

- [22] C. A. Grob & P. W. Schiess, *Angew. Chem.* 79, 1 (1967).
[23] Louis F. Fieser & Mary Fieser, "Reagents for Organic Synthesis", John Wiley and Sons, Inc., New York, London, Sydney 1967.
[24] J. G. Ritschard & F. A. Long, *J. Amer. chem. Soc.* 80, 4162 (1959).
[25] W. S. Allen, S. Bernstein, M. Heller & R. Littell, *J. Amer. chem. Soc.* 77, 4784 (1955).
[26] S. Searles Jr. & C. F. Butler, *J. Amer. chem. Soc.* 76, 56 (1954).
[27] G. Büchi, C. G. Inman & E. S. Lipinsky, *J. Amer. chem. Soc.* 76, 4327 (1954); S. Searles Jr., K. A. Pollant & E. F. Lutz, *ibid.* 79, 948 (1957); R. Heckendorn & Ch. Tamm, *Helv.* 51, 1068 (1968).
[28] S. Searles Jr., M. Tamres & E. R. Lippincott, *J. Amer. chem. Soc.* 75, 2775 (1953).
[29] D. Guénard & R. Beugelmans, *Tetrahedron Letters* 1970, 1705.
[30] S. Searles Jr. & M. Tamres, *J. Amer. chem. Soc.* 73, 3704 (1951).

226. Zur Konstitution des Pigment Red 177¹⁾

von B. K. Manukian und A. Mangini

Consiglio Nazionale delle Ricerche

Laboratorio dei composti del carbonio contenenti etero-atomi e loro applicazione, Ozzano Emilia (Bologna)

(31. III. 71)

Zusammenfassung. Auf Grund von Elementaranalyse sowie VIS.-, IR.-, NMR.- und Massenspektroskopie wird dem Pigmentfarbstoff Colour Index *Pigment Red 177* die Struktur des 4,4'-Diamino-1,1'-di-anthrachinonyls zugeschrieben.

Nach Gärtner [2] stellen 1,4- bzw. 1,5-Bis-(diamino-s-triazinylamino)-anthrachinonderivate Pigmente mit hoher Allgemeinheit dar. Als nun vor wenigen Jahren der neue, rote Anthrachinonfarbstoff der *Cromophthal*-Reihe²⁾ *C.I. Pigment Red 177* ohne genauere Konstitutionsangaben in den Handel kam, stellte sich die Frage, ob dieses Pigment tatsächlich solche Gruppen enthält [3].

Unsere Untersuchungen haben folgendes ergeben:

a) Einer orientierenden IR.-Aufnahme von *Pigment Red 177* [4] gemäss muss diese Verbindung ein Aminoanthrachinon-Derivat mit unsubstituierten Aminogruppen sein; die *Beilstein*-Probe verlief negativ.

b) Das Kernresonanz-Spektrum (Fig. 1) zeigte keine aliphatischen, dagegen aber aromatische Protonen zwischen 7,5 bis 8,5 ppm an. Ferner weist ein Signal bei 11,4 ppm auf austauschbare Wasserstoffatome hin. Nach Integration und Abzug der Blindprobe errechnet sich ein Verhältnis der aromatischen zu den austauschbaren H-Atomen von ca. 3:1³⁾. Zieht man die Elementaranalyse des Farbstoffes (s. exp. Teil) und das Molekulargewicht nach Abschnitt e) in Betracht, so kommt man im ganzen auf 16 Wasserstoffatome.

1) Zweite Mitteilung «Über Strukturaufklärung von Pigmentfarbstoffen mit kombinierter Spektroskopie»; erste Mitteilung s. [1].

2) Geschützter Name der Firma *CIBA AG*, Basel.

