

## 77. Schmelzreaktionen mit Aluminiumchlorid

6. Mitteilung [1]

### Zur Kenntnis der Carbazolierung von Anthrimiden<sup>1)</sup> in Aluminiumchlorid-Schmelzen<sup>2)</sup>

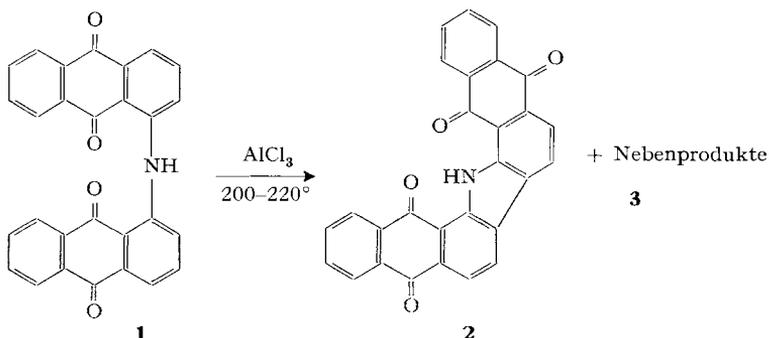
von A. K. Wick

CIBA-GEIGY AG, Basel, Pigmentforschung

(15. I. 71)

*Summary.* The behaviour of di-(1-anthraquinonyl)-amine, when cyclised in pyridine-aluminium chloride or pure aluminium chloride fusions, has been compared. The formation of blue educt complexes with aluminium chloride in the latter case has been revealed as a factor which inhibits cyclisation. The results are discussed and generalised, classifying carbazolation of anthrimides as an intramolecular *Scholl*-type reaction.

In der letzten Mitteilung [1] haben wir über die Carbazolierung von Di-(1-anthraquinonyl)-amin (**1**) zu 1,2;7,8-Diphtaloylcarbazol (**2**) (C. I. Vat Yellow 28) in aluminiumchloridreichen Pyridin-Aluminiumchlorid-Schmelzen berichtet. Die dabei auftretenden und in ihrem Wesen nunmehr zum Teil abgeklärten Nebenreaktionen stehen in deutlichem Kontrast zum Verhalten von **1** in pyridinreichen Schmelzgemischen nach *Mieg* [2], worin die Cyclisierung praktisch quantitativ zu einheitlichem **2** erfolgt. Dagegen scheint eine Beziehung zwischen dem Verhalten von **1** in den von uns untersuchten Schmelzsystemen und in den, in älteren Verfahren beschriebenen, reinen Aluminiumchlorid- [3] bzw. Aluminiumchlorid-Natriumchlorid-Schmelzen [4] zu bestehen, in welchen ebenfalls durch Nebenprodukte stark unreinigte, braunfärbende Produkte gebildet werden, und gelbfärbendes **2** erst nach intensiver, oxydativer Reinigung in geringer bis mässiger Ausbeute erhalten wird.

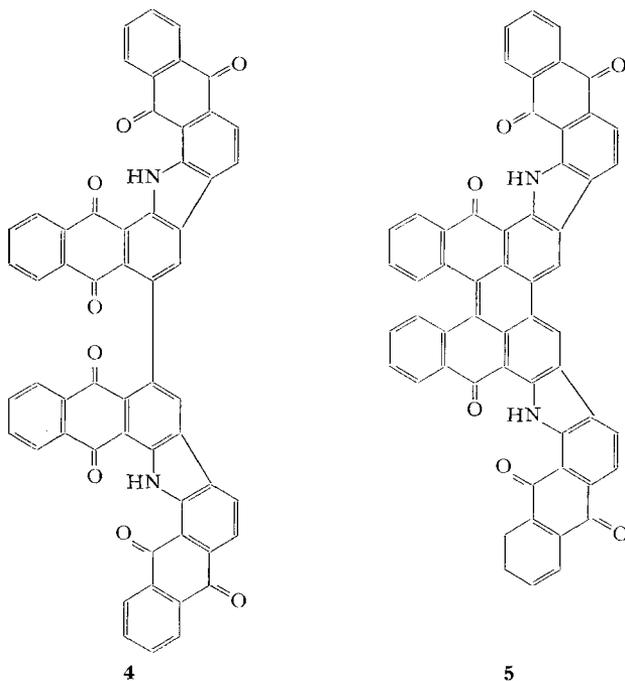


<sup>1)</sup> In der Küpenfarbstoffchemie gebräuchliche Bezeichnung für sekundäre Bis- bzw. Poly-Anthraquinonylamine.

<sup>2)</sup> Vorgetragen an der Sommersammlung der Schweiz. Chem. Gesellschaft am 17. 10. 70 in Basel.

So konnten wir bei einer Nacharbeitung der Carbazolierung von **1** in der Aluminiumchloridschmelze nach [3] mit Hilfe von Hochvakuumsublimation [1] lediglich einen Gehalt von 5–10% **2** im Reaktionsgemisch feststellen. In ihrem Verhalten erinnerten die mengenmässig überwiegenden Nebenprodukte (**3**) beim Versuch einer Trennung durch Chromatographie in der Leukoform an Cellulosesäulen stark an die in der letzten Mitteilung [1] beschriebenen, dunkeln, stark substantiven Rückstände, welche nach Abtrennung der identifizierbaren Produkte auf den Säulen verblieben. Durch Elution mit stark pyridinhaltigen Gemischen gelang die Isolierung brauner, in Chlornaphtalin und Nitrobenzol vollständig unlöslicher, nicht sublimier- und rekrystallisierbarer Substanzen, wobei eine Trennung in einzelne Fraktionen nicht möglich war.

In Anlehnung an das in der vorangehenden Arbeit [1] nachgewiesene Verhalten von **1** bzw. **2** unter energischen Carbazolierungsbedingungen betrachten wir diese dunkeln Nebenprodukte **3** als höher kondensierte und substituierte (Hydroxylgruppen?) Derivate (Oligomere) von **2**, denen ähnliche Strukturelemente wie die des Dimeren **4** bzw. des damals isolierten Helianthronderivats **5** zugrunde liegen dürften. Eine massenspektrometrische Untersuchung der Nebenprodukte **3** scheiterte an ihrer



geringen Flüchtigkeit; ihre leeren IR.-Spektren gleichen denjenigen der bei der Isolierung von **5** angefallenen braunen Begleitprodukte [1]. Das Resultat der Totalanalyse liegt im Bereich der für den vermuteten Strukturtyp zu erwartenden Werte und zeigt insbesondere das Fehlen eines denkbaren Chlorgehalts an.

Ein weiteres gemeinsames Merkmal der miteinander verglichenen Carbazolierungsmethoden zeigte sich bei der Untersuchung der Temperaturabhängigkeit der

Nebenproduktebildung von **1** in Schmelzen der Zusammensetzung des Eutektikums von Pyridin-Aluminiumchlorid-1:1-Komplex und Aluminiumchlorid (2. Eutektikum [1]). Dabei bildete sich bei Temperaturen um 100°, wie in den pyridinfreien Aluminiumchlorid-Schmelzen, momentan eine flaschengrüne Schmelze, im Gegensatz zum Verhalten in der klassischen Pyridin-Aluminiumchlorid-Schmelze nach *Mieg* [2], in welcher **1** bis zum Eintritt der Reaktion (120–130°) in braunroter Suspension vorliegt. Beim Austragen in verdünnte Salzsäure scheiden sich aus den grünen Schmelzen blaue, zum Teil lösliche Substanzen ab [3], während aus den klassischen Pyridinaluminiumchlorid-Schmelzen vor eingetretener Carbazolierung sofort rotes **1** ausflockt.

