. Fig. 8, Kurve a). IR.-Spektrum: Banden bei 1678, 1630, 1610, 1590 cm⁻¹ (vgl. Fig. 5).



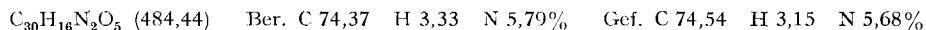
b) *Aus Monokondensationsprodukt VI.* 500 mg VI und 1 g Chinaldin wurden in 50 ml α -Chlornaphthalin 6 Tage unter Rückfluss gekocht. Weitere Behandlung wie im Fall 11a. Ausbeute: 283 mg (41,3%) XXI. Beim Abkühlen der Chinolinlösung auf Zimmertemperatur fielen 110 mg Ausgangsprodukt VI aus. Ausbeute an XXI bezogen auf verbrauchtes VI: 53,2%. Eine Probe

⁶⁾ Das beim Abkühlen der Chinolinlösung ausgefallene, braungelbe Produkt (0,94 g) wurde verworfen.

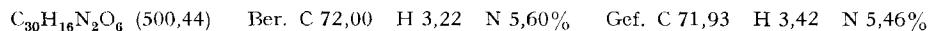
wurde 2mal bei 375–390° sublimiert. Smp. über 410°. IR.-Spektrum: Deckungsgleich mit dem Spektrum des Produktes nach 11a.



12. *3'-Hydroxy-dikondensationsprodukt XXII*. 530 mg VI und 1 g 3-Hydroxychininaldin wurden in 50 ml α -Chlornaphthalin 27 Std. unter Rückfluss gekocht. Nach Aufarbeitung wie im Fall 11a 391 mg (52,4%) rotes, kristallines XXII. Eine Probe wurde je einmal mit heissem Chinolin und α -Chlornaphthalin extrahiert, dann mit Be und Me gewaschen und 4mal bei 390–400° sublimiert. Smp. über 410°. Absorptionsspektrum im Sichtbaren: λ_{max} in nm (log ϵ) 452 (4,73), 477 (5,02) (vgl. Fig. 8, Kurve b). IR.-Spektrum: Banden bei 2500–2450 (b), 1675, 1645 (S), 1630, 1610, 1590 cm^{-1} (vgl. Fig. 6).



13. *Dihydroxy-dikondensationsprodukt XXIII*. 1,1 g V und 2 g 3-Hydroxychininaldin wurden in 50 ml α -Chlornaphthalin 24 Std. unter Rückfluss gekocht. Übliche Aufarbeitung ergab 2,24 g Rohprodukt. Dieses wurde in *o*-Nitrotoluol zum Sieden erhitzt, heiss abgenutscht, mit Be und Me gewaschen und getrocknet: 1,79 g (71%) gelb-braune Nadeln von XXIII. Eine Probe wurde mit wenig heissem α -Chlornaphthalin extrahiert. Der Rückstand wurde mit Be und Me gewaschen und 2mal bei 395–410° sublimiert. Smp. über 410°. Absorptionsspektrum im Sichtbaren: λ_{max} in nm (log ϵ) 453 (4,68), 481 (5,08) (vgl. Fig. 8, Kurve c). IR.-Spektrum: Banden bei 2500–2450 (b), 1655 (S), 1648, 1610, 1593 cm^{-1} (vgl. Fig. 7).



Die Mikroanalysen wurden im mikroanalytischen Labor der Technisch-chemischen Abteilung der ETH Zürich (Leitung W. MANSER) ausgeführt. Die IR.-Spektren wurden im Technisch-chemischen Laboratorium der ETH und im Physikalisch-chemischen Laboratorium der Firma SANDOZ A.G., Basel (Leitung Dr. M. KOHLER) aufgenommen.

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] E. JACOBSEN, Frdl. Fortschr. Teerfarbenfabr. 1, 161 (1882) (DRP 23188, 25144, 27785); E. JACOBSEN & C. L. REIMER, Ber. deutsch. chem. Ges. 16, 513, 1082, 2602 (1883); vgl. auch M. C. TRAUB, Ber. deutsch. chem. Ges. 16, 297 (1883).
- [2] A. EIBNER und Mitarbeiter, Liebigs Ann. Chem. 315, 303 (1901); Ber. deutsch. chem. Ges. 34, 2303 (1901); 35, 1656, 2297 (1902); 37, 3006, 3605 (1904); 39, 2218 (1906).
- [3] a) DRP 158761 (1903), DRP 204255 (1907), DRP 189943 (1906), DRP 286237 (1913); b) Col. Index Vol. 3, 3399 (1956).
- [4] R. KUHN, Naturwiss. 20, 619 (1932); R. KUHN & F. BÄR, Liebigs Ann. Chem. 516, 155 (1935).
- [5] a) DRP 619521 (1933); b) EP 445201 (1936), DRP 665599 (1938).
- [6] a) Col. Index Vol. 3, 3400 (1956); b) A. SCHÄFFER, «Chemie der Farbstoffe und deren Anwendung», S.41, Steinkopff, Dresden 1963.
- [7] USP 2211662 (1940), DRP 688504 (1940).
- [8] PB Report 74265 (Reel 207-D) S.64–66.
- [9] a) USP 2592370 (1950), USP 2818409–2818410 (1956); b) USP 2795582 (1956), USP 3023212–3023214 (1960); c) USP 3036876 (1959).
- [10] D. G. MANLY, A. RICHARDSON, A. M. STOCK, C. H. TILFORD & E. D. AMSTUTZ, J. org. Chemistry 23, 373 (1958).
- [11] a) USP 3108109 (1962), USP 3152132 (1964); b) DP 1229663 (1964), DP 1234183 (1967); c) FP 1403435 (1964).
- [12] a) FP 1445003 (1965); b) USP 3301860 (1967); Belg. P 678479 (1966).
- [13] F. KEHRER, P. NIKLAUS & B. K. MANUKIAN, Helv. 50, 2200 (1967).
- [14] FP 1403435 (1964).
- [15] L. J. BELLAMY «Ultrarot-Spektrum und chem. Konstitution», S. 74 & 132, Steinkopff, Darmstadt 1955; R. F. BRANCH, Nature 177, 671 (1956).
- [16] M. TICHÝ in «Advances in Org. Chemistry», Vol. 5, Seite 115, Interscience, New York 1965; M. ST. C. FLETT «Physical Aids to the Org. Chemistry», S. 203, Elsevier, Amsterdam 1962.
- [17] G. C. PIMENTEL & A. L. McCLEELAN, «The Hydrogen Bond», Freeman, San Francisco 1960.