3) Die bei 1,43 ppm und 4,02 ppm auftretenden kleinen Signale stammen von Verunreinigungen des Lösungsmittels (CF₃COOD) her. Die Integrierung soll rasch und sofort nach der Aufnahme des Spektrums ausgeführt werden.

c) IR.-Spektrum (aufgenommen in Nujol, s. Fig. 2): Die Banden bei etwa 3415 cm^{-1} und 3280 cm^{-1} sprechen für das Vorhandensein einer primären Aminogruppe mit einem freien und einem assoziierten H. Die Chinon-Struktur macht sich erst bei 1650 cm^{-1} bzw. bei 1635 cm^{-1} bemerkbar. Bekanntlich sinkt ja die CO-Frequenz beim Anthrachinon, je nach Art und Zahl der Substituenten in den Stellungen 1, 4, 5 und 8, von ca. 1675 cm^{-1} bis auf ca. 1600 cm^{-1} [5]. Ein Vergleich der NH- und CO-

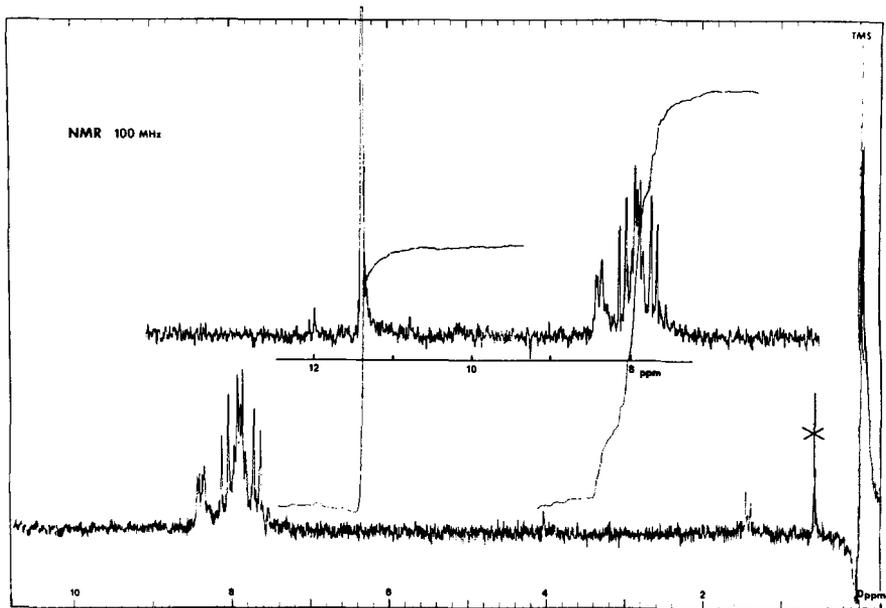


Fig. 1. NMR.-Spektrum von C. I. Pigment Red 177 (CF_3COOD)

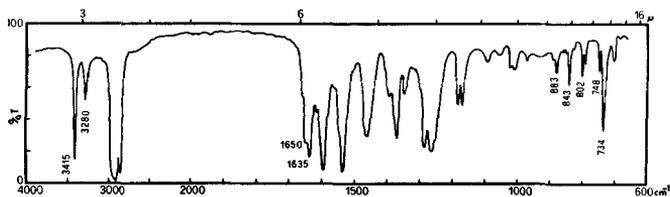


Fig. 2. IR.-Spektrum von C. I. Pigment Red 177 (Nujol)

Banden von *Pigment Red 177* mit demjenigen von 1- bzw. 2-Aminoanthrachinon (s. Tabelle) zeigt, dass obiges Pigment wahrscheinlich ein 1-Aminoanthrachinon-Derivat ist.

Die im Fingerprintgebiet auftretenden Banden 748 cm^{-1} und 734 cm^{-1} (CH def. out-of-plane) zeigen vier benachbarte aromatische Wasserstoffatome an [7].

Auf Grund obiger Daten lässt sich für *Pigment Red 177* die Struktur eines substituierten 1-Aminoanthrachinons aufstellen.

CO- und NH-Frequenzen (cm⁻¹) von Anthrachinon und Aminoanthrachinonen (Nujol)

	CO—		NH—		Lit.	
	(a)	(b)	frei	asso.		
Anthrachinon	1676	—	—	—	[5]	
2-Amino-anthrachinon	1680	1625	3420	3300	3180	[6] in KBr
2-Amino-anthrachinon	1676	1625	3470	3330	3220	[5]
1-Amino-anthrachinon	1665	1612*)	3420	3300	—	[5]
C. I. Pigment Red 177	1650	1635	3415	3280	—	s. Fig. 2
1-Methylamino-anthrachinon	1675	1635	—	3300	—	[5]

*) Bei einem 2mal durch HV.-Sublimation gereinigten *Fluka*-Produkt fanden wir hier 1630 cm⁻¹; die anderen Werte waren identisch den Angaben in [5].