Den Eigenschaften dieser blauen Substanzen (**7**), denen ein Di-(1-anthrachinonyl)-amin-Aluminiumchlorid-Komplex (**6**) zugrunde liegt [5], und dessen Bedeutung bei der Carbazolierung von **1** wurde bisher wenig Beachtung geschenkt. Beim Stehen der sauren, blauen Suspensionen tritt eine allmähliche Zersetzung unter Ausflockung des roten **1** ein. Durch rasches Filtrieren konnte dagegen ein blauer Rückstand (aufgearbeiteter Komplex **7**), der sich beim Trocknen nur teilweise zersetzte, von einem blauen Filtrat abgetrennt werden. Die Stabilität des letzteren genügte gerade für die Aufnahme eines Absorptionsspektrums, welches ein breites Hauptmaximum bei 674 nm und Nebenmaxima bei 524, 496 und 362 nm aufweist. Der «Blauanteil» des getrockneten Rückstands (**7**) ist in vielen Lösungsmitteln besser löslich als **1**. Die sich bildenden blauen Lösungen zeigen, abhängig vom Lösungsmittel (vgl. exper. Teil), unterschiedliche Stabilität und zersetzen sich zu roten, teilweise ausflockenden Lösungen von **1**. Rasche Veränderung erfolgt in Pyridin, Benzol und Chlorbenzol, während in Nitrobenzol die grösste Beständigkeit beobachtet wurde.

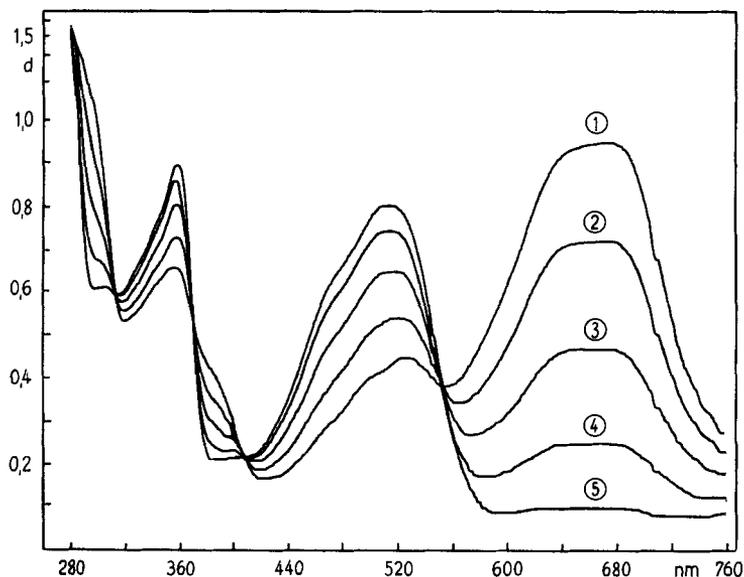


Fig. 1. UV.- und sichtbares Absorptionsspektrum des aufgearbeiteten Di-(1-anthrachinonyl)-amin-Aluminiumkomplexes **7** (in Chloroform)

① Aufnahme der frisch bereiteten Lösung, ② nach 12 Min., ③ nach 26,5 Min., ④ nach 56 Min., ⑤ nach 3 Std. 16,5 Min.

Besonders schön zeigte sich dieses Verhalten bei der Aufnahme des Absorptionsspektrums von **7** in Chloroform (Fig. 1). Man erkennt dabei die rasche Intensitätsabnahme des lagemässig mit dem der wässrigen Lösung übereinstimmenden Hauptmaximums von **7** bei 674 nm und der Schulter bei 386 nm, bei gleichzeitiger Zunahme und leichter Verschiebung der charakteristischen Absorptionsbanden des Di-(1-anthrachinonyl)-amins (**1**) bei 526–514 und 356–358 nm, wobei im dargestellten Bereich 5 isobestische Punkte bei 280, 312, 372, 408 und 522 nm durchlaufen werden.

Durch Aufnahme des Spektrums in Gegenwart von 8-Hydroxychinolin liess sich das Vorliegen eines Di-(1-anthrachinonyl)-amin-Aluminiumkomplexes (**7**) anhand der schwachen, aber deutlich in Erscheinung tretenden Absorptionsbande des im Verlaufe des Zerfalls von **7** sich bildenden Aluminium-8-Hydroxychinolin-Komplexes (**8**) bei 390 nm ( $\epsilon = 6,42 \cdot 10^3$ ) [6] beweisen. Aus dem Verhältnis der bei Vergleichsmessungen (s. exper. Teil) beobachteten Endintensität dieser Bande und der Zunahme der Intensität des Hauptmaximums von **1** während der Messung, liess sich für die in der Lösung vorliegende blaue Substanz **7** ein stöchiometrisches Verhältnis von 1:1 zwischen Di-(1-anthrachinonyl)-amin (**1**) und Aluminium erkennen. Aus der Anfangsintensität des blauen Komplexes und der Intensitätszunahme des Absorptionsmaximums von **1** während des Zerfalls konnte somit für einen monomeren Komplex **7** für das langwellige Maximum eine ungefähre molare Extinktion  $\epsilon$  von ca.  $3,5 \cdot 10^4$  abgeschätzt werden. Die IR.-Spektren angereicherter Präparate von **7** zeigen neben Ähnlichkeiten mit den Spektren von **1** markante Unterschiede, welche möglicherweise von OH-Deformationsschwingungen herrühren.

Durch die obigen Befunde wird der blaue Aluminiumkomplex **7** als weiteres Glied einer Reihe von bekannten Komplexen des Di-(1-anthrachinonyl)-amins (**1**) der Elemente B, Ge, Te, Se charakterisiert, welche in jüngster Zeit von *Langmyhr* und Mitarbeitern [7] eingehend untersucht worden sind. In Fig. 2 ist das hypsochrom verschobene Absorptionsspektrum des in Substanz fassbaren dimeren Borkomplexes [8] der Bruttoformel  $C_{56}H_{28}B_2N_2O_{13}S$  in qualitativem Vergleich mit **7** wiedergegeben.

Aus der Gegenüberstellung der molaren Extinktion des Borkomplexes bei 566 nm ( $\epsilon = 1,8 \cdot 10^4$ ) zu dem approximativ ermittelten Wert des langwelligen Maximums von **7** ( $\epsilon = 3,5 \cdot 10^4$ ) könnte der Hinweis auf eine ebenfalls dimere Struktur von **7** abgeleitet werden.

Zur Abklärung der Bedeutung des blauen Komplexes **6** bei der Carbazolierung von Di-(1-anthrachinonyl)-amin (**1**) wurde das in einer Aluminiumchlorid-Alkalichlorid-Schmelze bei 105–110° erzeugte **6** nach dem Abkühlen und Pulverisieren der Schmelzmasse vorsichtig in gekühltes, überschüssiges Pyridin eingetragen. Dabei trat keine Carbazolierung zu **2** ein, sondern der blaue Komplex zerfiel bei Raumtemperatur unter Bildung einer Suspension von **1** und Pyridin-Aluminiumchlorid-Komplexen. Beim anschliessenden Erwärmen erst erfolgte beim Erreichen der Siedetemperatur (ca. 120°) eine rasche Umsetzung zu 1,2;7,8-Diphthaloylcarbazol (**2**). Da andererseits der Di-(1-anthrachinonyl)-amin-Aluminiumchlorid-Komplex (**6**) in den Pyridin-Aluminiumchlorid-Schmelzen der Zusammensetzung des 2. Eutektikums bzw. in den pyridin-freien Aluminiumchlorid-Schmelzen [3] [4] erst bei Temperaturen oberhalb von 130° bzw. 170° einer deutlichen, eher trägen Reaktion unterliegt, kann geschlossen werden, dass **6** als instabiles, primäres Nebenprodukt, nicht aber als ein für den Ablauf der Reaktion notwendiges bzw. aktiviertes Zwischenprodukt anzusehen ist.

