

117. Alfred Schaarschmidt: Eine neue Klasse gefärbter Reduktionsprodukte von Benzoyl-1-anthrachinonen bzw. Phthaloyl-2.3-benzophenonen, I.

[I. Chem. Inst. d. Universit. u. Techn.-chem. Inst. d. Techn. Hochsch. zu Berlin.]

(Vorläufige Mitteilung.)

(Eingegangen am 14. April 1915.)

In der vorhergehenden Abhandlung über Benzoyl-anthrachinone¹⁾ wurde bereits hervorgehoben, daß sich Benzoyl-1-anthrachinone durch ihr Verhalten sauren Reduktionsmitteln gegenüber scharf von den isomeren Benzoyl-2-anthrachinonen unterscheiden. Diese letzteren liefern hierbei in der Hauptsache ungefärbte Anthranolderivate. Dagegen sind die aus den 1-Isomeren unter gleichen Bedingungen erhaltenen Reduktionsprodukte intensiv blau bis blauviolett gefärbt und in Alkali unlöslich, ferner geben sie noch deutlich die Liebermannsche Reaktion, d. h. sie lösen sich in alkalischem Natriumhydrosulfid mit der typischen roten Farbe des Leuko-anthrachinons. Schon diese Befunde sprachen dafür, daß man es hier mit einer neuen Gruppe von Reduktionsprodukten der Anthrachinonreihe zu tun hat, in denen der Anthrachinonkern als solcher nicht verändert ist. Im Folgenden wird zunächst über die bisherigen Ergebnisse der aus Benzoyl-1-anthrachinonen erhaltenen neuen farbigen Reduktionsprodukte berichtet.

Löst man 3 g (= 1 Molekül) *p*-Chlorbenzoyl-1-anthrachinon in 60 g kalter konzentrierter Schwefelsäure und gibt zu der nur ganz schwach gelb gefärbten Lösung bei Zimmertemperatur die einem halben Molekül Wasserstoff entsprechende Menge Aluminiumbronze, d. h. 0.09 g, so färbt sich nach kurzer Zeit die Lösung intensiv grün. Man rührt gut durch und erhält die Temperatur bei 20–30°. Nachdem alles Aluminium aufgelöst ist, was nach ca. 1½ Stunde der Fall ist, krystallisiert unmittelbar aus der Lösung ein aus smaragdgrünen feinen Nadelchen bestehender Niederschlag aus, der über Glaswolle abgesaugt und mit eiskalter Schwefelsäure gewaschen wurde, bis die Schwefelsäure nur noch schwach grün gefärbt ablief. Die dunkelgrüne Mutterlauge enthält von dem Reduktionsprodukt noch viel gelöst und scheidet beim Stehen noch einen Teil davon ab. Will man alles Reduktionsprodukt gewinnen, so versetzt man die Reduktionslösung mit Eisstücken unter Außenkühlung so lange, bis ein grüner Niederschlag ausfällt und die verdünnte Schwefelsäure ungefärbt erscheint. Dies Produkt kann ebenso aufgearbeitet werden, wie im Folgenden für die

¹⁾ B. 48, 831 [1915].

grünen Krystalle beschrieben ist, die ihrer Reinheit wegen zunächst besprochen werden sollen.

Die erhaltenen Kryställchen sind im durchfallenden Licht smaragdgrün gefärbt, im auffallenden Licht zeigen sie prachtvollen rotvioletten Oberflächenglanz. Trägt man den Krystallbrei dieses »grünen Zwischenproduktes«¹⁾ jetzt in Wasser ein, so verwandeln sich die grünen Nadelchen in ein intensiv violettblaues, in Wasser oder der verdünnten Säure unlösliches Produkt, das abfiltriert, mit Wasser von ca. 50° säurefrei gewaschen und im Vakuumexsiccator über Phosphorsäureanhydrid getrocknet wurde. Das Produkt beginnt bei 218° zu sintern und schmilzt bei 220—222°. Die Analyse ergab folgende Werte:

0.1613 g Sbst.: 0.4320 g CO₂, 0.0504 g H₂O. — 0.1971 g Sbst.: 0.5243 g CO₂, 0.0596 g H₂O. — 0.1679 g Sbst.: 0.0685 g AgCl. — 0.1577 g Sbst.: 0.0651 g AgCl.

C ₂₁ H ₁₂ O ₃ Cl.	Ber. C 72.52,	H 3.48,	Cl 10.20.
	Gef. » 73.04, 72.55,	» 3.50, 3.38,	» 10.09, 10.21.
	im Mittel gef. » 72.80,	» 3.44,	» 10.15.

