

Über die Einwirkung von aromatischen Sulfochloriden auf β -Aminoanthrachinon (Zur Kenntnis einiger neuer Küpenfarbstoffe)

Von

Eugen Riesz und Rudolf Feiks

Aus dem Laboratorium für Chemische Technologie an der Universität Wien

(Vorgelegt in der Sitzung am 11. Juli 1929)

Da die Kondensationsprodukte von Karbonsäuren mit Aminoanthrachinon Küpenfarbstoffcharakter besitzen, war zunächst die Annahme naheliegend, durch Ersatz der Karbonsäuren durch aromatische Sulfosäuren zu ähnlichen Küpenfarbstoffen zu gelangen. Doch zeigten bereits F. Ullmann und O. Fodor¹, die als erste eine derartige Sulfamidverbindung durch Kondensation von α -Chloranthrachinon mit *p*-Toluolsulfamid in Gegenwart von Kupfer in nitrobenzolischer Lösung darstellten, daß dieselbe fast keine Affinität zur Baumwollfaser besitzt. Derartige Verbindungen wurden später von F. Ullmann und R. Medenwald² bzw. H. Kaufmann und H. Burckhardt³ aus *p*-Toluol- bzw. Benzolsulfochlorid und β -Aminoanthrachinon in pyridinischer Lösung erhalten. Wurde dagegen die Kondensation von *p*-Toluolsulfochlorid mit β -Aminoanthrachinon nach H. Truttwin⁴ in nitrobenzolischer Lösung bei 160–180° vorgenommen, so bildete sich nach Angaben des genannten Autors ein alkaliumlösliches Produkt, das Küpenfarbstoffcharakter aufwies. H. Truttwin sieht jedoch davon ab, für die von ihm erhaltene Verbindung eine Formel aufzustellen.

In vorliegender Arbeit sollte nun einerseits versucht werden, einer Formulierung dieser fraglichen Substanz näherzukommen, anderseits durch Herstellung der entsprechenden Kondensationsprodukte aus verschiedenartig substituierten Polysulfochloriden den Einfluß der Häufung der Sulfogruppen und auch den der Einführung verschiedener Substituenten auf den Farbstoffcharakter zu studieren.

Zunächst wurde aus *p*-Toluolsulfochlorid und β -Aminoanthrachinon nach der Methode von Truttwin in nitrobenzolischer Lösung das bereits beschriebene Produkt hergestellt, hiebei jedoch als Nebenprodukt auch das von Ullmann und Medenwald beim Arbeiten in pyridinischer Lösung erhal-

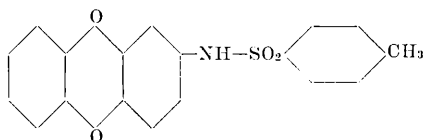
¹ Liebigs Ann. 380, 1910, S. 317; Ber. D. ch. G. 43, 1910, S. 536; Dtsch. Reichspat. Anmeldg. U. 3733 IV–12 q.

² Ber. D. ch. G. 46, 1913, S. 1799.

³ Ber. D. ch. G. 46, 1913, S. 3809.

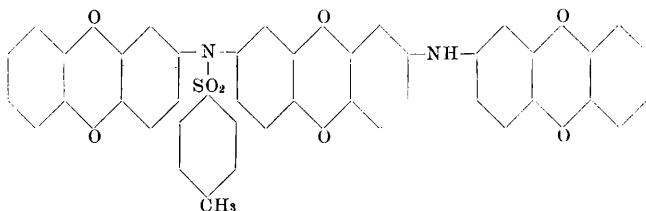
⁴ Z. ang. Chem. 35, 1922, S. 702; Chem. Centr. 1923, I. S. 836.

tene alkalilösliche Sulfamidderivat gefaßt. Andererseits zeigte es sich, daß auch bei der Herstellung letzterer Verbindung nach den Angaben von Ullmann und Medenwald der von Truttwin beschriebene Körper von Küpenfarbstoffcharakter als Nebenprodukt entstand. Offenbar bilden sich bei der Einwirkung von Sulfochloriden auf β -Aminoanthrachinon immer beide Körperklassen — die normalen Sulfamide (z. B. I.) und die Küpenfarbstoffe bisher unbekannter Konstitution — nebeneinander.



I.

Truttwin findet nun bei seinem aus *p*-Toluolsulfochlorid und β -Aminoanthrachinon hergestellten Produkt einen Stickstoffwert von 4.33% und einen Schwefelwert von 4.28%. Bei Berücksichtigung des Atomgewichtverhältnisses von N zu S (14 : 32) geht daraus offenbar hervor, daß die Verbindung doppelt soviel Stickstoff- als Schwefelatome enthält. Der Stickstoffwert 4.33% ist allerdings zu hoch, doch erklärt sich das wohl daraus, daß Truttwin das Nitrobenzol nicht durch Wasserdampfdestillation abtrieb, so daß seinem Produkt noch Spuren Nitrobenzol angehaftet haben dürften. In vorliegender Arbeit wurde aus dem Reaktionsgemisch zunächst das Nitrobenzol durch Wasserdampfdestillation quantitativ entfernt und das Produkt hierauf so lange mit Alkali ausgezogen, bis nichts mehr in Lösung ging. Der alkaliunlösliche Rückstand wurde hierauf noch durch wiederholtes Lösen in Chloroform und Ausfällen mit Benzin gereinigt und hierauf der Gesamtanalyse unterworfen, deren Ergebnis mit der Formel $C_{40}H_{28}O_8N_2S$ in Übereinstimmung steht. Diese Analysenformel kann einer Verbindung zukommen, in der drei Anthrachinonreste und ein Toluolsulfonylrest mittels zweier Stickstoffatome verknüpft sind. Wenn man noch berücksichtigt, daß ein freies Sulfamidwasserstoffatom Alkalilöslichkeit des Produktes bedingen würde und aus diesem Grunde nicht anwesend sein kann, dürfte die Formel II am ehesten den bisherigen Ergebnissen entsprechen.