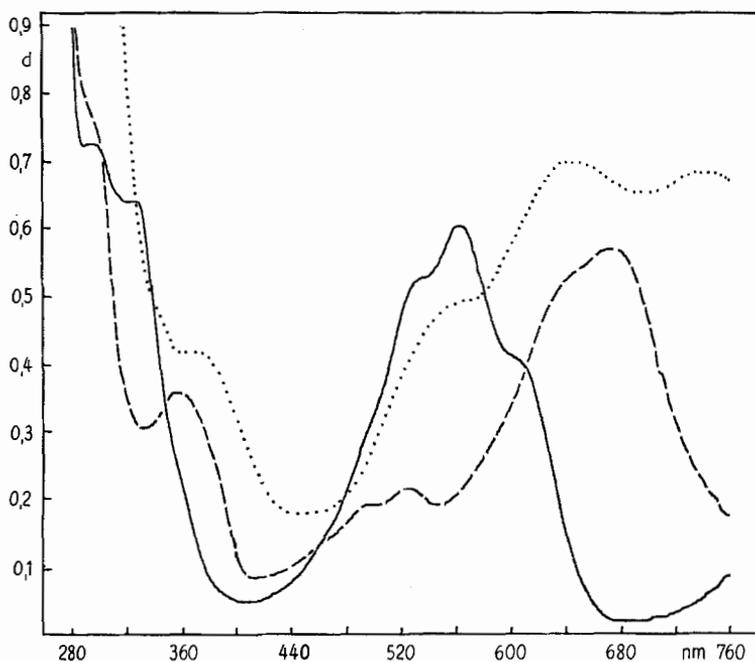
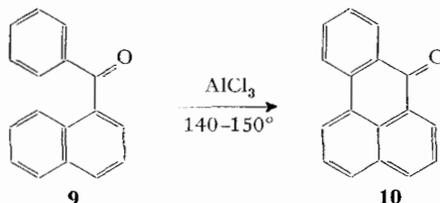


Fig. 2. Absorptionsspektren von Anthrimidkomplexen

- Di-(1-anthrachinonyl)-amin-Borkomplex<sup>3)</sup> (in Chloroform)  
 - - - Di-(1-anthrachinonyl)-amin-Aluminiumkomplex (**7**)<sup>4)</sup>  
 ... 1,4-Di-(1-anthrachinoylamino)-anthrachinon-Aluminiumkomplex (**14**) (in Wasser)

**Diskussion.** – Die Carbazolierungsreaktion wird innerhalb der grossen Gruppe von *Friedel-Crafts* und verwandten Reaktionen heute allgemein zu den intramolekularen *Scholl'schen* Reaktionen gezählt [9]. Die zur Diskussion stehende Carbazolierung des Di-(1-anthrachinonyl)-amins (**1**) ist somit etwa mit der Cyclisierung von 1-Benzoylnaphthalin (**9**) zu Benzanthron (**10**) [9] [10] vergleichbar, wobei der Unterschied der



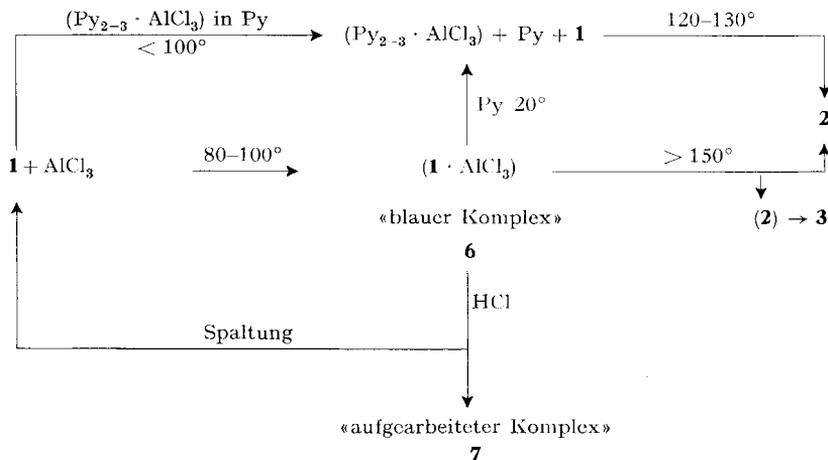
Reaktionsbedingungen besonders hervorgehoben werden muss. So erfolgt doch die Carbazolierung von **1** nach der klassischen Methode von *Mieg* [2] unter dem Einfluss des Säure-Basen-Komplexes Aluminiumchlorid-Pyridin in überschüssigem Pyridin unter Bedingungen, unter welchen eigentliche *Friedel-Crafts*-Reaktionen, wie etwa Alkylierungen von Benzol [11], nicht mehr ablaufen.

<sup>3)</sup> Hergestellt nach [8].

<sup>4)</sup> Lösung durch direktes Eintragen von **6** in Chloroform hergestellt.

Diese Tatsache weist auf eine mögliche Fragwürdigkeit der gegenwärtigen Klassierung hin und könnte darauf hindeuten, dass weitere Faktoren, wie z.B. eine Funktion des Pyridins als Wasserstoff-Akzeptor oder -Überträger, zu berücksichtigen sind. Beim derzeitigen Stand der Kenntnisse über Carbazolierungsreaktionen soll jedoch im Rahmen der vorliegenden, vereinfachten Betrachtungen von einer derartigen Möglichkeit abgesehen werden. Der Unterschied zwischen den beiden Cyclisierungsreaktionen soll vielmehr unter Anlehnung an gegenwärtige Auffassungen [12] einem aktivierenden Effekt der NH-Gruppe des Di-(1-anthrachinonyl)-amins (**1**) zugeschrieben und als erster für den Ablauf von Carbazolierungsreaktionen wesentlicher, aktivierender Faktor bezeichnet werden.

Demgegenüber lassen die nachfolgend schematisch zusammengefassten Resultate<sup>5)</sup> unserer Untersuchungen (vgl. auch [1]) der Carbazolierung des Di-(1-anthrachinonyl)-amins (**1**) in der Bildung der blauen, metastabilen Eduktkomplexe **6** in Gegenwart von freiem Aluminiumchlorid, einen zweiten, bisher unbeachteten, desaktivierenden Faktor erkennen.



Die Abhängigkeit des Verlaufs der Carbazolierung des Di-(1-anthrachinonyl)-amins (**1**) von dem gewählten Aluminiumchlorid-Schmelzmedium und insbesondere die paradox anmutende Tatsache, dass die Cyclisierung im aktiveren Cyclisierungsmittel Aluminiumchlorid erst unter energischeren Bedingungen eintritt als in der Pyridin-Aluminiumchlorid-Schmelze nach *Mieg* [2], lässt sich mit diesen beiden Faktoren in der folgenden Weise erklären:

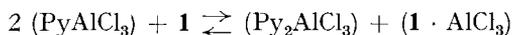
In der Aluminiumchlorid- bzw. Aluminiumchlorid-Alkalichlorid-Schmelze bildet das Di-(1-anthrachinonyl)-amin (**1**) zunächst den reaktionsverzögernden Eduktkomplex **6**. Die Carbazolierung erfolgt erst unter thermischem Zerfall von **6** bei energischeren Bedingungen, unter welchen das entstehende 1,2;7,8-Diphtaloylcarbazol (**2**) bereits den zu den Nebenprodukten **3** führenden Folgereaktionen, wie intermolekularer Weiterkondensation bzw. Substitutionsreaktionen unterliegt.

<sup>5)</sup> Die bei Carbazolierungsreaktionen durchlaufenen Hydro- bzw. Leuko-Zwischenstufen werden in Anbetracht der noch geringen Kenntnisse des Reaktionsmechanismus und zur besseren Übersicht im Folgenden vernachlässigt.

Die klassische Pyridin-Aluminiumchlorid-Schmelze in überschüssigem Pyridin stellt dagegen ein Reaktionsmedium dar, in welchem der reaktionshemmende Edukt-komplex **6** eine geringe Stabilität<sup>6)</sup> aufweist, bzw. überhaupt nicht gebildet wird. Nach dem Konzept der harten und weichen Säuren und Basen (HSAB) [14] kann der Einfluss des Pyridins als Bevorzugung der im Vergleich zum Di-(1-anthrachinonyl)-amin (**1**) härteren Base, als Konkurrenzligand zur Komplexbildung mit der harten *Lewis*-Säure Aluminiumchlorid, interpretiert werden. Gleichzeitig liegt aber im Säure-Basenkomplex Aluminiumchlorid-Pyridin ein in seiner Wirkung dem aktivierten **1** offenbar gut angepasstes Cyclisierungsmittel vor, unter dessen Einfluss die Carbazolierung optimal abläuft.