Dem Analysenresultat zufolge unterscheidet sich das Reduktionsprodukt vom Ausgangsmaterial nur durch einen Mehrgehalt von einem Atom Wasserstoff. Ehe jedoch die Frage nach der Konstitution des Reduktionsproduktes aufgeworfen wird, sollen seine Eigenschaften beschrieben werden. Das so erhaltene violettblaue Pulver löst sich in konzentrierter Schwefelsäure mit grüner Farbe, verdünnt man die Lösung langsam mit Wasser, so fällt zunächst wieder erst das »grüne Zwischenprodukt« aus, welches bei weiterer Verdünnung in das »blaue Endprodukt« übergeht. Die Konzentrationsgrenze der Schwefelsäure, oberhalb deren das »grüne Produkt« noch beständig ist, liegt bei einer Schwefelsäurekonzentration von ca. 50%. Verrührt man die noch mit konzentrierter Schwefelsäure benetzte grüne Krystallmasse mit Salzsäure vom spezifischen Gewicht 1.19, so bleibt die grüne Farbe erhalten, aber schon beim Waschen mit der konzentrierten Salzsäure werden die Krystalle mißfarbig, um schließlich in das »blaue Endprodukt« überzugehen. Es ist noch nicht gelungen, das »grüne Zwischenprodukt« in einwandfreier Weise zu isolieren, doch lassen die Eigenschaften des »blauen Endproduktes« schon gewisse Schlüsse auf seine Zusammensetzung zu, worauf im Folgenden noch zurückzukommen sein wird.

Wie bereits in der vorhergehenden Abhandlung erwähnt wurde, geben alle bisher dargestellten Benzoyl-1-anthrachinon-Derivate diese

¹⁾ Dieses »grüne Zwischenprodukt« und das »blaue Endprodukt« werden im Folgenden zunächst kurz diese Bezeichnungen führen.

gefärbten Reduktionsprodukte. Das vorliegend dargestellte »grüne Zwischenprodukt« des *p*-Chlorbenzoyl-1-anthrachinons nun zeichnet sich durch große Krystallisationsfähigkeit und relative Schwerlöslichkeit in konzentrierter Schwefelsäure aus, wodurch eine leichte Trennung von der Reduktionslösung möglich ist. Aus diesem Grunde ist dieses Derivat zuerst untersucht worden.

Das »blaue Endprodukt«, auf das es hier also zunächst ankommt, bildet mit alkalischer Natriumhydrosulfidlösung bei raschem Erwärmen eine rotbraune Lösung, an deren Oberfläche sich bei Zutritt der Luft das blaue Ausgangsmaterial in Form eines blauen Häutchens regeneriert. Erwärmt man diese Küpelnlösung länger, so verändert sich zwar die Küpelnfärbung nicht augenfällig, aber die Lösung bildet in Berührung mit dem Sauerstoff der Luft keine blaue Blume mehr und verhält sich jetzt ganz wie die eines einfachen ungefärbten Anthrachinonderivates. Baumwolle, die in die zuerst erhaltene Küpe eingetaucht wurde, erhielt nach dem Abquetschen und Waschen mit Wasser an der Luft eine ganz schwach blaue Färbung. Aus diesen Vorgängen in der Küpe folgt mit großer Wahrscheinlichkeit, daß 1. in dem blauen Reduktionsprodukt die Ketogruppen des Anthrachinonkernes unverändert erhalten geblieben sind, und daß 2. beim Erhitzen der Küpe eine Veränderung der die blaue Farbe des Ausgangsproduktes bedingenden Konfiguration stattfindet, ohne daß wie es scheint auch hierbei die Anthrachinonketogruppen weiter, als dies eben durch die Reduktion in der Küpe geschieht, verändert werden.

In organischen Lösungsmitteln ist das »blaue Endprodukt« wenig löslich, beim Aufsieden mit höher siedenden Lösungsmitteln findet scheinbar Zersetzung statt. Die in der Kälte entstehenden Lösungen zeigen je nach der Natur des Lösungsmittels charakteristische Farbenunterschiede und Fluorescenz-Erscheinungen. In aliphatischen wie aromatischen Kohlenwasserstoffen, z. B. Benzin, Benzol, Toluol, Xylol, Pyridin oder Dimethylanilin, erzeugen geringe Mengen prachtvoll scharlachrot fluoreszierende Lösungen, die im durchscheinenden Licht rot gefärbt sind. Demgegenüber sind die äthyl- und amyalkoholischen Lösungen intensiv blau gefärbt, ohne daß irgend eine Fluorescenz-Erscheinung zu beobachten wäre. Ebenso verhält sich der Körper beim Auflösen in Phenol, Anilin und Essigsäure, während Essigsäureanhydrid eine bläulichrote Lösung liefert, die deutlich rote Fluorescenz aufweist.

