Prom. Nr. 3072

Über kernfluorierte Acylaminoanthrachinone

Von der
Eidgenössischen Technischen
Hochschule in Zürich

zur Erlangung
der Würde eines Doktors der technischen Wissenschaften
genehmigte

PROMOTIONSARBEIT

vorgelegt von

THOMAS SEIDEL

dipl. Ing.-Chem. E. T. H.

Österreichischer Staatsangehöriger

Referent: Herr Prof. Dr. H. Hopff
Korreferent: Herr Prof. Dr. H. Zollinger

Juris-Verlag Zürich
1960

Leer - Vide - Empty

Meinem sehr verehrten Lehrer,

Herrn Prof. Dr. H. Hopff,

möchte ich an dieser Stelle für die Anregung zu dieser Arbeit und die vielseitige Unterstützung meinen aufrichtigsten Dank aussprechen.

Der Firma I. R. Geigy AG. bin ich für die finanzielle Förderung der vorliegenden Arbeit zu grossem Dank verpflichtet.

INHALTSVERZEICHNIS

Einleitung 7

A. THEORETISCHER TEIL 8

I. Entwicklung und Bedeutung der organischen Fluorchemie 8

1. Allgemeines 8
2. Fluorhaltige Farbstoffe 9
3. Die Schiemann-Reaktion 11

II. Problemstellung 14

1. Die Säure-Komponenten 14
   a) Fluorbenzoesäuren 15
   b) Monofluorierte Iso- und Terephthalsäuren 17
      α) 5-Fluorisophthalsäure 17
      β) 4-Fluoriso-, 2-Fluoriso- und Fluorterephthalsäure 21
      γ) Die Säurechloride 22
   c) Difluorierte Iso- und Terephthalsäure 23
2. Die Aminoanthrachinon-Komponenten 24
   a) Fluorierte Aminoanthrachinone 24
      α) Monofluorierte Aminoanthrachinone 24
      β) Difluoraminoanthrachinone 25
   b) 1-Amino-5-(m- und p-fluor)-benzoylaminoanthrachinon 26
   c) Handelsübliche Komponenten 27
3. Kondensationsbedingungen 27
4. Umfällung, Reinigung und Verpastung der Farbstoffe 28
5. Zusammenstellung der Farbstoffe 29
   a) Farbstoffe aus einem Aminoanthrachinon 29
      α) 1-Aminoanthrachinon 29
      β) Diaminoanthrachinone 29
      γ) Aminobenzoylaminoanthrachinone 30
      δ) 1-Amino-4-methoxyanthrachinon 31
      ε) 1-Amino-6,7-dichloranthrachinon 32
      ξ) 4-Amino-1,9-anthrapyrimidin 32
      η) Fluorsubstituierte Aminoanthrachinone 32
   b) Mischfarbstoffe 33

B. PRAKTISCHER TEIL 35

I. Zwischenprodukte 35

1. Fluorierte Säurekomponenten 35

a) Fluorbenzoesäuren 35

b) Monofluorphthalsäuren 39

α) 5-Fluorisophthalsäure nach dem Aminoester-Verfahren 39

β) Monofluorphthalsäuren aus Fluorxylolen 42

c) 2,5-Difluorterephthalsäure 46

2. Fluorsubstituierte Aminoanthrachinone 48

a) 5-Amino-2-fluoranthrachinon 48

b) 1-Amino-2,6-difluoranthrachinon 50

c) 1-Amino-5-(m- und p-fluor)-benzoylaminoanthrachinon 53

II. Farbstoffe 55

1. Die Herstellung der Farbstoffe 55

a) Typus Diaminoanthrachinon + Monocarbonsäurechlorid 55

b) Typus Monoaminoanthrachinon + Dicarbonsäurechlorid 57

α) Farbstoffe aus einem Aminoanthrachinon 57

β) Mischfarbstoffe 62

2. Ausfärbung und Echtheitsprüfungen 64

a) Ausfärbung 64

b) Echtheitsprüfungen 65

3. Faserschädigungsprüfung 72

4. Diskussion der Prüfungsbefunde und der pK-Wert-Titrationen 74

III. Zusammenfassung 77

Einleitung

Unter den verschiedenen Farbstoffklassen sind die Anthrachinonküpfenfarbstoffe durch ihre überdurchschnittlichen Echtheitseigenschaften ausgezeichnet.