Nach dieser Deutung wird verständlich, dass Pyridin-Aluminiumchlorid-Schmelzsysteme mit einem zur vollständigen Komplexbildung des Aluminiumchlorids nicht ausreichenden Pyridingehalt sich als Carbazolierungsmedien ähnlich verhalten wie die ihnen vergleichsweise gegenübergestellten reinen Aluminiumchlorid- bzw. Aluminiumchlorid-Alkalichlorid-Schmelzen.

Andererseits sollten sich Schmelzen der reinen Pyridin-Aluminiumchlorid-1:1- bzw. -2:1-Komplexe ähnlich verhalten wie die klassischen Pyridin-Aluminiumchlorid-Gemische nach *Mieg* [2], was bei der Betrachtung der früheren Resultate [1] für das Di-(1-anthrachinonyl)-amin (**1**) nicht zu stimmen scheint, da in beiden Fällen die Carbazolierung von deutlicher Nebenproduktebildung begleitet ist. Bei der Überprüfung zeigte es sich, dass dieser scheinbare Widerspruch vermutlich auf die, durch die Schmelzpunkte der reinen Komplexe bedingten, höheren Arbeitstemperaturen zurückzuführen ist. Arbeitet man nämlich in *o*-Dichlorbenzol als Lösungsmittel [15], so erweisen sich beide Komplexe als gute Carbazolierungsmittel, welche Di-(1-anthrachinonyl)-amin schon bei 80° in rascher Reaktion mit hoher Ausbeute (85–90%) zu cyclisieren vermögen. Im Versuch mit dem 1:1-Komplex konnte dabei vorübergehend eine blaue Schmelzfarbe beobachtet werden, was auf ein der Carbazolierung parallelgelagertes Disproportionierungsgleichgewicht



oder einen gemischt zusammengesetzten 2:1-Aluminiumchloridkomplex (z. B.  $\text{Py} \cdot \mathbf{1} \cdot \text{AlCl}_3$ ) hinweisen könnte. Bei Raumtemperatur bilden sich in diesem Reaktionsmedium beständige blaue Suspensionen, welche in methanolischer Lösung das Absorptionsspektrum von **7** mit etwas verschobenem Hauptmaximum aufweisen.

Dagegen konnte bei analogen Vergleichsversuchen mit Katalysatorsystemen der Zusammensetzung des 2. Eutektikums in *o*-Dichlorbenzol bei Temperaturen von 80–100° nur die Bildung von Eduktkomplexen (**6**) beobachtet werden, welche auch bei 135–140° nur einer trägen Reaktion unterlagen und bei 160–165° erwartungsgemäss zu nebenproduktreichen Carbazolierungsgemischen (**2** + **3**) führten. Analog konnte bei Carbazolierungsversuchen von **1** mit Aluminiumchlorid in Nitrobenzol im Temperaturbereich von 80–150° nur die Bildung grüner Lösungen von **6** [5] beobachtet werden, was mit der hohen Stabilität von **7** in diesem Lösungsmittel parallel geht.

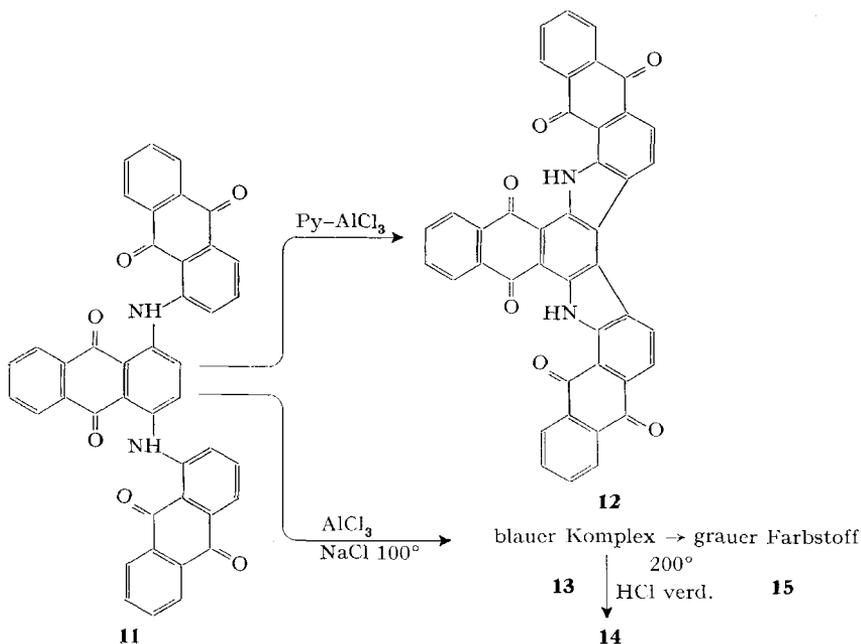
<sup>6)</sup> Die beobachtete geringe Stabilität des aufgearbeiteten Komplexes **7** in Benzol und Chlorbenzol kann eventuell analog mit den von *Arient* und Mitarbeitern [13] für die Carbazolierung von **1** mit Aluminiumchlorid in diesen Lösungsmitteln angegebenen, hohen Ausbeuten an **2** in Zusammenhang gebracht werden.

Weiteres Erwärmen führte erst bei 180° zu einer Veränderung der Schmelzfarbe und nach der Aufarbeitung zu einem schwarzbraunen Produkt (170% d.Th.), welches neben überwiegenden Zersetzungs- und Nebenprodukten wenig **2** (38%) neben unverändertem **1** (28%) enthält.

Es scheint uns, dass die dargelegte, auf den zwei Hauptfaktoren: Aktivierung durch die Anthrimid-NH-Gruppe und Desaktivierung durch Eduktkomplexbildung beruhende Betrachtungsweise mit einiger Vorsicht auch auf das Verhalten anderer Di- und Polyanthrimide bei der Carbazolierung in Aluminiumchlorid-Schmelzen übertragen werden kann. Es liesse sich damit die Vielzahl der in der Praxis angewendeten Carbazolierungsmethoden [13] (vgl. auch [16]) als eine Abstimmung auf die unterschiedlichen, von der Struktur der Anthrimide abhängigen Komplexbildungstendenzen mit Aluminiumchlorid und Eduktkomplextabilitäten einerseits und die zur Cyclisierung notwendigen Katalysatoraktivitäten andererseits deuten.

So weisen z. B. die erfahrungsgemäss ungünstigen Resultate von Versuchen, in der Aluminiumchlorid-Natriumchlorid-Schmelze Anthrimide zu carbazolieren, welche üblicherweise in klassischen Pyridin-Aluminiumchlorid-Schmelzen cyclisiert werden, auf ein zu **1** analoges Verhalten, d. h. die Bildung metastabiler Edukt-Aluminiumchlorid-Komplexe hin. Dies betrifft u. a. die Gruppe der 1,4-Di-(1-anthrachinonyl-amino)-anthrachinone und wird durch das Verhalten des einfachsten unsubstituierten Vertreters **11** illustriert:

