

Über acylierte Aminoanthrachinone und Anthrachinonmerkaptane und ihr Verhalten zur pflanzlichen Faser

von

Chr. Seer und R. Weitzenböck.

Aus dem chemischen Institut der Universität Graz.

(Vorgelegt in der Sitzung am 17. März 1910.)

Vor einigen Monaten erschien in der Chemikerzeitung¹ die erste kurze Mitteilung über ein Patent der Farbenfabriken Fr. Bayer & Co., Elberfeld, nach dem man Küpenfarbstoffe der Anthracenreihe dadurch erhält, daß man Benzoylchlorid (beziehungsweise Benzoessäure bei Gegenwart eines Kondensationsmittels) auf Aminoanthrachinone in Nitrobenzol als Lösungsmittel einwirken läßt.

Abgesehen von ihrer technischen Bedeutung dürften diese Produkte auch vom wissenschaftlichen Standpunkt aus einiges Interesse beanspruchen. Die bis dahin bekannten Küpenfarbstoffe der Anthracenreihe waren hochmolekulare, komplizierte Ringgebilde, die fast alle zwei oder mehr Anthrachinonkerne oder doch mindestens einen solchen in Verbindung mit anderen zyklischen Systemen enthielten. Es war deshalb von vornherein höchst auffallend, daß die einfachen in der Aminogruppe benzoilylierten Aminoanthrachinone — denn als solche wurden die Farbstoffe in der erwähnten Patentschrift beschrieben — so hervorragende Farbstoffeigenschaften aufweisen sollten.

Gerade zu jener Zeit mit der Darstellung von Aminoanthrachinonen und Derivaten derselben beschäftigt, haben wir

¹ Chemikerzeitung, 1909, Nr. 108; Rep. S. 468.

einige der Bayer'schen Farbstoffe dargestellt und untersucht, um uns ein Bild von ihrer Konstitution zu machen.

Diese Versuche haben die Angaben des Bayer'schen Patentes durchaus bestätigt; die Analysen der Körper stimmen gut auf die angegebenen Formeln¹ und durch Kochen mit alkoholischem Kali werden die Benzoylkörper vollständig in ihre Bestandteile, in Aminoanthrachinon und Benzoesäure, gespalten. Es kann also kein Zweifel darüber bestehen, daß wir es wirklich mit echten in der Aminogruppe benzoilyerten Aminoanthrachinonen zu tun haben und daß nur der Eintritt des Benzoylrestes ihnen den Farbstoffcharakter verleiht.

Wir haben nun selbst eine Reihe von bisher nicht verwendeten, zum Teil sehr hochmolekularen Säurechloriden zur Darstellung von acylierten Aminoanthrachinonen benutzt, gleichzeitig auch die Benzoate von Anthrachinonmerkaptanen auf ihr Verhalten gegen ungebeizte Baumwollfaser geprüft und wollen im folgenden unsere Ergebnisse mitteilen.

Zunächst ließen wir Anthrachinon-2-carbonsäurechlorid auf Aminoanthrachinone einwirken und erhielten dabei bei glattem Reaktionsverlauf ausgesprochene Küpenfarbstoffe. Es zeigte sich, daß die Farbentöne gegenüber den analogen Benzoylkörpern etwas vertieft sind; so ist z. B. die Anfärbung des 1,5-Dibenzoylaminoanthrachinons leuchtend gelb, während der aus Anthrachinon-2-Carbonsäurechlorid und 1,5-Diaminoanthrachinon erhaltene Farbstoff ungebeizte Baumwolle orange-gelb anfärbt.

Mit Anthrachinon-2-sulfonsäurechlorid entstehen ebenfalls leicht die entsprechenden Anthrachinonsulfamide; diese haben jedoch eine sehr geringe Affinität zur Faser, so daß man sie nicht als eigentliche Küpenfarbstoffe ansprechen kann.

¹ 1, 5-Dibenzoylaminoanthrachinon:

Gef.: 75·11% C; 4·18% H; 6·49% N.

Ber.: 75·34% C; 4·04% H; 6·29% N.

1-Benzoylaminoanthrachinon:

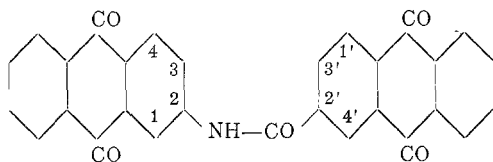
Gef.: 76·69% C; 3·95% H.

Ber.: 77·06% C; 3·98% H.

Weiter prüften wir das Verhalten von Pikrylchlorid, das bekanntlich in seinen Reaktionen den Säurechloriden nahesteht, gegen Aminoanthrachinone. Es findet auch hier unter Austritt von Chlorwasserstoff Substitution in der Aminogruppe statt. Die erhaltenen Produkte sind ebenfalls Farbstoffe, die Baumwolle aus der Küpe färben, aber in unschönen braunen bis violetten Tönen.