Nach der Art ihrer Konstitution unterscheidet man zwei Gruppen:

1) Derivate der Aminoanthrachinone, wie die Acylaminoanthrachinone, Anthrachinon-anthrimide, etc.
2) Ringkondensierte Anthrachinonderivate, wie Anthrachinoncarbazole, Anthrachinonacridone, Anthrachinonimidazole, Polycyclische Ringketone, usw.

Unser Interesse galt ausschliesslich den Acylaminoanthrachinonen, deren einfachste Vertreter das Indanthrengelb GK (1,5-Dibenzoylaminoanthrachinon) und das Indanthrengelb 5 GK sind.

In der vorliegenden Arbeit sollte der Einfluss der Fluorsubstitution auf die Eigenschaften von Acylaminoanthrachinonen näher untersucht werden. Darüber ist bisher nur wenig bekannt.

A. THEORETISCHER TEIL

I. Entwicklung und Bedeutung der organischen Fluorchemie

1. Allgemeines

Unter den Halogenen nimmt Fluor auf Grund seiner Eigenschaften eine Sonderstellung ein. Bestimmt man nämlich die Trennungsenergien der einfachen Kohlenstoff-Halogen-Bindungen, so erhält man folgende Werte (1):

C-H	C-F	C-Cl	C-Br	C-J	
93	114	72	59	45	Cal

Fluor zeigt also eine ausserordentliche Affinität zu Kohlenstoff und daraus ergibt sich bereits die Tatsache, dass Fluorverbindungen, im Gegensatz zu den Verbindungen anderer Halogene, in der Technik nicht als Zwischenprodukte Anwendung finden.

Der relativ geringe Unterschied in den Atomvolumina von Wasserstoff und Fluor bewirkt, dass die physikalischen Eigenschaften von Fluorverbindungen meist grosse Aehnlichkeit mit den sogenannten "parent-compounds" zeigen.

Für die Entwicklung der Fluorchemie erwies sich die grosse Reaktivität der meist zur Anwendung gelangenden Fluorwasserstoffsäure sowie des elementaren Fluors als Hemmnis. Die Schwierigkeiten in dieser Richtung sind heute zwar technisch überwunden, waren aber sicher für die relativ späte Entwicklung dieses Spezialgebietes massgebend.

Ungefähr seit der Jahrhundertwende beschäftigte sich besonders F. Swarts mit der Chemie der aromatischen Fluorverbindungen; jedoch erst das von G. Balz und G. Schiemann 1927 (2) gefundene sogenannte Borfluoridverfahren brachte neue Wege und Möglichkeiten.

---

1) G. Schiemann, Die organischen Fluorverbindungen in ihrer Bedeutung für die Technik, 2 (1951).
2) G. Balz, G. Schiemann, Ber. dtsch. chem. Ges. 60, 1186 (1927).

Während aliphatische Fluorverbindungen u.a. als Kältemittel (Freon), Schädlingsbekämpfungsmittel, Lösungsmittel, Dielektrika und besonders als Monomere in der Kunststoffindustrie (Teflon) Eingang fanden, haben araliphatische und rein aromatische Fluorverbindungen in der Farbstoffindustrie eine gewisse Bedeutung erlangt.

Daneben zeigten Verbindungen dieses Typus auch pharmakologisch interessante Eigenschaften (Pardinon).

Auf diesem Gebiet ist die Forschung heute in starker Entwicklung begriffen.