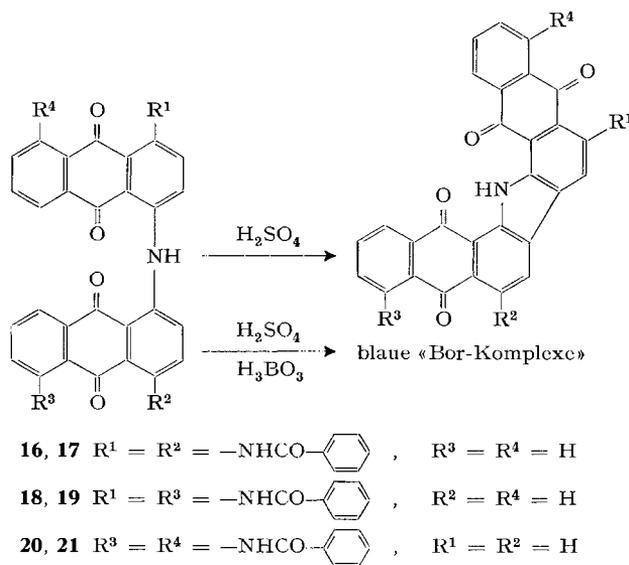
Während die Carbazolierung von **11** in der klassischen Pyridin-Aluminiumchlorid-Schmelze nach *Mieg* [2] rasch und in hoher Ausbeute bei 120–130° zum bekannten braunen Küpfenfarbstoff C. I. Vat Brown 1 (**12**) führt, tritt bei der Umsetzung in der Aluminiumchlorid-Natriumchlorid-Schmelze eine Reaktion erst gegen 200° ein und



liefert ein schmutzig grau färbendes Produkt **15**. Vor Eintritt der Reaktion liegt ein blauer Aluminiumchloridkomplex (**13**) von **11** vor, der ähnliche Eigenschaften wie **6** aufweist. In Fig. 2 ist das Absorptionsspektrum der bei der Aufarbeitung von **13** anfallenden blauen, wässrigen Filtrate wiedergegeben. Das aufgearbeitete **14** weist eine geringere Stabilität auf als **7** und zerfällt in Lösung rasch unter Regeneration von **11**, was sich in einem analogen spektrographischen Verhalten äussert (vgl. exper. Teil).

Die eingangs dargelegte Verwandtschaft im Carbazolierungsvermögen der aluminiumchloridreichen Pyridin-Aluminiumchlorid-Schmelzgemische (Typ 2. Eutektikum) mit dem der Aluminiumchlorid-Salzschmelzen liess andererseits ein analoges Verhalten dieser Systeme gegenüber Anthrimiden, welche bevorzugt in der Aluminiumchlorid- bzw. Aluminiumchlorid-Alkalichlorid-Schmelze cyclisiert werden, erwarten. Diese Vermutung konnte vollauf bestätigt werden [15], wobei hier nur auf die besonders typische Carbazolierung des 1,4,5,6-Tetra-(1-anthrachinonylamino)-anthrachinons zum entsprechenden Anthrimidcarbazol-Küpenfarbstoff (C. I. Vat Green 8), welche in einer Pyridin-Aluminiumchlorid-Schmelzlösung der Zusammensetzung des 2. Eutektikums in Benzol bereits bei 80° erfolgt, hingewiesen werden soll.

Die geschilderten Ansichten über die eine Carbazolierung in Aluminiumchlorid-Schmelzen determinierenden Faktoren finden bezüglich des hemmenden Effekts der Eduktkomplexbildung eine Analogie in der Reihe der mit konz. Schwefelsäure cyclisierbaren Anthrimide. *R. E. Schmidt*<sup>7)</sup> soll bereits auf das Ausbleiben der Reaktion, in Gegenwart von Borsäure, der durch auffallende Farbveränderungen der Schwefelsäurelösungen gekennzeichneten Cyclisierungen der Di-(benzoylamino-1-anthrachinonyl)-amine **16**, **18** und **20** [13] (vgl. auch [16]) zu den entsprechenden Anthrimidcarbazol-Küpenfarbstoffen **17** (C. I. Vat Black 27), **19** (C. I. Vat Brown 3)



<sup>7)</sup> Wir danken Herrn Prof. Dr. *R. Wizinger* für die freundliche Bekanntgabe einer ehemaligen Privatmitteilung von *R. E. Schmidt*.

und **21** (C. I. Vat Orange 15), hingewiesen haben. Dieser auf der Bildung von blauen bis violetten «Bor-Komplexen» [8] beruhende Effekt liess sich besonders schön (Ausfärbung, IR.) für den Fall **20** → **21** bestätigen.

### Experimenteller Teil

*Allgemeines.* Die Smp. wurden mit einem Apparat nach Dr. *M. Tottoli* bestimmt. Die Spektren wurden mit folgenden Geräten aufgenommen: IR.: *Perkin Elmer* Infracord und *Perkin Elmer* 221. Absorptionsspektren: *Cary* sowie *Beckman* DB mit *Varicord*- bzw. *W + W*-Schreiber. MS.: *Atlas* CH 4, CH 7. Die Mikroanalysen wurden in den mikroanalytischen Laboratorien (Leitung Dr. *W. Padowetz*) der *CIBA-GEIGY AG*, Basel, ausgeführt.

**1. Umsetzung von Di-(1-anthrachinonyl)-amin (1) in der Aluminiumchlorid-schmelze [3].** – Eine innige Mischung von 4,3 g (10 mMol) **1** mit 21,5 g wasserfreiem Aluminiumchlorid wurde unter Rühren rasch auf 220° erwärmt und 1/2 Std. bei dieser Temperatur gehalten. Die anfänglich flaschengrüne Schmelze veränderte sich über violett in schwarz, und Proben, welche oberhalb von 150° entnommen wurden, zeigten in Wasser eine rasch abnehmende Tendenz zur Bildung blauer Niederschläge bzw. Lösungen. Das erstarrte Gemisch wurde in Eiswasser ausgezogen, mit Salzsäure stark angesäuert, bei 80–90° 1 Std. verrührt, abgenutscht, neutralgewaschen und bei 100° im Vakuum getrocknet: 4,0 g schwarzes Material, Smp. > 360°; Farbe in konz. Schwefelsäure: rotviolett (schwerlöslich); Baumwollfärbung: farbschwaches Braun aus gelbbrauner Küpe (Heissfärber). 200 mg davon wurden bei 420° < 0,01 Torr 24 Std. sublimiert: 11 mg gelbes kristallines Sublimat (**2**).

1.1. *Chromatographische Trennung:* 2 g des Rohprodukts wurden nach der in [1] beschriebenen Methode an einer identischen Cellulosesäule chromatographiert (Aufziehen mit 2 Portionen von 100 ml Wasser, 10 ml 30-proz. NaOH und 2 g Dithionit bei 80°). Eluiert wurde mit den folgenden vier Gemischen, die pro l dest. Wasser je 12 ml 30-proz. Natronlauge und 2 g Natriumdithionit enthielten, mit den folgenden Zusätzen: Nr. 1: nil; Nr. 2: 20 ml; Nr. 3: 50 ml; Nr. 4: 100 ml Pyridin (Resultate s. Tab. 1 und 2).

Tabelle 1. *Erstes Säulenchromatogramm der Reaktionsprodukte nach 1*

| Fraktion Nr. | Eluiergemisch Nr. | mg  | Farbe                 | Farbe       | Farbe   | Bemerkung  |
|--------------|-------------------|-----|-----------------------|-------------|---|--|
| Nr.          | Nr.               | 1   | verküpt               | reoxidiert  | trocken in H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> konz. |  |
| 1            | 1                 | 0,5 | 610 orange olivebraun | braun       | violettrot                                      | anfänglicher Säulendurchbruch, Gemisch von <b>2</b> und späteren Frakt. Sublimationswert: 25% <b>2</b> |
| 2            | 1                 | 4   | –                     | –           | –   | Waschen bis farblose Eluate, verworfen   |
| 3            | 4                 | 3   | 1100 dunkelbraun      | dunkelbraun | violett   |  |

750 mg der Fraktion 3 des 1. Chromatogramms wurden in derselben Weise abermals chromatographiert.

Die gereinigten Nebenprodukte (**3**) aus Fraktion 4 des 2. Chromatogramms erwiesen sich als nicht sublimierbar (< 0,01 Torr → 450°) und unlöslich in 1-Chlornaphthalin und Nitrobenzol. In letzterem erfolgte auch bei 96-stdg. Kochen unter Rückfluss keine Rekristallisation. Zur Analyse wurde eine Probe 24 Std. bei 100°/0,05 Torr über Phosphorpentoxid getrocknet. MS.: zeigt auch bei sehr hoher Probenentemperatur keine spez. Ionen > *m/e* 318. IR. (KBr): vgl. theoret. Teil, –NH bei 2,92 μ, unsicher, C=O breiter Bandenkomplex bei 6,0–6,15 μ.