Endlich ließen wir Benzoylchlorid auf Anthrachinonmerkaptane einwirken. Die in der Merkaptangruppe durch den Benzoylrest substituierten Körper sind gut krystallisierende Substanzen von lichtgelber Farbe, die ebenso wie die in der Literatur bereits beschriebenen Benzoate der Oxyanthrachinone nicht die geringste Affinität zur Pflanzenfaser zeigen.

Amid aus Anthrachinon-2-carbonsäurechlorid und 2-Aminoanthrachinon.¹



0·5 g 2-Aminoanthrachinon und 0·5 g Anthrachinon-2-carbonsäurechlorid werden in 20 g Nitrobenzol gelöst und die Lösung über freier Flamme etwa $\frac{1}{2}$ Stunde lang so stark erhitzt, daß die Chlorwasserstoffentwicklung möglichst gleichmäßig verläuft. Nach dem Erkalten werden die ausgeschiedenen hellgelben Kryställchen abfiltriert, mit Alkohol und Äther gewaschen und für die Analyse nochmals aus Nitrobenzol umkrystallisiert. Schmelzpunkt 350°.

¹ Nachdem unsere Versuche lange abgeschlossen waren, erschien in der Chemikerzeitung ein Referat über das V. St. Amer. Pat. Nr. 935878, Bayer & Co., Elberfeld. Nach diesem werden Küpenfarbstoffe durch Erhitzen von Anthrachinoncarbonsäure, Thionylchlorid und Aminoanthrachinonen in Nitrobenzol als Lösungsmittel dargestellt. Die Endprodukte dieser Reaktion sind offenbar mit den unseren identisch.

0·1043 g Subst.: 0·2894 g CO₂ und 0·0343 g H₂O.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für C ₂₉ H ₁₅ O ₅ N = 447
C	75·67	75·62
H	3·68	3·36

Während die weiter unten beschriebenen Körper dieser Klasse, bei denen sich die Aminogruppe in Orthostellung zur Carbonylgruppe befindet, sämtlich aus der Hydrosulfitküpe ungebeizte Baumwolle in schönen leuchtenden Tönen anfärben, ist die Anfärbung des vorstehend beschriebenen nur schwach hellgelb. Konzentrierte Schwefelsäure löst mit licht gelbbrauner Farbe.

Nach der oben gegebenen Vorschrift haben wir eine ganze Reihe von Aminoanthrachinonen mit Anthrachinon-2-carbonsäurechlorid zur Reaktion gebracht. Die Umsetzung erfolgt quantitativ in Zeiträumen von 10 bis 40 Minuten, und die durch den Anthrachinoncarbonsäurerest in der Aminogruppe substituierten Aminoanthrachinone sind in Nitrobenzol so schwer löslich, daß sie sich in den meisten Fällen schon während der Reaktion aus der heißen Nitrobenzollösung krystallinisch ausscheiden.

Amid aus Anthrachinon-2-carbonsäurechlorid und 1,5-Diaminoanthrachinon.

Rotbrauner Körper, der aus brauner Küpe ungebeizte Baumwolle gelb-orange anfärbt.

Amid aus Anthrachinon-2-carbonsäurechlorid und 1,3-Diaminoanthrachinon.

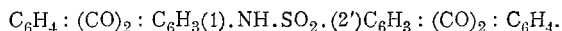
Braunroter Körper, der sich mit alkalischem Hydrosulfit zu einer tief dunkelroten Küpe auflöst; diese färbt Baumwolle braunrot an, an der Luft oxydiert sich die Farbe zu Lichtbraun.

Amid aus Anthrachinon-2-carbonsäurechlorid und 1,8-Diaminoanthrachinon.

Rotbrauner Körper. Die dunkelrote Küpe gibt eine braune Anfärbung, die sich zu Ziegelrot oxydiert.

Amid aus Anthrachinon-2-carbonsäurechlorid und 4-Aminoalizarin.

Brauner Körper. Die Küpe ist violett und die Anfärbung zeigt den gleichen Ton. Infolge der Hydroxylgruppen ist die Anfärbung gegen Säuren nicht beständig, sondern schlägt unter deren Einwirkung in Braun um.

Amid aus Anthrachinon-2-sulfonsäurechlorid und 1-Aminoanthrachinon

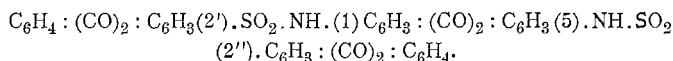
1 g 1-Aminoanthrachinon und 1·5 g Anthrachinon-2-sulfonsäurechlorid (1 Mol = 1·38 g) werden in 10 g Nitrobenzol 2 bis 3 Stunden gelinde erhitzt, bis die Chlorwasserstoffentwicklung nachgelassen hat. Beim Erkalten krystallisiert das Reaktionsprodukt aus. Die Küpe des Körpers ist dunkelrot, die Anfärbung braun und geht bei der Oxydation in ein schwaches Graugrün über. Durch nochmaliges Umkrystallisieren aus Nitrobenzol erhält man den Körper in Form mikroskopischer, zu Drusen vereinigter Kryställchen von dunkelgrüner Farbe. In konzentrierter Schwefelsäure lösen sie sich leicht mit dunkelbrauner Farbe. Schmelzpunkt 257°.