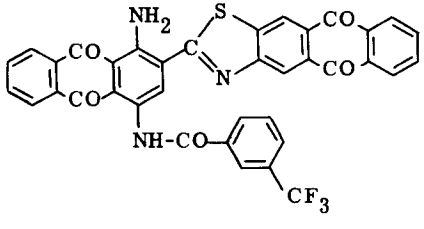
2. Fluorhaltige Farbstoffe

Wie man aus der einschlägigen Patentliteratur ersehen kann, setzte um 1930 eine stärkere Entwicklung auf dem Gebiet der fluorhaltigen Farbstoffe ein, nachdem man festgestellt hatte, dass Fluor ohne Beeinträchtigung der übrigen Echtheiten einen günstigen Einfluss auf die Lichtechtheit und auch meist auf die Brillanz der entsprechenden Nuance hat.

Prinzipiell muss man zwischen araliphatischen, seitenkettenfluorierten, und kernfluorierten Farbstoffen unterscheiden. Der Einfachheit halber wollen wir diese Trennung hier jedoch nicht vornehmen, umsomehr, als bis heute keine Entscheidung über den Vorrang einer dieser beiden Gruppen getroffen werden konnte.

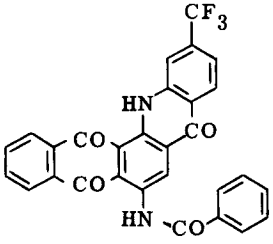
Es muss immerhin festgestellt werden, dass man besonders unter den Azo- und Naphthol AS- Farbstoffen die CF_3-Gruppierung wesentlich häufiger antrifft, was auf eine systematische Bearbeitung dieser Gebiete schliessen lässt. Aus den Patenten der letzten Jahre geht aber hervor, dass sich das Hauptaugenmerk immer mehr den kernfluorierten Farbstoffen zuwendet.

Anschliessend seien einige typische fluorierte Farbstoffe als charakteristische Vertreter ihrer Klasse beschrieben:



Indanthrenblau CLB

der Farbwerke Hoechst (3); ferner das



Indanthrendruckblau FG

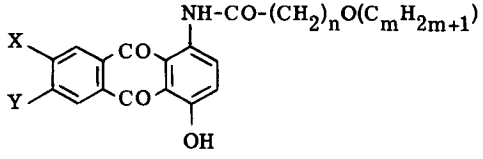
der IG.-Farben (4), das Indanthrenbrillantviolett F 3RK, ein mit m-Trifluormethylbenzoylchlorid diacyliertes Diaminoanthrarufin (5) der gleichen Firma.

Von Roe und Teague (6) wurde der Difluorindigo hergestellt, U.S.-Patente (7) schützen Fluor enthaltende Thioindigofarbstoffe.

Es existieren auch bereits fluorierte Triphenylmethanfarbstoffe, wobei die neuesten Arbeiten in der Malachitgrün- (8) und Kristallviolettreihe (9) sowohl Kernfluorierung, als auch Seitenkettenfluorierung benützen.

Unter den neuesten Arbeiten auf dem Gebiet der fluorierten Anthrachinonfarbstoffe seien schliesslich noch die folgenden Patente genannt, die beide substituiertes β-Fluoranthrachinon verwenden:

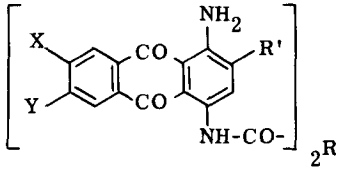
Frei und Peter (10) stellten ausgehend von der allgemeinen Formel



3) M. R. Fox, J.Soc.Dyers Col. 65, 513 (1949).
4) FIAT Final Rep. No. 1313, Vol. II, 143 und Vol. III, 45 (1948).
5) FIAT Final Rep. No. 1313, Vol. III, 90 (1948).
6) A. Roe, C. E. Teague, J. Amer. Chem. Soc. 71, 4019 (1949).
7) J. E. Cole (Du Pont), U.S. 2.061.186 und
H. A. Lutz, A. L. Fox, (Du Pont) U.S. 2.061.200.
8) K. Inukai, Y. Maki, T. Ueda, Kôgyô Kagaku Zasshi 59, 515-17 (1956).
9) K. Inukai, T. Ueda, Y. Maki, Kôgyô Kagaku Zasshi 60, 1329-31 (1957).
10) W. Frei, A. Peter, (Saul Co.) U.S. 2.794.031 und 2.794.032 (1956).