II.

Der Küpenfarbstoffcharakter der Verbindung ist offenbar durch die Dianthrimidbildung bedingt, da die Sulfamidgruppe im Anthrachinonkern, wie bereits erwähnt, keine Affinität zur Faser hervorruft.

Eine weitere Stütze erfuhr die Formulierung II dadurch, daß nach dem Abtreiben des Nitrobenzols aus dem Reaktionsgemisch in der zurückbleibenden wässerigen Flüssigkeit toluolsulfosaures Ammonium nachgewiesen werden konnte. Diese Verbindung kann nur aus der Molekel Ammoniak entstanden sein, welche bei der Bildung einer Verbindung der Formel II aus drei Aminoanthrachinonmolekeln ausgetreten sein muß. Die angenommene Formulierung soll noch durch Spaltungs- bzw. synthetische Versuche gestützt werden.

Außer dem alkaliunlöslichen Kondensationsprodukt von β -Aminoanthrachinon mit *p*-Toluolsulfochlorid, das aus der Küpe auf Baumwolle in trüben, violettbraunen Tönen aufzieht, wurden auch noch die entsprechenden Kondensationsprodukte mit Benzoltrisulfochlorid⁶ (Häufung der Sulfogruppen), *m*-Xyloldisulfochlorid⁷ (Häufung der Sulfo- und Methylgruppen), Anilintrisulfochlorid⁸ (Häufung der Sulfogruppen und Einführung der Aminogruppe), *o*- bzw. *m*-Kresolsulfonyldisulfochlorid⁹ (Einführung der Sulfonylidgruppierung) hergestellt. Es zeigte sich hierbei, daß durch Substituenten, insbesondere durch Häufung der Methylgruppen im Sulfonylrest eine Vertiefung des Farbstoffcharakters eintritt, während die Häufung der Sulfogruppen ohne wesentlichen Einfluß ist.

Versuchsteil.

10 g β -Aminoanthrachinon wurden nach der Methode von Truttwin¹⁰ mit der berechneten monomolaren Menge *p*-Toluolsulfochlorid in 150 cm³ Nitrobenzol auf dem Ölbade 8 Stunden auf 160—170° erhitzt. Nach dem Abkühlen schied sich eine dunkel gefärbte, feste Masse ab, die so lange mit Wasserdampf behandelt wurde, bis alles Nitrobenzol übergetrieben war. Der Rückstand wurde hierauf abfiltriert, das Filtrat einerseits eingeeengt, der Rückstand andererseits mit verdünnter Kalilauge ausgekocht. Aus dem stark eingeeengten Filtrat schied sich eine kristallinische Masse aus, die beim Versetzen mit Lauge Ammoniak entwickelte, beim Chlorieren mit Phosphorpentachlorid *p*-Toluolsulfochlorid vom F. P. 69° lieferte und als toluolsulfosaures Ammonium erkannt wurde. Beim Auskochen des erwähnten Rückstandes mit Kalilauge ging ein

⁶ Jackson und Wing, Am. Chem. J. 9, 1888, S. 319.

J. Pollak und O. Lustig, Liebigs Ann. 433, 1923, S. 191.

⁸ O. Lustig und E. Katscher, Monatsh. Chem. 48, 1927, S. 91, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (IIb) 136, 1927, S. 91.

⁹ Monatsh. Chem. 46, 1925, S. 388, 391, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (IIb) 134, 1925, S. 388, 391.

¹⁰ l. c.

Teil unter intensiver Rotfärbung der Flüssigkeit in Lösung. In derselben befand sich das rote, beim Versetzen mit konzentrierter Lauge ausfallende Kaliumsalz des schon von F. Ullmann und R. Medenwald¹¹ beschriebenen Sulfamids, welches beim Ansäuern in gelben Flocken ausfiel. Nach Umfällen mit Lauge und Säure und schließlichem Umkristallisieren aus Eisessig wurde in Übereinstimmung mit den Angaben der genannten Autoren ein F. P. von ca. 289° beobachtet. Der nach dem Ausziehen mit Kalilauge vom Sulfamid gänzlich befreite dunkel gefärbte Rückstand war in Äther, Alkohol, Benzin, Benzol, unlöslich, dagegen leicht löslich in Eisessig, Tetrachloräthan und Chloroform. Zur Reinigung wurde das Produkt wiederholt in Chloroform gelöst und mit Benzin wieder ausgefällt, wobei sich ein dunkel gefärbtes Pulver abschied, welches das Truttwinsche Kondensationsprodukt darstellte und einen Zersetzungspunkt von 310—320° zeigte. Die Verküpfungsversuche mit Natriumhydrosulfit und Alkali ergaben in Übereinstimmung mit den Angaben Truttwins eine orangerote Küpe, aus welcher Baumwolle in waschechten, violettbraunen Tönen angefärbt wurde. Die Analysen der im Vakuum über Chlorkalzium zur Konstanz gebrachten Substanz ergaben Werte, welche mit den für die Formel $C_{40}H_{28}O_8N_2S$ (II) berechneten in Übereinstimmung standen.

