

Über indigoide Farbstoffe der Anthracenreihe

(V. Mitteilung über indigoide Farbstoffe)

von

A. Bezdik und P. Friedlaender.

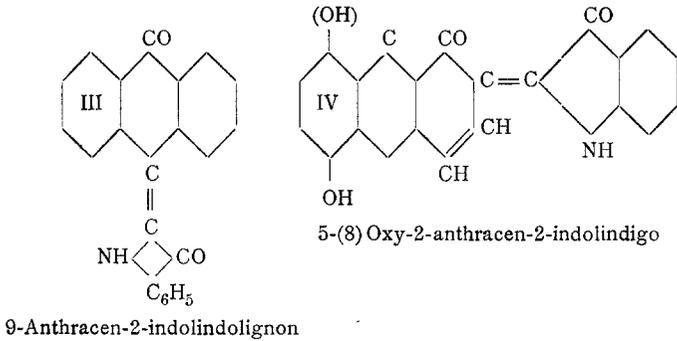
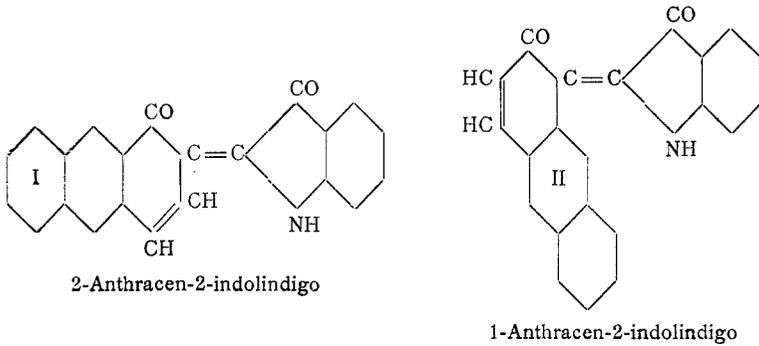
(Vorgelegt in der Sitzung am 11. November 1909.)

In einer früheren Mitteilung¹ konnten wir zeigen, daß sich sowohl α - wie β -Naphthol und einige Substitutionsprodukte derselben mit Isatinchlorid und Isatinanilid zu indigoähnlichen Farbstoffen vereinigen lassen, die wir auf Grund ihrer Eigenschaften und Zersetzungsprodukte als Naphthalinindolindigo aufgefaßt haben.

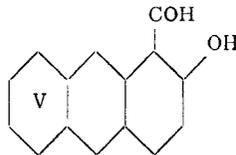
In gleicher Weise reagieren nun auch die Oxyderivate des Anthracens, bei welchem sich die Verhältnisse nur dadurch etwas komplizieren, daß hier drei Oxyanthracene (Anthrole) in Frage kommen, von denen aber nur zwei, nämlich α - und β -Anthrol, indigoide Farbstoffe liefern können. Aus dem dritten Oxyanthracen, dem sogenannten Anthranol, war ein isomerer Farbstoff von etwas abweichender Konstitution zu erwarten, der nach einer früher vorgeschlagenen Nomenklatur als 9-Anthracen-2-indolindolignon zu bezeichnen war und bereits Analoga in der Naphthalinreihe besaß.

Im Anschluß an die drei Oxyanthracene haben wir mit dem gleichen Erfolg auch die 1·5- und 1·8-Dioxyanthracene der gleichen Reaktion unterworfen. Die Formeln der nachstehend beschriebenen Verbindungen sind folgende:

¹ Monatshefte für Chemie, 29, 375.



Im Vergleich mit den entsprechenden Naphthalinindolindigos zeigen diese Anthracenfarbstoffe eine sehr viel größere Beständigkeit gegen Säuren und namentlich gegen Alkalien. Es gelang nicht, den 2-Anthracen-2-indolindigo (I) mit Natronlauge zu spalten; dagegen zerfällt der isomere Farbstoff II leicht in Anthranilsäure und 2-Oxyanthracen-1-aldehyd V



der durch die Eigenschaft ausgezeichnet ist, die Haut und tierische Fasern intensiv gelb zu färben. Er reagiert in normaler Weise mit Hydroxylamin und Phenylhydrazin.

2-Anthracen-2-indolindigo (Formel I).