Unser Farbstoff mit Smp. über 300° ist aber nicht 1-Aminoanthrachinon (Smp. 252°), könnte jedoch nach seinen Verbrennungsanalysen (s. exp. Teil) ein Di-(aminoanthrachinonyl) sein.

d) Das Absorptionsspektrum im Sichtbaren (Fig. 3) gleicht demjenigen von 1-Aminoanthrachinon, ist aber bathochrom und hyperchrom verschoben.

e) Der Molekularpik bei *m/e* 444 im Massenspektrum (Fig. 4)⁴⁾ entspricht dem Mol.-Gew. eines Di-(aminoanthrachinonyls) C₂₈H₁₆O₄N₂. Vom Molekular-Ion werden Fragmente wie -NH₂, -CO, -COH, -CONH₂, -COCO, COCOH usw. abgespalten

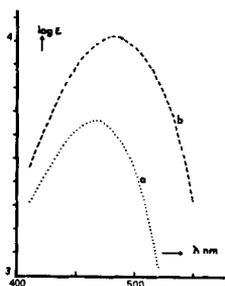


Fig. 3. Absorptionsspektrum im Sichtbaren (α -Chlornaphtalin)

a) 1-Aminoanthrachinon, b) C. I. Pigment Red 177

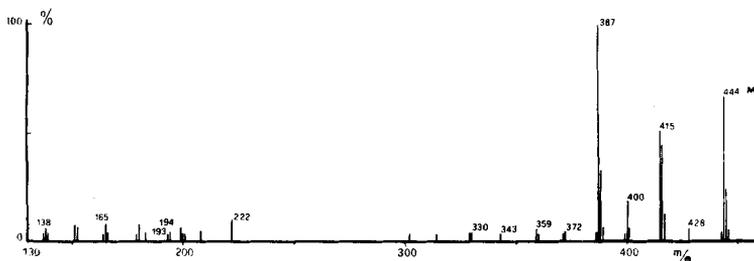


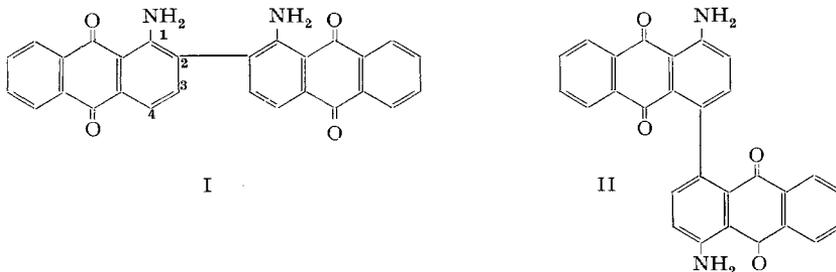
Fig. 4. Massenspektrum von C. I. Pigment Red 177

4) Bei der Aufzeichnung des Massenspektrums wurden die zahlreichen metastabilen Pike nicht berücksichtigt.

(s. exp. Teil und Fig. 4). Diese Fragmentierung entspricht dem Verhalten eines 1-Aminoanthrachinon-Derivates [8]⁵⁾.

Die von der halben Nominalmasse m/e 222 abwärts auftretenden Signale (s. Fig. 4) könnten eine weitere 1-Aminoanthrachinon-Fragmentierung anzeigen, stammen aber eher von doppelgeladenen Ionen her. Die genauere Bestimmung liesse sich hier nur mit grösserem Aufwand ableiten, weshalb darauf verzichtet wurde.

f) Die Verknüpfungsstelle der beiden Anthrachinonreste kann unseres Erachtens kaum aus dem IR.-Spektrum abgeleitet werden⁶⁾. Hingegen deutet das NMR.-Spektrum (s. die Dublette bei 7,7 ppm und 8,1 ppm in Fig. 1) auf Verknüpfung entweder in 2,2'- (Formel I) oder in 4,4'-Stellung (Formel II)⁷⁾.