Es geht aus dem Verhalten diesen Lösungsmitteln gegenüber hervor, daß allgemein Solvenzien wie: aliphatische und aromatische

Kohlenwasserstoffe, Pyridin, Dimethylanilin, Essigsäureanhydrid rote Lösungen mit roter Fluorescenz geben, während Lösungsmittel, die alkoholisches oder phenolisches Hydroxyl, die Carboxyl- oder die Aminogruppe enthalten, blaue Lösungen ohne Fluorescenz-Erscheinungen liefern¹⁾. Bemerkenswert ist noch, daß die Farbe der roten Lösungen in Kohlenwasserstoffen usw. beim Versetzen derselben mit einigen Tropfen Alkohol oder Eisessig nach Blau umschlägt, wobei die rote Fluorescenz völlig verschwindet.

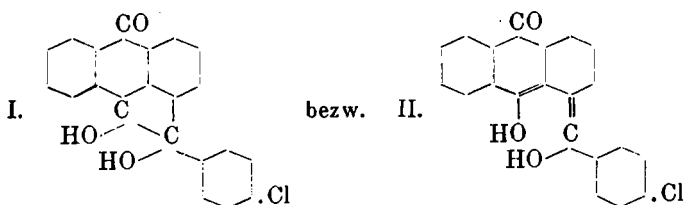
Die rot fluoreszierenden Lösungen verlieren bei mehrtägigem Stehen ihre Fluorescenz und Farbe vollkommen, die blauen alkoholischen oder essigsäuren Lösungen dagegen behalten ihre Farbe viel länger. Diese Farbänderungen dürften auf die Einwirkung des Lichtes zurückzuführen sein, es ist nämlich bei intensiver Einwirkung des Lichtes zumal dann, wenn sich das blaue Reduktionsprodukt in wäßriger Suspension befindet, eine deutliche Aufhellung von Blau nach Rot hin zu beobachten. Es scheint also, daß das Licht oxydierende Wirkung ausübt, und das Ausgangsmaterial allmählich regeneriert wird.

Verwendet man bei der Reduktion mehr Reduktionsmittel als oben angegeben, etwa die drei- bis vierfache Menge unter Steigerung der Reduktionstemperatur auf 40–50°, so scheidet sich aus der Lösung bei längerem Stehen Aluminiumsulfat ab, während das Reduktionsprodukt in Lösung bleibt. Gibt man die vom Aluminiumsulfat abfiltrierte Lösung auf Eis, so fällt ein harziger, blauer Niederschlag, der nach kurzer Zeit körnig wird und von der Hauptmenge der Schwefelsäure durch Filtration leicht getrennt werden kann. Die erhaltene Paste löst sich in Wasser in der Wärme mit blauvioletter Farbe. Auf Wolle und Seide erhält man aus dieser Lösung in der Wärme intensiv blauviolette Färbungen, wobei die Lösung fast völlig entfärbt wird.

Versucht man, auf Grund der Analysenergebnisse eine Vorstellung über die Konstitution des oben dargestellten blauen Reduktionsproduktes zu gewinnen, so stößt man zunächst auf die Schwierigkeit, die gefundene empirische Formel $C_{21}H_{12}O_3Cl$ in diesen einfachsten Verhältnissen strukturchemisch unterzubringen, wenn man die Annahme gelten lassen will, daß die Reduktion des *p*-Chlorbenzoyl-1-anthracinons innerhalb des Ketonmoleküls vor sich gegangen sei. Es wäre unter dieser Voraussetzung mindestens ein Mehr von einem Atom Wasserstoff auf ein Molekül Keton nötig, und die Zusammensetzung würde der Formel $C_{21}H_{13}O_3Cl$ (C 72.31, H 3.76, Cl 10.17 %) entsprechen.

¹⁾ Auf die Möglichkeit der Verwendung des blauen Endproduktes als Indicator auf Hydroxyl-, Amino- oder Carboxylgruppen mit Hilfe dieser Farbenercheinungen soll hier zunächst nur hingewiesen werden.

entsprechen, die auch durchaus innerhalb der Fehlergrenze der gefundenen Zahlen liegende Werte ergibt. Folgende Formeln I bzw. II

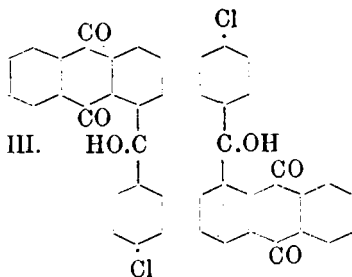


würden diesen Verhältnissen gerecht und die Reaktion stellte eine Art intramolekularer Pinakon-Reduktion dar. Gegen diese Formulierung sprechen aber folgende Gründe:

1. die blaue Farbe des Endproduktes, Formel I bzw. II, ließen eher ein rotes Produkt erwarten,
2. die Unlöslichkeit des blauen Endproduktes in Alkali,
3. die Fähigkeit des blauen Endproduktes, eine braunrote Küpe zu bilden, die sich leicht wieder zu dem blauen Produkt oxydiert.