Farbstoffe für Polyester her, wobei X oder Y unter anderem auch F- bedeuten kann.

W. Schoenauer (11) beschrieb Pigmente folgender Formel



die u.a. Papier und geschmolzene plastische Massen mit sehr guten Lichtechtheiten färben sollen.

F- kann dabei für X, Y, aber auch R' stehen, während R in einigen Fällen eine m- oder p-Phenylengruppe darstellt.

Das starke Aufkommen der kernfluorierten Verbindungen ist sicherlich auf die häufigere Anwendung der nach ihrem Erfinder benannten "Schiemann-Reaktion" zurückzuführen.

3. Die Schiemann-Reaktion

Da sich die üblichen Halogenierungsmethoden auf Fluor wegen dessen starker Oxydationswirkung als nicht anwendbar erwiesen, mussten andere Wege zur Kernfluorierung gefunden werden.

Einige positive Resultate, besonders neueren Datums, wurden durch Halogenaustausch unter Zusatz von Alkalifluoriden erzielt (12-15). Es kommt ihnen jedoch vorderhand keine technische Bedeutung zu.

---

11) W. Schoenauer (Sandoz) U.S. 2.870.172 (1959).
12) N. N. Vorozhtsov jr., G. G. Yakobson, Zhur. Obshchei Khim. 27, 1672-1676 (1957).
cf.: J. Gen. chem. U.S.S.R., 27, 1741-44 (1957), (engl. Uebersetzung).
13) N. N. Vorozhtsov jr., G. G. Yakobson, U.S.S.R., 109.507 (1958).
14) N. N. Vorozhtsov jr., G. G. Yakobson, Khim. Nauka i Prom. 3, 403 (1958).
15) G. C. Finger, C. W. Kruse, J. Amer. Chem. Soc., 78, 6034-37 (1956).

Die heute für einfachere aromatische Fluorverbindungen angewandte technische Methode geht über die Diazotierung der Amine und nachfolgende Zersetzung der Diazoniumsalzlösungen unter Zusatz von Kupferhalogeniden, nach Sandmeyer. Vorerst wurde dabei in wässriger Flusssäure gearbeitet, eine spätere Verbesserung (16) verwendet wasserfreie Flusssäure und erzielt Ausbeuten bis 87% (Fluorbenzol).

Das 1927 von Schiemann und Balz (2) ausgearbeitete Borfluoridverfahren verläuft über zwei Stufen und beruht auf der Beständigkeit der Diazoniumborfluoridsalze, die nachträglich thermisch gespalten werden.

Die erste Stufe besteht in der Darstellung und Isolierung des Fluoroborat-Komplexes und kann allgemein folgendermassen formuliert werden:

$$Ar\text{-}NH_2 + NaNO_2 + BF_4^- \longrightarrow ArN_2BF_4 + HOH + OH^-$$

Es bestehen hier zwei Ausführungsformen:

Man diazotiert entweder wie üblich in salzsaurer Lösung und gibt hierauf das Fluoroboration in Form der freien Säure oder des Natrium- oder Ammoniumsalzes zu, oder aber man diazotiert in Gegenwart des Fluoroborations, und das gebildete Salz fällt so kontinuierlich mit dem Gang der Diazotierung aus.