Die Spektren (IR., VIS., NMR. und MS.) von *Pigment Red 177* sind sehr gut mit der Formel II vereinbar. Wir sind deshalb der Ansicht, dass diesem Farbstoff höchstwahrscheinlich die Struktur II zukommt⁸⁾.

Experimentelles. – Die IR.-Spektren wurden in Nujol mit einem *Perkin-Elmer*-Spektrographen (Modell 21) und die VIS.-Spektren in α -Chlornaphthalin mit einem *Cary*-Recording-Spectrophotometer (Modell 14) aufgenommen.

Das NMR.-Spektrum wurde bei Zimmertemperatur mit einem *JEOL*-Kernresonanzspektrographen (Modell PS-100) bei 100 MHz mit Tetramethylsilan ($\delta = 0$) als internem Standard in einer Lösung in Deuteriotrifluoressigsäure («Deuterotrifluoressigsäure» *Fluka*, *purum* ca. 99-proz.) bestimmt.

Das Massenspektrum wurde mit einem *CEC*-Apparat (Modell 21 – 110 B) bei $1 \cdot 10^{-6}$ Torr und $360\text{--}440^\circ$ aufgenommen; Elektronenenergie: 70 eV, Ionenbeschleunigung 6 kV. Angegeben sind die Signale mit Intensitäten oberhalb 3% bezogen auf den Basis-Pik.

Reinigung von Colour Index Pigment Red 177. Eine Probe wurde einmal mit 100 ml Äthanol, dann 2mal mit je 100 ml Nitrobenzol ausgekocht und jeweils heiss abfiltriert. Das Unlösliche wurde einige Male mit siedendem Nitrobenzol extrahiert. Die beim Abkühlen ausfallenden, roten Kristalle wurden nochmals aus Nitrobenzol⁹⁾ umkristallisiert, mit Benzol und Methanol gewaschen

⁵⁾ Wir danken Herrn Dr. *W. Schwarz* für die Überlassung einer Kopie seines Referates «Identifikation von Anthrachinonverbindungen mittels Massenspektren» vom 23. 11. 1967 (*Sandoz*-Internmitteilung); seine Beobachtungen betreffend die Fragmentierung von 1-Aminoanthrachinon decken sich mit unseren Feststellungen.

⁶⁾ Wohl spricht die Bande bei 802 cm^{-1} (Dublett) für eine 1, 2, 3, 4-Tetrasubstitution, doch müsste man auch die Absorption bei 843 cm^{-1} (1, 2, 3, 5-Tetrasubstitution) und 883 cm^{-1} (1, 2, 4-Tri-substitution) berücksichtigen [9].

⁷⁾ Von *CIBA* patentiert [10].

⁸⁾ Der Gehalt an vermutlichem 4,4'-Diamino-1,1'-di-anthrachinonyl (II) im *Pigment Red 177* wurde nicht bestimmt.

⁹⁾ Von Umkristallisation aus Chlornaphthalin ist abzuraten, da bei längerem Kochen Lösungsmittel und Pigment, offenbar unter Bildung eines Kondensationsproduktes, miteinander reagieren (Auftreten eines neuen Piks im Massenspektrum bei m/e 570).

und getrocknet. Smp. über 300°. Absorptionsspektrum im Sichtbaren ($c = 43,2 \text{ mg/l}$; $\lambda_{\text{max}} = 482,5 \text{ nm}$ und $\log \epsilon = 4,02$), Fig. 3. Massenspektrum (m/e ; relative Intensität in %): 444 (M ; 67,0), 443 ($M - H$; 4,1), 428 ($M - \text{NH}_2$; 5,9), 417 ($M - \text{CNH}$; 12,5), 416 ($M - \text{CO}$; 44,5), 415 ($M - \text{COH}$; 51,0), 400 ($M - \text{CO} - \text{NH}_2$; 18,5), 389 ($M - \text{CO} - \text{CNH}$; 6,1), 388 ($M - \text{CO} - \text{CO}$; 32,7), 387 ($M - \text{CO} - \text{COH}$; 100 (Basis-Pik), 386 ($M - \text{COH} - \text{COH}$; 4,1), 372 ($M - \text{CO} - \text{CO} - \text{NH}_2$; 4,1), 360 ($M - \text{CO} - \text{COH} - \text{CNH}$; 3,3), 359 ($M - \text{CO} - \text{CO} - \text{COH}$; 5,1), 343 ($M - \text{CO} - \text{NH}_2 - \text{CO} - \text{COH}$; 3,0), 330 ($M - \text{CO} - \text{COH} - \text{CO} - \text{COH}$; 3,3); für die Signale $\leq 222 \text{ s}$. Fig. 4.