Gef.<sup>8)</sup> C 78,72 H 3,26 N 3,69 O 13,91%

<sup>8)</sup> Vgl. dazu Werte der dimeren Nebenprodukte in [1].

Tabelle 2. Zweites Säulenchromatogramm der Reaktionsprodukte nach 1

| Fraktion<br>Nr. | Eluier-<br>gemisch<br>Nr. | mg<br>1 | Farbe<br>verküpt          | reoxidiert       | trocken in<br>H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> konz. | Bemerkung  |
|-----------------|---------------------------|---------|---------------------------|------------------|--|--|
| 1               | 1                         | 2,5     | gelborange,<br>olivebraun | -                | -  | geringer Säulendurchbruch,<br>Waschen bis farblose Eluate,<br>verworfen    |
| 2               | 2                         | 1       | blassbraun                | -                | -  | keine saubere Trennung in<br>einzelne Frakt. Eluation setzt<br>langsam ein |
| 3               | 3                         | 1       | olivebraun                | -                | -  | Eluate verworfen   |
| 4               | 4                         | 3       | 360<br>dunkel-<br>braun   | dunkel-<br>braun | violett  | <b>3</b>   |

**2. Di-(1-anthrachinonyl)-amin-Aluminiumkomplexe (6, 7).** - 2.1. *Bildung in Pyridin-Aluminiumchlorid-Schmelzen der Zusammensetzung des 2. Eutektikums.* In eine Schmelze aus 22 g wasserfreiem Aluminiumchlorid und 8,1 ml abs. Pyridin wurden bei 70-80° 4,3 g **1** eingetragen und nach der anfänglich schwach exothermen Reaktion 1 Std. bei 70-80° und anschliessend noch 1/4 Std. bei 100° verrührt. Die dunkel-flaschengrüne Schmelze (**6** enthaltend) wurde in 500 ml Eis-Wasser ausgetragen und mit konz. Salzsäure kongosauer gestellt. Die dunkelblaue Suspension wurde kurz verrührt, unter Zugabe von Eis rasch abgenutscht und mit Eiswasser neutralgewaschen. Aus den anfänglich blauen Filtraten (Absorptionsspektr. vgl. theoret. Teil) flockte nach einigem Stehen rotes **1** aus (DC.). Der Rückstand wurde im Vakuum bei 100° getrocknet. Ausbeute 3,95 g dunkelblaues Produkt (**7**).

In organischen Lösungsmitteln ist **7** bei Raumtemperatur deutlich besser löslich als **1**, die resultierenden blauen Lösungen zerfallen je nach Lösungsmittel mehr oder weniger rasch, in der Wärme rasch in rote, teilweise ausflockende Lösungen von **1**. Es wurde folgende qualitative Reihe zunehmender Stabilität beobachtet: Pyridin, Benzol (sofortige Zersetzung) < Chlorbenzol < Dimethylformamid < Toluol < Ameisensäure < Dichlorbenzol < Äthanol < Methanol < Chloroform < Eisessig < Aceton < Xylol < Nitrobenzol (ca. 1 Tag beständig). - DC. (Kieselgel HF/CHCl<sub>3</sub>): blauer Fleck am Start, roter Fleck von **1** («tailing»). - IR. (KBr): eine filtrierte Chloroformlösung von **7** wurde im Vakuum auf KBr eingedampft: Banden bei 6,01 (s), 6,63 (s), identisch mit **1**; daneben deuten als markanter Unterschied die Banden bei 7,12 (m-s), 8,16 (s), 8,64 (s) neben ~3 μ (w, in Nujol) auf das Vorliegen von OH-Gruppen hin<sup>9)</sup>.

Eine analog angereicherte Substanzprobe wurde nach 48 Std. Trocknung bei 80°/0,05 Torr über Phosphorpentoxid (zersetzt) analysiert:

Gef. Al 1,9% (aus Asche) Cl 1,5%

2.1.1. *Spektrometrische Untersuchung von 7.* In Chloroform zeigte **7** das in Fig. 1 abgebildete Absorptionsspektrum. Aufnahmen unter Zusatz geringer Mengen von frisch sublimiertem 8-Hydroxychinolin weisen im Vergleich dazu eine konstant bleibende, gegen Ende des Zerfalls schwach zunehmende Absorption bei 390 nm (Bildung des Al-Hydroxychinolinkomplexes (**8**)) [6] auf. Zur Ermittlung des Verhältnisses Al:1 in **7** wurden folgende Differenzmessungen durchgeführt: Eine filtrierte Lösung von **7** in Chloroform wurde auf zwei 10-ml-Messkolben verteilt, der einen Probe 0,5-1 mg subl. 8-Hydroxychinolin zugefügt und von der andern (Referenzprobe) sofort ein Spektrum aufgenommen. Hierauf wurden beide Proben dem Zerfall überlassen (24 Std.) und anschliessend ein zweites Spektrum der Referenzprobe aufgenommen. Ferner wurde ein Spektrum der Probe mit 8-Hydroxychinolin gegenüber der Referenzprobe aufgenommen, wobei die schwache Absorptionsbande des Hydroxychinolin-Aluminiumchlorid-Komplexes (**8**) durch Kompensation der Banden des beim Zerfall gebildeten **1** zum Vorschein kam. Aus dem aus den

<sup>9)</sup> Den Herren Prof. Dr. O. Glemser und Prof. Dr. E. Schwarzmann (Universität Göttingen) danken wir in diesem Zusammenhang für Literaturhinweise und Originalspektren von Metallhydroxiden.

beiden Spektren der Referenzprobe ermittelten Absorptionsunterschied von **1** ( $\Delta d_1$ ) bei 518 nm ( $\epsilon = 12950$  [1]) einerseits und der Absorption des Hydroxychinolin-Aluminiumkomplexes ( $d_8$ ) bei 390 nm ( $\epsilon = 6420$  [6]) wurden hierauf die entsprechenden molaren Konzentrationsunterschiede ( $\Delta c_1$ ) bzw. Konzentrationen ( $c_8$ ) errechnet und miteinander verglichen (s. Tab. 3).

Tabelle 3. Messwerte aus den Absorptionsspektren von **7**

| Messung | $\Delta d_1$ | $\Delta d_8$ | $\Delta c_1$ (Mol/l) | $c_8$ (Mol/l)        | $\Delta d_7$ |
|---------|--------------|--------------|----------------------|----------------------|--------------|
| 1       | 0,283        | 0,129        | $2,19 \cdot 10^{-5}$ | $2,02 \cdot 10^{-5}$ | 0,712        |
| 2       | 0,273        | 0,127        | $2,11 \cdot 10^{-5}$ | $1,98 \cdot 10^{-5}$ | 0,646        |

Die unter Vernachlässigung der schwachen Eigenabsorption von **7** bei 524 nm gewonnenen Resultate lassen das gesuchte stöchiometrische Verhältnis **1**:Al in **7** als 1:1 erkennen. Aus  $\Delta c_1$  und der Absorptionsdifferenz des Hauptmaximums von **7** ( $\Delta d_7$ ) bei 674 nm lässt sich ferner der Extinktionskoeffizient für ein monomeres **7** zu  $3,5 \cdot 10^4$  abschätzen.

**2.2. Bildung in einer Aluminiumchlorid-Alkalichlorid-Schmelze.** In eine Schmelze von 44 g wasserfreiem Aluminiumchlorid, 11,3 g trockenem Natriumchlorid und 10,2 g trockenem Kaliumchlorid wurden bei 90–95° 4,3 g (10 mMol) **1** innerhalb von 10 Min. eingetragen und 30 Min. verrührt (flaschengrün). Hierauf wurde nach 2.1 aufgearbeitet; Ausbeute 3,75 g dunkelblaues Produkt (**7**). Die Absorptionsspektren der blauen wässrigen Filtrate der Aufarbeitung und der blauen Chloroformlösungen des getrockneten Produktes erwiesen sich als identisch mit den von **7** aus 2.1 aufgenommenen Spektren.