Mehrere Variationen der beiden Methoden sind bekannt, wobei als diazotierendes Reagens salpetrige Säure, Amylnitrit, Nitrosylschwefelsäure oder salpetrige Säure plus Fluorwasserstoff Verwendung finden.

Das gebildete, meist schwerlösliche Diazoniumfluoroborat wird abgesaugt, mit kaltem Wasser oder organischen Lösungsmitteln (falls unlöslich) gewaschen und möglichst rasch getrocknet, um die eventuelle Bildung von Phenolen bei der Zersetzung zu verhindern. Das Salz kann aus Wasser oder Aceton umkristallisiert werden, wobei es stets einen definierten Zersetzungspunkt besitzt. Die Ausbeuten dieser ersten Stufe sind von der Löslichkeit der entsprechenden Diazoniumborfluoride abhängig; so müssen z.B. Aminophenole und -säuren oft in Form ihrer Aether, bzw. Ester dem Borfluoridverfahren unterworfen werden.

Der Reaktionsmechanismus der zweiten Stufe, also der thermischen Zersetzung des Komplexes, konnte bisher nicht völlig geklärt werden, und es stehen sich hier drei verschiedene Erklärungen gegenüber (17) (18) (19):

---

16) Ph. Oswald, O. Scherer, (IG. Farben), DRP. 600.706 (1933).
17) G. Schiemann, Die organischen Fluorverbindungen in ihrer Bedeutung für die Technik, 158 (1951).
18) G. Schiemann, J. prakt. Chemie (2), 140, 97 (1934).
19) A. Roe, Org. React. Vol. V, 193-228 (1949); The Schiemann reaction.

$$[Ar{:}N\text{-}N{:}]^+ \quad [{:}F{:}BF_3]^- \longrightarrow .$$

I) Bildung eines Carboniumions als Zwischenstufe:

$$Ar^+ + N_2 + [{:}F{:}BF_3]^-$$

$$Ar^+ + [{:}F{:}BF_3]^- \longrightarrow Ar{:}\ddot{F}{:} + BF_3$$

II) Bildung eines freien Radikals:

$$Ar^{\cdot} + N_2 + BF_3 + {:}F^{\cdot}$$

$$Ar^{\cdot} + {}^{\cdot}\ddot{F}{:} \longrightarrow Ar{:}F{:}$$

III) Umlagerung:

Neben der erwünschten Reaktion:

$$Ar\text{-}N_2BF_4 \longrightarrow ArF + N_2 + BF_3$$

kann aber auch als Nebenreaktion die folgende

$$Ar\text{-}N_2BF_4 + HOH \longrightarrow ArOH + HF + N_2 + BF_3 + \text{Teer}$$

stattfinden.

Die Gegenwart von Feuchtigkeit bewirkt also die Bildung von Nebenprodukten und erniedrigt die Ausbeute immer merklich unter Bildung von Phenolen und Teeren. Es ist daher wesentlich, den abgesaugten Fluoroborat-Komplex möglichst rasch und gut zu trocknen.

Die Zersetzung kann direkt in einem Destillationsgefäss durch Erhitzen durchgeführt werden, wobei man die Heiz- und Kühlbedingungen auf den Einzelfall abstimmen muss.

Die Ausbeuten sind meist von der Zersetzungstemperatur abhängig und fallen mit steigendem Zersetzungspunkt. Sie bewegen sich bei den Diazoniumborfluoriden zwischen 60-100%, während die Zersetzungsreaktion 50 bis 90% liefert. Gesamtausbeuten für das Verfahren von 50-80% sind daher möglich.

Im Gegensatz zu früheren Arbeiten von G. Schiemann konnten im hiesigen Laboratorium von G. Valkanas bei Zersetzungsversuchen in hoch siedenden Lösungsmitteln (wie Chlorbenzolen etc.) sehr gute Resultate erzielt werden, über die wir im praktischen Teil berichten werden. Aehnliche Ergebnisse beschreibt die Dow Chemical Comp. (20).