Das zur Darstellung des Farbstoffs erforderliche α -Anthrol¹ wurde durch Verschmelzen der aus Anthrachinon- α -sulfosäure mittels Ammoniak und Zinkstaub leicht zugänglichen Anthracen- α -sulfosäure zweckmäßig mit der acht- bis zehnfachen Menge Ätzkali erhalten. Die Umsetzungstemperatur fanden wir erheblich höher, als sie von R. Schmidt² angegeben (280 bis 300° statt 170 bis 180°).

3 g Anthrol und 3 g Isatinanilid wurden in 20 cm³ Essigsäureanhydrid gelöst und einige Zeit auf dem Wasserbad erwärmt. Die Lösung färbt sich rasch dunkel und erstarrt zu einem Brei glänzender Kryställchen, die nach dem Erkalten abgesaugt und mit heißem Alkohol und Äther ausgewaschen werden. Zur völligen Reinigung genügt einmaliges Umkrystallisieren aus Xylol; bronzeschimmernde dunkelblaue Nadelchen; sehr schwer löslich in kaltem Alkohol, Äther, Ligroin, Benzol, ziemlich leicht in siedendem Xylol, Eisessig, Chloroform mit rein blauer Farbe.

0·1552 g Substanz lieferten 0·4670 g CO₂ und 0·0617 g H₂O.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für C ₂₂ H ₁₈ O ₂ N
C	82·06	81·73
H	4·29	4·02

Konzentrierte Schwefelsäure löst in der Kälte ohne Veränderung mit gelbstichig grüner Farbe, die beim Erhitzen unter Bildung einer wasserlöslichen blauen Sulfosäure nach Blau umschlägt. Der Farbstoff wird selbst von 40prozentiger Natronlauge auch bei längerem Kochen kaum angegriffen. Mit alkalischer Hydrosulfittlösung entsteht eine orangerot gefärbte Küpe, aus der sich Textilfasern echt blau färben lassen. Bei

¹ Herrn Geheimrat C. Liebermann sprechen wir auch hier für die lebenswürdige Überlassung verschiedener Oxyanthracene unseren besten Dank aus.

² Ber. d. deutsch. chem. Ges. 37, 70.

hoher Temperatur schmilzt der Farbstoff und sublimiert unter starker Zersetzung. Die Lösung in Tetrachloracetylen zeigt im Spektroskop einen nicht sehr scharf begrenzten Hauptabsorptionsstreifen, dessen Maximum bei $\lambda = 6600$ liegt, einen schwächeren bei $\lambda = 6030$.

1-Anthracen-2-indolindigo (Formel II).

Darstellung aus β -Anthrol und Isatinanilid wie bei dem vorstehenden α -Derivat. Der Farbstoff krystallisiert aus siedendem Xylol in kupferrotglänzenden dunkelblauen Nadelchen, die nur spurenweise in Äther, Alkohol, Ligroin, leichter in heißem Chloroform und Xylol mit grünblauer Farbe löslich sind.

0·3202 g Substanz lieferten $11\cdot8 \text{ cm}^3 \text{ N}$ bei 28° und 746 mm .

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $\text{C}_{22}\text{H}_{13}\text{NO}_2$
N	3·97	4·33

Die dunkelgrüne Farbe der Lösung in konzentrierter Schwefelsäure schlägt beim Erhitzen in Rotviolett um. Wasserzusatz verursacht die Abscheidung violetter Flocken, die in Alkalien rötlichgelb löslich sind. Bei höherem Erhitzen sublimiert der Farbstoff unter Zersetzung.

Die Tetrachloracetylenlösung zeigt einen Streifen im Orange mit dem Maximum bei $\lambda = 6600$.

Erwärmt man ihn in feiner Verteilung mit 30prozentiger Natronlauge, so verwandeln sich die blauen Kryställchen schnell in einen hellgelben Niederschlag. Man saugt ab und wäscht mit zehnprozentiger Kochsalzlösung; im Filtrat befindet sich Anthranilsäure, die durch ihre bekannten Reaktionen identifiziert wurde. Der Niederschlag wird in Wasser gelöst und durch verdünnte Salzsäure der quantitativ gebildete

β -Anthrol-1-aldehyd (Formel V)

ausgefällt und aus Alkohol umkrystallisiert (Ausbeute $1\cdot2 \text{ g}$ aus 2 g Farbstoff). Lange hellgelbliche Nadeln vom Schmelzpunkt 164° .