**2.3. Verhalten von 6 in Pyridin.** 4,3 g (10 mMol) **1** wurden in der doppelten Schmelzmenge wie unter 2.2 umgesetzt. Hierauf wurde die flaschengrüne Schmelze (**6** enthaltend) erstarren gelassen, pulverisiert und allmählich unter Eiskühlung in 500 ml abs. Pyridin eingetragen, so dass eine Temp. von 20° nicht überschritten wurde. Die dunkelblaue Suspension-Lösung wurde bei Raumtemperatur über Nacht gerührt, wobei ein vollständiger Zerfall in eine braunrote Suspension (**1**, DC.) eintrat. Hierauf wurde das Gemisch stufenweise erwärmt, wobei erst beim Erreichen der Siedetemperatur eine Farbänderung nach olivebraun eintrat. Es wurde noch 30 Min. verrührt und anschließend in der üblichen Weise (vgl. [1]) aufgearbeitet und getrocknet. Ausbeute 3,7 g braunes Produkt. 200 mg davon lieferten bei der Sublimation (420°/ < 0,01 Torr) 170 mg gelbes kristallines **2**, woraus sich eine Ausbeute von 73,5% **2** errechnet.

Wird ein Schmelzgemisch nach 2.1 oder 2.2 ohne Kühlung in überschüssiges Pyridin eingetragen, so reicht die Wärmetönung oft aus um die Carbazolierung spontan in Gang zu bringen. Der vorangehende Zerfall des blauen **6** lässt sich dann weniger gut beobachten.

### 3. Carbazolierungsversuche von **1** mit Pyridin-Aluminiumchlorid-Gemischen in Dichlorbenzol.

– 3.1. *Mit dem Pyridin-Aluminiumchlorid-2:1-Komplex.* Zu einer Suspension von 13,3 g wasserfreiem Aluminiumchlorid in 50 ml trockenem *o*-Dichlorbenzol wurden 16 ml abs. Pyridin getropft und anschließend in die schwach gelbe, auf 70–80° abgekühlte Lösung 2,15 g (5 mMol) **1** eingetragen. Hierauf wurde bei 80° verrührt, wobei die bordeauxfarbene Suspension bald eine schwarzbraune Schmelze bildete, welche nach 2 Std. in der üblichen Weise aufgearbeitet wurde. Ausbeute 2,2 g braungelbes **2** (Sublimationswert 85%, somit 87,5% d. Th.).

3.2. *Mit dem Pyridin-Aluminiumchlorid-1:1-Komplex.* 2,15 g (5 mMol) **1** wurden bei 70–80° in eine entsprechend 3.1 hergestellte Lösung aus 13,3 g wasserfreiem Aluminiumchlorid, 8 ml Pyridin und 50 ml trockenem Dichlorbenzol eingetragen. Die kurzzeitig blaue Schmelze änderte ihre Farbe unter schwach exothermer Reaktion rasch nach bordeauxrot. Nach 1/2-stdg. Nachrühren bei 70–80° wurde aufgearbeitet. Ausbeute 2,2 g braungelbes **2** (Sublimationswert 82%, somit 84,5% d. Th.).

Wird **1** in eine derartige Schmelzlösung bei Raumtemperatur eingetragen, so bildet sich eine blaue, nach einiger Zeit erstarrende Schmelzmasse. Eine Probe davon, mit Methanol verdünnt, zeigt ein etwas hypsochrom verschobenes Absorptionsspektrum von **7** (Hauptmax. bei 632 nm). Beim Versuch einer Aufarbeitung, Austragen in 50 g Eis und 10 ml konz. Salzsäure trat nach Zugabe von 50 ml Methanol unter Erwärmung auf 35° eine exotherme Zersetzung zu rotem **1** (DC.) ein.

3.3. *Mit Pyridin-Aluminiumchlorid, 2. Eulektikum.* In eine Schmelzlösung aus 50 ml trockenem *o*-Dichlorbenzol, 11 g wasserfreiem Aluminiumchlorid und 4,05 ml abs. Pyridin wurden 2,15 g (5 mMol) **1** bei 70–80° eingetragen. Die dunkelgrüne Schmelzfarbe blieb beim nachträglichen stufenweisen Erwärmen auf 135–140° unverändert. Nach 20 Std. bei 135–140° wurde aufgearbeitet. Ausbeute 2,2 g stumpfrot **1**, 20 mg lieferten bei der Sublimation bei 300°/ < 0,01 Torr 15 mg rotes kristallines **1** (75%).

Eine Wiederholung des Versuchs lieferte nach 5 Std. bei 160–165° 2,2 g eines dunkelbraunen Materials. Farbe in konz. Schwefelsäure: bordeaux; Baumwollfärbung: aus braunoranger Küpe, schmutzig gelbbraun; Sublimationswert: 33% **2**.

**4. Carbazolierungsversuch von 1 mit Aluminiumchlorid in Nitrobenzol.** – 10 g wasserfreies Aluminiumchlorid wurden in 35 ml wasserfreiem Nitrobenzol gelöst und bei 80° 4,3 g (10 mMol) **1** hinzugefügt. Die Reaktionstemperatur der resultierenden dunkelgrünen Paste wurde stufenweise um jeweils 20° erhöht, wobei nach jeder Erhöhung 30 Min. nachgerührt wurde. Bis zum Erreichen von 180° blieb die Schmelzfarbe unverändert und schlug dann nach violettbordeaux um. Proben in Methanol ausgetragen zeigten bis 180° blaue, nachher bordeaux Farbe. Nach 30 Min. bei 180° wurde aufgearbeitet (alkalische Wasserdampfdest., usw.). Ausbeute 7,3 g (170% d. Th.!) braunschwarzes Material. 150 mg lieferten bei der Sublimation bei 290–300°/ < 0,01 Torr 25 mg (28%) feinkristallines, rotes, vorwiegend aus **1** (DC. Kieselgel HF Chloroform) bestehendes Sublimat. Weitere Sublimation des Rückstandes bei 420–425°/ < 0,01 Torr ergab hierauf 34 mg (38%) gelbes, kristallines **2**.

**5. 1,4-Di-(1-anthrachinonylamino)-anthrachinon (11).** – Aus 1,4-Dichloranthrachinon und 1-Aminoanthrachinon hergestellt und durch Auskochen mit Nitrobenzol gereinigt. Zur Analyse gelangte eine bei 400°/ < 0,01 Torr sublimierte Probe. Smp. > 360°; Farbe in konz. Schwefelsäure: olivegrün; IR. (Nujol): freies –NH fehlt, C=O 5,98 (s), 6,12 (m); Absorptionsspektrum (Chloroform): Max. 325 nm ( $\epsilon = 9400$ ), 410 (1200), 537 (12600).

$C_{42}H_{22}N_2O_6$  Ber. C 77,53 H 3,41 N 4,31% Gef. C 77,59 H 3,64 N 4,27%

**6. Carbazolierungsversuche von 11.** – 6.1. *In der Aluminiumchlorid-Natriumchlorid-Schmelze.* In eine Schmelze von 76 g wasserfreiem Aluminiumchlorid und 15 g trockenem Natriumchlorid wurden bei 110–120° 3,25 g (5 mMol) **11** eingetragen. Die blaue Schmelze wurde hierauf stufenweise aufgewärmt und das Verhalten anhand von Proben beurteilt. Bis gegen 200° zeigte sich kaum eine Veränderung (Proben in verd. Salzsäure blau, erwiesen sich nach weiterer Aufarbeitung als unverändertes **11**). Nach Erreichen von 200° fielen die Proben schwarz aus und der Ansatz wurde noch 1,5 Std. bei 200° gerührt und anschliessend sauer aufgearbeitet. Ausbeute 3,1 g schwarzes Material. Smp. > 360°; Farbe in konz. Schwefelsäure: grau (schwerlöslich); Baumwollfärbung: aus gelbbrauner Küpe, schmutziggrau. IR. (Nujol): leeres unscharfes Spektr. mit gewissen Ähnlichkeiten zu demjenigen von **12**; NH-Bande bei ca. 3  $\mu$  unsicher, schwache, breite CO-Absorption bei 6–6,15  $\mu$ . MS.: **12** ( $m/e$  646, s. 6.2) ist im Spektrum nicht zu erkennen.