Schon diese Hinweise zeigen, daß obige Formulierung wenig Wahrscheinlichkeit für sich hat.

Der Analysenbefund von $C_{21}H_{12}O_3Cl$ läßt aber noch eine zweite Möglichkeit zu, die Annahme nämlich, daß die Reduktion unter Verknüpfung zweier Moleküle Benzoylanthrachinon und Bildung zweier Hydroxylgruppen ebenfalls nach Art der Pinakon-Reduktion vor sich gegangen ist. Dies würde folgende Formulierung des blauen Endproduktes ergeben:

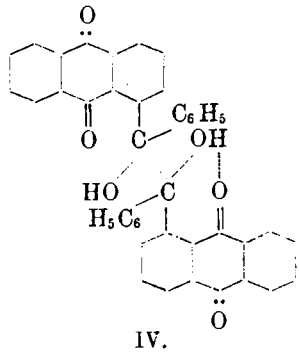


Diese Formel = $C_{42}H_{24}O_6Cl_2$ verlangt: C 72.52, H 3.48, Cl 10.20,
während gefunden wurde im Mittel: » 72.80, » 3.44, » 10.15.

Diese Formulierung erklärt zunächst die Unlöslichkeit des blauen Produktes in Alkali. Ferner sind in ihr die Anthrachinonkerne als solche vorhanden, wodurch die Möglichkeit zur Bildung einer rotbraunen Küpe gegeben ist, die das Ausgangsmaterial regeneriert. Auch spricht für diese Formel die leichte Veränderlichkeit des Körpers durch Licht und Oxydationsmittel. Auffällig ist bei einem so hochmolekularen Gebilde der relativ niedrige Schmelzpunkt von 220—222°. Zieht man aber in Betracht, daß man hier mit leicht zersetzlichem Pinakon zu tun hat, so erklärt sich auch diese scheinbare Abweichung zugunsten der obigen Formel.

In färberischer Beziehung läßt obige Formel nach den bisherigen Erfahrungen in der Anthrachinonreihe ein Produkt erwarten, dessen Leukoverbindung Baumwolle gegenüber kaum nennenswerte Affinität zeigen dürfte. Auch hiermit stimmt das Verhalten des blauen Endproduktes überein, denn die Küpe zeigt, wie oben erwähnt, keine ausgesprochene Affinität zur Pflanzenfaser.

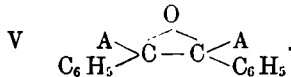
Fragt man sich unter diesen Voraussetzungen nach der Ursache der intensiven Färbung, so fällt zunächst als bemerkenswert auf, daß zwei zwar nicht phenolische, aber tertiäre Hydroxylgruppen in Nachbarschaft zu je einer Anthrachinonketogruppe stehen und zwar derart, daß die Möglichkeit zur Entstehung einer koordinativen Bindung unter Bildung eines Ringsystems vorhanden ist, mit dessen Bildung das Auftreten der intensiv blauen Färbung in Zusammenhang stünde. Diese Annahme würde in Einklang mit der von Werner aufgestellten Theorie der Beizenfarbstoffe¹⁾ stehen (vergl. Formel IV).



Das Analysenresultat läßt ferner die Annahme zu, daß man es hier mit einem typischen Chinhydron zu tun hat. Die völlige Unlöslichkeit der blauen Verbindung in Alkali, sowie das Verhalten in alkalischer Natriumhydrosulfidlösung dürften jedoch gegen diese Annahme sprechen.

Dem Verhalten des grünen Zwischenproduktes nach zu urteilen, liegt in ihm eine Schwefelsäureverbindung des blauen Reduktionsproduktes, also ein Beispiel von Halochromie vor.

Legt man dem blauen Endprodukt die Formel IV zugrunde, dann ist die Formulierung des grünen Produktes als Anhydroverbindung der blauen, bzw. als α -Pinakolinderivat nicht ganz von der Hand zu weisen (vergl. Formel V, in der A Anthrachinon bedeutet).



Die Untersuchung wird fortgesetzt und soll auf Poly-Ketone ähnlicher Konfiguration ausgedehnt werden.

Hrn. D. Irineu, der die Analysen ausgeführt hat, danke ich auch an dieser Stelle für seine eifrige Mithilfe.

¹⁾ Werner, B. 41, 1062 [1908], Zur Theorie der Beizenfarbstoffe; vergl. auch Pfeiffer, B. 44, 2653 [1911], Zur Kenntnis der Farblacke I.