0·2518 g Substanz lieferten 0·7488 g CO₂ und 0·1093 g H₂O.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für C ₁₅ H ₁₀ O ₂
C	81·10	81·08
H	4·82	4·50

Der Aldehyd ist fast unlöslich in kaltem Wasser, sehr schwer in heißem, leicht in verdünnter Natronlauge sowie in den gebräuchlichen Lösungsmitteln mit gelber Farbe. Die ätherische Lösung zeigt eine grüne Fluoreszenz. Die Lösungen färben die Haut und Schafwolle (in verdünntem Alkohol) ziemlich intensiv gelb.

Mit Eisenchlorid entsteht in alkoholischer Lösung eine olivbraune Färbung.

In essigsaurer, mit Natriumacetat versetzter Lösung erhält man mit Hydroxylaminchlorhydrat ein Oxim, das sich schwer in kaltem Benzol löst und aus heißem beim Abkühlen in vierseitigen, schwach grünlichen Täfelchen krystallisiert, die bei 197° unter Zersetzung schmelzen.

Das schwerlösliche Hydrazon C₁₄H₈(OH)CH=N—NH·C₆H₅ krystallisiert aus Eisessig in flachen, gelben Prismen, die bei 224 bis 225° schmelzen.

Das Aldazin C₁₄H₈(OH)—CH=N—N=CH·C₁₄H₈(OH) scheidet sich aus siedender Solventnaphtha in gekrümmten, feinen, ziegelroten Nadelchen ab, die in den gebräuchlichen Lösungsmitteln sehr schwer löslich sind und oberhalb 300° schmelzen.

9-Anthracen-2-indolindolignon (Formel III).

Zur Darstellung des Anthranols (9-Oxyanthracens) benutzen wir das von den Farbenfabriken vorm. Friedrich Bayer & Co. in DRP. 201524 mitgeteilte Verfahren. 60 g Anthrachinon wurden in 900 g H₂SO₄ gelöst und unter Kühlung und starkem Rühren allmählich in kleinen Portionen 15 g Aluminiumpulver eingetragen; die Lösung färbt sich erst dunkel und wird schließlich fast farblos. Nach zwölfstündigem Stehen gießt man

in 6 l Wasser, löst den ausfallenden abgesaugten und mit Wasser gewaschenen Niederschlag in möglichst wenig siedendem Eisessig unter Zugabe von etwas Aluminium und kühlt das Filtrat schnell auf 15° ab. Das ausgeschiedene Anthranol wird sofort abfiltriert, mit Wasser, zum Schluß mit wenig Alkohol und Äther gewaschen; feine hellgelbliche Nadeln vom Schmelzpunkt 151·5°, Ausbeute 47 g.

10 g desselben wurden in 200 cm³ Benzol gelöst, in der Kälte mit einer aus 7 g Isatin, 10 g Phosphorchlorid und 35 cm³ Benzol hergestellten Lösung von Isatinchlorid versetzt und auf 65° erwärmt. Die Farbstoffbildung geht unter Entwicklung von Salzsäure schnell vor sich. Man schüttelt hierauf mit Wasser, um Salzsäure und Phosphoroxychlorid zu entfernen, die bei längerem Stehen den Farbstoff angreifen. Ein Teil desselben krystallisiert in der Kälte aus dem Benzol aus, weitere Mengen können durch Konzentrieren der Benzollösung gewonnen werden. Zur völligen Reinigung wird aus Solventnaphtha umkrystallisiert, wobei man ihn in braunroten, anscheinend monoklinen Täfelchen von starkem Metallglanz erhält, die unter dem Mikroskop in durchfallendem Lichte rubinrot erscheinen.