6.2. *C. I. Vat Brown 1 (12).* Zum Vergleich in der Pyridin-Aluminiumchlorid-Schmelze bei 120–130° nach einer deutschen Betriebsvorschrift [17] hergestellt (Ausbeute 90%), Smp. > 360°. Farbe in konz. Schwefelsäure: olivegrau (schwerlöslich); Baumwollfärbung: aus gelboranger Küpe, braun. Zur Analyse und Aufnahme von Spektren wurde eine Probe bei 450–460°/ < 0,01 Torr sublimiert. IR. (Nujol): freie NH-Bande bei 2,97  $\mu$ , ungespaltene CO-Bande bei 5,98  $\mu$ .

$C_{42}H_{18}N_2O_6$  Ber. C 78,01 H 2,81 N 4,33% Mol-Gew. 646,6  
Gef. „ 77,53 „ 2,53 „ 4,42% Mol-Gew. 646 (massenspektrosk.)

**7. Aluminiumkomplexe von 11 (13, 14).** – 3,25 g (10 mMol) **11** wurden in einer Aluminiumchlorid-Natriumchlorid-Schmelze wie oben während 30 Min. bei 110–120° verrührt. Die dunkelblaue Schmelzmasse (**13**) wurde in 1 l Eis-Wasser ausgetragen, mit 50 ml konz. Salzsäure versetzt und die dunkelblaue Suspension abgenutscht, mit Wasser bis ca. pH 4 gewaschen (starkes Anlösen) und bei 60° im Vakuum getrocknet. Ausbeute 3,25 g dunkelblaues Produkt (**14**). Farbe in konz. Schwefelsäure olivegrün. Aus den blauen wässrigen Filtraten (Absorptionsspektrum vgl. Fig. 2) fiel beim Stehen 0,2 g violettstichiges kristallines **11** aus (IR.). – Das aufgearbeitete Material **14** löst sich im Vergleich zu **11** in Chloroform rascher an, wobei die entstehenden blauvioletten Lösungen ihre Farbe rasch gegen violett ändern. Im Absorptionsspektrum erkennt man eine rasch abfallende unspezifische Absorption zwischen 640 und 760 nm und das Verschwinden einer Bande

(Schulter) bei 590 nm unter gleichzeitiger Intensitätszunahme der Absorptionsbanden von **11** bei 530 und 406 nm. Isosbestische Punkte bei 545, 488, 419 und 384 nm.

### 8. Carbazolierungsversuche mit Di-(5-benzoylamino-anthrachinonyl)-amin (**20**).

8.1. *In konz. Schwefelsäure*. 3,3 g (5 mMol) technisches **20** (DC.: Kieselgel/Chloroform: praktisch einheitlich, roter Fleck, Spur violette Verunreinigung mit kleinerem Rf-Wert) wurden bei Raumtemperatur in 50 ml 96-proz. Schwefelsäure eingetragen, wobei sich nach einer kurz beobachtbaren olivgelben Lösungsfarbe eine dunkelgrauviolette Lösung bildete. Nach 6 Std. Rühren wurde in 500 ml Eis-Wasser ausgetragen, 1,5 g Natriumnitrit zugesetzt, kurz verrührt, abgenutscht, neutralgewaschen und getrocknet. Ausbeute 3,2 g (96%) gelbbraunes Material (**21**). Farbe in konz. Schwefelsäure: türkisblau. Baumwollfärbung: aus braunoranger Küpe, trüb goldorange. IR. (KBr): identisch mit Handelsfarbstoff **21**.

8.2. *In Schwefelsäure-Borsäure*. Bei einer Wiederholung des obigen Experiments wurden zunächst 5 g Borsäure in der Schwefelsäure gelöst. Nach anschliessender Zugabe von **20** bildete sich eine dunkle, grünblaue Lösung, welche ihre Farbe nicht mehr veränderte. Bei der Aufarbeitung resultierte ein teilweise gelöstes violettblaues Produkt (Borkomplex), welches durch Zugabe von 190 ml 30-proz. Natronlauge zu einer braunroten Suspension zerlegt wurde. Ausbeute 3,0 g (trocken) stumpf-bordeaux Pulver. Farbe in konz. Schwefelsäure: oliv, beständig (Carbazolierung durch Verunreinigung gestört!). Baumwollfärbung: aus rotbrauner Küpe stumpf rot (im Vergleich zu **20** etwas blautichiger). IR. (KBr): praktisch identisch mit dem von **20** (z. T. etwas breitere unschärfere Banden). DC. Kieselgel/Chloroform: vorwiegend **20**, neben der im Ausgangsmaterial vorhandenen geringen Verunreinigung sind ein blassroter Fleck mit grösserem Rf-Wert und zwei violette Flecke nahe am Start sichtbar. Durch viermalige Umkristallisation einer Probe aus Nitrobenzol wurde nahezu einheitliches **20** zurückgewonnen. Farbe in konz. Schwefelsäure: gelb, rasch in grauviolett übergehend.

$C_{42}H_{25}N_3O_6$  (667,6) Ber. C 75,55 H 3,77 N 6,29% Gef. C 74,94 H 3,65 N 6,10%

Den Herren Dr. H. Hürzeler (Massenspektren), Dr. W. Padowetz (Mikrolabor) und PD Dr. R. F. Zürcher (IR.-Spektren) danke ich für ihre wertvolle Mitarbeit.

### LITERATURVERZEICHNIS

- [1] 5. Mitteilung: A. K. Wick, *Helv.* 53, 819 (1970).
- [2] W. Mieg, IG-Farben, DRP. 451495; Friedl. 16, 1345.
- [3] Meister Lucius & Brüning, DRP. 240080; Friedl. 10, 639.
- [4] B. I. O. S. Final Report, No. 1493, 53 (London, H. M. S. O.); vgl. auch W. Bradley & C. R. Thitchener, *J. chem. Soc.* 1953, 1085.
- [5] W. Bradley & P. N. Pandit, *Chemistry & Ind.* 1957, 955.
- [6] R. H. Linnell & F. H. Raab, *Analyt. Chemistry* 33, 154 (1961).
- [7] F. J. Langmyhr & G. Norheim, *Analyt. chim. Acta* 41, 341 (1968).
- [8] F. J. Langmyhr & O. B. Shaar, *Acta chem. Scand.* 13, 2107 (1959); F. J. Langmyhr & R. T. Arnesen, *Analyt. chim. Acta* 29, 419 (1963).
- [9] A. T. Balaban & C. D. Nenitzescu, in G. A. Olah's «Friedel-Crafts and Related Reactions», Vol. II, Part. 2, S. 979 (Interscience, New York, London and Sydney 1964).
- [10] R. Scholl & C. Seer, *Liebigs Ann. Chem.* 394, 111 (1912).
- [11] F. Drahowzal, *Mh. Chem.* 88, 842 (1957).
- [12] G. A. Olah, «Friedel-Crafts and Related Reactions», Vol. I, S. 65 (Interscience, New York, London and Sydney 1964).
- [13] J. Arient, V. Slavik & J. Marhan, *Coll. czechoslov. chem. Commun.* 35, 2334 (1970).
- [14] R. G. Pearson, *J. chem. Education* 45, 581 (1968).
- [15] CIBA AG, Deutsche Offenlegungsschrift Nr. 1813729.
- [16] K. Venkataraman, «The Chemistry of Synthetic Dyes», S. 899 (Academic Press, New York 1952); J. Arient, V. Slavik & J. Marhan, *Chem. Listy* 60, 1509 (1966).
- [17] F. I. A. T. Final Report, No. 1313 II, S. 103 (Washington DC 1948).