- [18] F. STROHBUSCH & H. ZIMMERMANN, Ber. Bunsenges. physik. Chemie 71, 567 (1967); M. W. DIETRICH, Anal. Chemistry 38, 1479 (1966); E. LIPPERT, Ber. Bunsenges. physik. Chemie 67, 267 (1963).
 - [19] D. HADŽI & A. NOVAK, Spectrochim. Acta 18, 1059 (1962); vgl. auch D. CHAPMAN, D. R. LLOYD & R. H. PRINCE, J. chem. Soc. 1964, 550.
 - [20] M.-L. BLANCHARD, H. STRZELECKA, G. J. MARTIN & M. SIMALTY, Bull. Soc. chim. France 1967, 2677.
 - [21] H. GÄRTNER, J. Oil & Colour Chemist's Association 46, 13 (1963).
 - [22] R. SEKA, H. SEDLATSCHEK & H. PREISSECKER, Mh. Chem. 57, 86 (1931).
 - [23] USP 1963374 (1929).
 - [24] DIN 53204 (Entwurf Juli 1967).
 - [25] DIN 53415 (Juni 1960).
 - [26] H. TOEPFER, Melland Textilber. 44, 848 (1963); DIN 54004 (April 1961).
 - [27] DIN 53388 (Juli 1959).
 - [28] SNV 66 202 (Skala 1–8); H. R. SCHWEIZER, «Künstliche org. Farbstoffe und ihre Zwischenprodukte», S. 59, Springer, Heidelberg 1964.
 - [29] B. K. MANUKIAN, Helv. 47, 2211 (1964).
-

137. Physikalisch-chemische, chemische und immunologische Eigenschaften der FDP-Aldolase aus *Drosophila melanogaster*

16. Mitteilung über Aldolasen [1]

von O. BRENNER-HOLZACH und F. LEUTHARDT

Biochemisches Institut der Universität Zürich

(14. V. 69)

Summary. The properties of pure aldolase from pupae of *Drosophila melanogaster* have been studied:

The molecular weight is about 159000 ($s_{20,w}^0 = 7.81$ S, $D_{20,w}^0 = 4.55 \cdot 10^{-7}$).

From the frictional ratio $f/f_0 = 1.236$ the axial ratio for an oblong non hydrated ellipsoid of rotation can be calculated as $b/a = 4.74$.

The molecular activity is 2700 for FDP and approximately 200 for F-1-P.

Amino acid analysis shows significant differences between *Drosophila* aldolase and rabbit muscle and liver aldolases, especially in the contents of histidine, glycine, alanine and cysteine.

Hybridization with rabbit brain aldolase gives three new hybrids.

Anti-*Drosophila* aldolase serum (guinea pig) does not precipitate rabbit muscle aldolase (type A) or rabbit brain aldolase (type C) in the OUCHTERLONY test.

Nach früheren Untersuchungen [2] ist die FDP-Aldolase aus Puppen von *Drosophila melanogaster* nach RUTTER's Klassifizierung [3] zu den Aldolasen der Klasse I zu zählen. Ihre enzymatischen Eigenschaften sind denjenigen der Kaninchen-Muskel-aldolase, welche die Klasse IA bildet [3], sehr ähnlich. Nach weiterer Reinigung der *Drosophila*-Aldolase gelang es uns, sie zu kristallisieren [4]. Mit diesen hochgereinigten Präparaten, die meist eine spezifische Aktivität von 1700–1800 BÜCHER-Einheiten/mg Protein (= 15,5–16,5 internationale Einheiten) besaßen, führten wir in der Folge Versuche zur Ermittlung ihrer physikalisch-chemischen, chemischen und immunologischen Eigenschaften durch.

1. Bestimmung von Sedimentations- und Diffusionskoeffizienten und Berechnung des Molekulargewichtes und der Achsenverhältnisse. Die nach der beschriebenen