$\text{C}_{28}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_4$ (444,4) Ber. C 75,67 H 3,63 N 6,31% Gef. C 75,70 H 3,61 N 6,00%

Die Mikroanalyse wurde in Microanalytical Laboratory, Oxford (Leitung Dr. F. B. Strauss) ausgeführt. Für Aufnahmen von Spektren danken wir den Herren Dr. H. Lichti (MS.), Dr. A. Alberti (VIS.) und D. Macciantelli (NMR.).

Der eine von uns (B. K. M.) dankt dem *Consiglio Nazionale delle Ricerche*, Rom, für die Gewährung eines Stipendiums.

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] Erste Mitteilung: B. K. Manukian & H. Lichti, *Chimia* 24, 1 (1969).
- [2] H. Gärtner, J. Oil Colour Chemists Assoc. 46, 13 (1963).
- [3] *Ciba-Clayton Ltd.*, Manchester 11, Broschüre «Pigmente, Pigment Dispersion and Solvent Soluble Dyes» S. 1, vermutliches Verlagsjahr 1967–1968.
- [4] *Colour Index*, 2. Ausgabe (Additions and Amendments), Nr. 17 (New Series), Okt. 1967, S. 446, The Society of Dyers and Colourists, Dean House, Piccadilly, Bradford (Yorkshire, England).
- [5] M. St. C. Flett, J. chem. Soc. 1948, 1445.
- [6] K. Nakanishi, «Infrared Absorption Spectroscopy-Practical», 4th Printing, S. 206, Holden-Day, San Francisco 1966.
- [7] K. Nakanishi, *op. cit.* [6], S. 27, 153 und 206.
- [8] J. H. Beynon, «Mass Spectrometry and its Application to Organic Chemistry», S. 360, Elsevier, Amsterdam 1960.
- [9] G. Buchmann & H. Brinkmann, J. pr. Chem. 17, 59 (1962); vgl. auch K. Nakanishi, *op. cit.* [6], S. 27.
- [10] *CIBA*, Brit. Pat. 887923 (1962), Swiss Appl. 369846 (14. 11. 58/23. 9. 59) [Chem. Abstr. 57, 6075^e (1962)].

227. Tetrajodterephthalsäure-derivate als Röntgen-Kontrastmittel

von H. Suter, H. Zutter und J. Brunner

Forschungsinstitut *EPROVA Aktiengesellschaft*, Schaffhausen

(20. VIII. 1971)

Summary. New monoamides and diamides of tetraiodoterephthalic acid have been synthesized for evaluation as X-ray contrast agents. Solubility, toxicity, bilitropism, urotropism, and in some cases cholecystographic quality of these compounds are given.

Mit der Einführung der *Acetrizoesäure* [3-Acetylamino-2,4,6-trijod-benzoesäure] für die Urographie [1] und der *Jodopanoesäure* [α -Äthyl- β -(3-amino-2,4,6-trijod-phenyl)-propionsäure] für die Cholezystographie [2] wurde vor ca. 20 Jahren die Ära der trijodierten Röntgen-Kontrastmittel eingeleitet, welche die bis dahin benutzten Dijod-Verbindungen ablösten [3] [4].

Eine logische Fortsetzung dieser Entwicklung liegt in der Suche nach geeigneten, noch höher jodierten Verbindungen. Dazu bieten sich die an einem aromatischen Kern tetrajodierten Verbindungen an.