Analyse:

0·1435 g Subst. : 0·0657 g BaSO₄.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für C ₂₈ H ₁₅ O ₆ NS = 493
S.....	6·29	6·49

Amid aus Anthrachinon-2-sulfonsäurechlorid und 1, 5-Diaminoanthrachinon¹

1 g 1,5-Diaminoanthrachinon und 3 g Anthrachinon-2-sulfonsäurechlorid werden in 10 g Nitrobenzol erhitzt, bis die ganze Masse zu einem dicken Krystallbrei erstarrt, was nach ungefähr 15 bis 20 Minuten der Fall ist. Das Reaktionsprodukt

¹ Nach einer freundlichen Mitteilung der Badischen Anilin- und Sodafabrik in Ludwigshafen wurde daselbst auch das Amid aus Anthrachinon-1-sulfonsäurechlorid und 1-5-Diaminoanthrachinon dargestellt. Es zeigt ähnliche Eigenschaften wie das hier beschriebene.

bildet hellbraune, glänzende Krystalle, die in Nitrobenzol außerordentlich schwer löslich sind. Aus Chinolin erhält man gelbe Nadelchen. Die Küpe ist dunkelrot, die Anfärbung schwach rot und geht bei der Oxydation in ein sehr liches Gelb über. In konzentrierter Schwefelsäure löst sich der Körper schwer mit lichtgelber Farbe. Schmelzpunkt 391° .

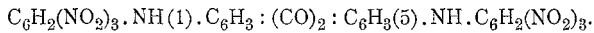
Analyse des Rohproduktes:

0·1430 g Subst. : 0·3384 g CO_2 , 0·0370 g H_2O .

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $\text{C}_{42}\text{H}_{22}\text{O}_{10}\text{N}_2\text{S}_2 = 778$
C	64·54	64·78
H	2·89	2·83

Dipikryl-1, 5-diaminoanthrachinon



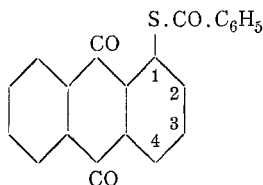
Die Lösung von 1 g 1,5-Diaminoanthrachinon und 3 g Pikrylchlorid in 10 g Nitrobenzol wird gelinde über freier Flamme erhitzt. Unter lebhafter Chlorwasserstoffentwicklung beginnt das Reaktionsprodukt schon nach kurzer Zeit sich aus dem heißen Lösungsmittel auszuschcheiden und nach etwa 20 Minuten ist das ganze zu einem dicken Krystallbrei erstarrt. Man läßt hierauf etwas abkühlen, filtriert die ausgeschiedenen Krystalle ab und wäscht sie mit Alkohol und Äther. Auf diese Weise erhält man das Produkt sofort analysenrein in Form orangeroter, glänzender Nadelchen, die sich oberhalb 340° unter Schwarzfärbung zersetzen. Der Körper löst sich mit Alkali und Hydrosulfit zu einer braunen Küpe, in welcher ungebeizte Baumwolle dunkelgrün angefärbt wird. Bei der Oxydation geht diese Farbe in Violett über, das durch Einwirkung von verdünnter Salzsäure wiederum in Braun umschlägt. Es werden offenbar durch das Hydrosulfit nicht nur die Carbonyl-, sondern auch — wenigstens teilweise — die Nitrogruppen zu Aminogruppen reduziert, und es dürfte daher die Unbeständigkeit des Farbstoffes gegen Salzsäure auf die Bildung eines Chlorhydrats zurückzuführen sein.

Analyse:

0·1441 g Subst.: 22·4 cm³ N (26°, 726 mm).

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{26}H_{12}O_{14}N_8 = 660$
N	16·95	16·97

Benzoyl-1-Anthrachinonmerkaptan.

Eine Lösung von 1 g 1-Anthrachinonmerkaptan in 10 g Nitrobenzol und 2 g Benzoylchlorid werden eine Stunde lang zum gelinden Sieden erhitzt. Nach dieser Zeit hat die anfangs lebhaft entwickelte Chlorwasserstoffentwicklung fast vollständig aufgehört. Beim Erkalten krystallisiert aus der braunen Lösung das Benzoat in gelben Kryställchen aus. Der Körper ist in Nitrobenzol leicht, in Eisessig sehr schwer löslich und krystallisiert aus letzterem Lösungsmittel in gelben, zu Büscheln vereinigten Nadelchen. Für die Analyse wurde die Substanz zweimal aus Eisessig umkrystallisiert. Schmelzpunkt 208°.

0·1648 g Subst.: 0·4434 g CO₂, 0·0553 g H₂O.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{21}H_{12}O_3S = 344$
C	73·38	73·25
H	3·75	3·57