0·2066 g Substanz lieferten 0·6211 g CO₂ und 0·0670 g H₂O.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für C ₂₂ H ₁₃ O ₂ N
C	81·98	81·73
H	3·60	4·02

Der Farbstoff ist in den gebräuchlichen Lösungsmitteln erheblich leichter löslich als die isomeren indigoiden, und zwar in Alkohol und Eisessig mit blaustichig roter Nuance, in Benzol und Chloroform mit orangeroter. Von Äther und Ligroin wird er nur wenig aufgenommen. Konzentrierte Schwefelsäure löst in der Kälte ohne Veränderung gelbstichig olive, beim Erhitzen tritt unter Braunfärbung Zersetzung ein. Auch gegen Salzsäure in warmer eisessigsaurer Lösung ist der Farbstoff empfindlich. Ebenso wird er auch von Alkalien angegriffen und

geht beim Kochen mit zehnprozentiger Natronlauge leicht unter allmählicher Zersetzung mit brauner Farbe in Lösung, läßt sich dagegen in der Kälte mit alkalischer Hydrosulfittlösung normal reduzieren und gibt damit eine orangegelbe Küpe, die sich an der Luft mit einer roten Blume überzieht.

Im Spektroskop sieht man ein sehr undeutlich begrenztes breites Band mit dem Maximum $\lambda = 4920$.

5-Oxy-2-anthracen-2-indolindigo (Formel IV).

Beim Erwärmen von 1·5-Dioxyanthracen (durch Verschmelzen von Anthracen 1·5-disulfosäure aus Anthrachinondisulfosäure erhalten) mit Isatinanilid in Essigsäureanhydrid scheidet sich der Farbstoff nach kurzer Zeit als kristallinischer Brei ab, der nach dem Absaugen mit heißer Essigsäure, Wasser und Alkohol ausgewaschen und aus Solventnaphtha umkristallisiert wird. Lange dunkelblaue faserige Nadeln.

0·2214 g Substanz lieferten 7·7 cm^3 N bei 18° und 748 mm.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{22}H_{13}O_3N$
N	3·95	4·13

Schwer löslich in Alkohol, Äther, Ligroin, leichter in heißem Eisessig, Benzol, ziemlich leicht in siedendem Tetrachloräthan und Xylol mit intensiv violettstichig blauer Farbe. Die Lösung in konzentrierter Schwefelsäure ist dunkelgrün, auf Wasserzusatz fällt der Farbstoff in dunkelvioletten Flocken unverändert wieder aus. Beim Erhitzen tritt Farbumschlag nach Blau und Sulfurierung ein unter Bildung von wasserlöslichen blauen Sulfosäuren.

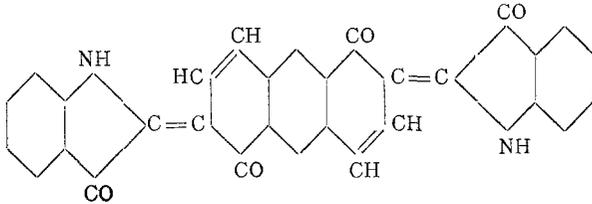
Der kristallisierte Farbstoff wird selbst bei längerem Kochen mit konzentrierter Natronlauge kaum angegriffen. Die Anwesenheit einer Hydroxylgruppe macht sich nur bemerklich in der geringeren Waschechtheit, welche die blauvioletten Küpenfärbungen im Vergleich zu denen des hydroxylfreien

Anthracenindolindigos aufweisen. Die Küpe ist orangerot gefärbt.

Im Spektroskop sieht man zwei Absorptionsbänder bei $\lambda = 6640$ (Hauptband) und $\lambda = 6060$.

Der isomere Farbstoff aus 1·8-Dioxyanthracen gleicht dem 1·5-Derivat und unterscheidet sich nur durch eine grünstichigere Nuance.

Wie beim 1·5-Dioxyanthracen haben wir auch versucht, das 1·5-Dioxyanthracen mit 2 Mol. Isatin zu einem doppelten indigoiden Farbstoff von der Formel:



zu vereinigen. Isatinanilid wirkt auch in großem Überschuß auf den zunächst gebildeten Oxyanthracenindigo nicht mehr ein. Beim Kochen des letzteren mit Isatinchlorid in viel Solventnaphtha tritt zwar allmählich eine Nuancenveränderung von Reinblau nach Dunkelgrün ein und es scheidet sich ein dunkler, sehr schwer löslicher Niederschlag ab, aus dem wir jedoch einen einheitlichen Farbstoff nicht zu isolieren vermochten.