0.0720 g Substanz gaben	0.1928 g CO_2 , 0.0231 g H_2O
0.1281 g	0.3423 g CO_2 , 0.0388 g H_2O
0.1238 g	0.0394 g $BaSO_4$
0.2288 g	7.6 cm^3 N (15°, 739 mm).

Ber. f. $C_{40}H_{28}O_8N_2S$: C 73.12, H 3.51, N 3.48, S 3.99%,

Gef. C 73.03, 72.88; H 3.59, 3.39; N 3.83, S 4.22%.

Der Versuch wurde auch unter Zusatz von wasserfreiem Natriumazetat und Kupferchlorür wiederholt, ohne daß an den Versuchsergebnissen eine Änderung hätte konstatiert werden können.

Die Kondensation von β -Aminoanthrachinon mit *p*-Toluolsulfochlorid wurde hierauf nach der Vorschrift von F. Ullmann und R. Medenwald durchgeführt. 11.2 g β -Aminoanthrachinon wurden mit 50 cm^3 Pyridin und 10.8 g *p*-Toluolsulfochlorid unter Umschütteln erwärmt, bis völlige Lösung eingetreten war. Hierauf wurde noch einige Minuten zum Sieden erhitzt, etwas abkühlen gelassen und das noch warme Reaktionsgemisch mit 100 cm^3 Alkohol versetzt, wobei sich ein braun gefärbtes Produkt abschied. Dasselbe wurde mit verdünnter Lauge ausgezogen und die rotgefärbte Lösung mit Säure wieder ausgefällt. Hierbei wurde das von obgenannten Autoren bereits beschriebene Sulfamid erhalten, das nach dem Umkristallisieren aus Eisessig einen F. P. von ca. 289° aufwies. Beim erwähnten Ausziehen mit Lauge ging jedoch bloß ungefähr die Hälfte des

¹¹ Ber. D. ch. G. 46, 1913, S. 1800.

Reaktionsproduktes in Lösung. Der alkaliunlösliche Rückstand zeigte alle Eigenschaften des in vorhergehendem Versuche beschriebenen Körpers von Küpenfarbstoffcharakter und gab in Übereinstimmung damit nach der Reinigung durch Lösen in Chloroform und Wiederausfällen mit Benzin einen Zersetzungspunkt von 310—330°. Ein Mischschmelzpunkt mit dem nach der Vorschrift Truttwins hergestellten Produkt ergab keine Depression.

Um den Einfluß anderer Substituenten auf die sich bildenden Küpenfarbstoffe zu untersuchen, wurde β -Aminoanthrachinon mit einer Reihe von Sulfochloriden kondensiert, wobei stets nach der modifizierten Vorschrift von Truttwin gearbeitet wurde.

Bei Anwendung von Benzoltrisulfochlorid wurde ein Produkt erhalten, das Baumwolle aus der Küpe gelb anfärbte, bei Verwendung von *m*-Xyloldisulfochlorid ein auf Baumwolle schön grau ziehender Farbstoff. Das Kondensationsprodukt mit Anilintrisulfochlorid war gelbbraun gefärbt, desgleichen dasjenige mit *m*-Kresolsulfonyldisulfochlorid, während der bei Verwendung von *o*-Kresolsulfonyldisulfochlorid entstehende Farbstoff Baumwolle in schönen blaugrauen Tönen anfärbte.

Sämtliche aufgezählten Färbungen erwiesen sich als seifen- und lichtecht. Die Verküpfung muß in Übereinstimmung mit den Angaben Truttwins in verhältnismäßig stark alkalischer Lösung vorgenommen werden, um ein vorzeitiges Ausfallen der Farbstoffe zu vermeiden.

ZOBODAT - www.zobodat.at

Zoologisch-Botanische Datenbank/Zoological-Botanical Database

Digitale Literatur/Digital Literature

Zeitschrift/Journal: [Sitzungsberichte der Akademie der Wissenschaften mathematisch-naturwissenschaftliche Klasse](#)

Jahr/Year: 1929

Band/Volume: [138_2b](#)

Autor(en)/Author(s): Riesz Eugen, Feiks Rudolf

Artikel/Article: [Über die Einwirkung von aromatischen Sulfochloriden auf \$\beta\$ -Aminoanthrachinon \(Zur Kenntnis einiger neuer Küpenfarbstoffe\). 508-512](#)