Die Vorteile der Schiemann-Reaktion liegen in der Verwendungsmöglichkeit von normalen Laboratoriumsgeräten, der Verwendung von ungiftigen Reagentien, sowie in ihrer vielseitigen Anwendungsmöglichkeit, indem z.B. auch Diamine durch Tetrazotierung in einer Stufe in die entsprechenden Difluoride übergeführt werden können.

II. Problemstellung

Die vorliegende Arbeit gliedert sich in drei Teile, von denen die ersten beiden die Herstellung der Zwischenprodukte betreffen.

Der dritte Teil befasst sich mit den Bedingungen zur Herstellung der Farbstoffe.

1. Die Säure-Komponenten

Es wurden Fluorbenzoesäuren, Mono- und Difluorphthalsäuren hergestellt und in Form ihrer Säurechloride zur Kondensation von Farbstoffen oder Farbstoffzwischenprodukten verwendet.

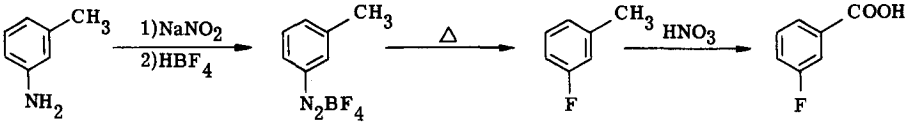
---

20) Deutsche Auslegeschrift 1.075.581 (19.6.58).

a) Fluorbenzoesäuren

Alle drei Monofluorbenzoesäuren sind bereits längere Zeit bekannt und fanden teilweise auch schon für die Herstellung von Küpenfarbstoffen Verwendung (21). Während sie aber früher mit geringen Ausbeuten auf dem Wege über die Aminosäuren (22) oder -ester (23) hergestellt wurden, konnte G. Valkanas im hiesigen Laboratorium durch Oxydation der Monofluortoluole mit Salpetersäure unter Druck wesentlich bessere Ausbeuten erzielen.

Ausgehend von den isomeren Aminotoluolen ergab sich dabei der folgende, am Beispiel der m-Fluorbenzoesäure dargestellte Reaktionsweg:



Da dieses Oxydationsverfahren auch bei der Darstellung der diversen Iso- und Terephthalsäuren Anwendung fand, sei es hier kurz erörtert.

Die Salpetersäureoxydation unter Druck ist spezifisch für die Oxydation von Seitenketten von Aromaten (24), (25) und führt meist, bei hoher Reinheit der Produkte, zu quantitativen Ausbeuten an Carbonsäuren. Ihre Anwendung auf die Fluortoluole und -xylole ergab Ausbeuten von 80 - 100%.

Die besten Bedingungen wurden dabei mit 20%iger Salpetersäure in einem Ueberschuss von höchstens 10% (ansonsten Nitrierung des Kernes) bei 190 - 200° C im V2A-Autoklaven bei 60 - 70 Atm. während 4 Std. erreicht.

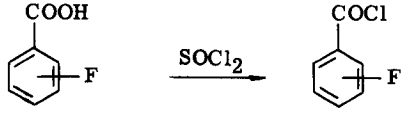
Der im Autoklaven gebildete Kristallbrei wurde durch Lösen in schwachem Ueberschuss von 20%iger Natronlauge, Abfiltrieren von unlöslichen Verunreinigungen und Ausfällen der Säure, aufgearbeitet.

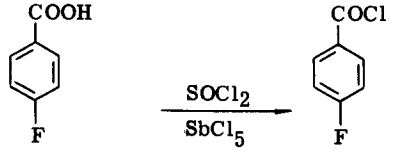
Wegen der grossen Reinheit der so anfallenden Fluorbenzoesäuren ist eine Umkristallisation oft nicht notwendig.

---

21) H. Greune, M. Corell, (Hoechst), D.P.Anm.F 6.111-22b, 3/03 (1952).
22) F. J. Dippy, F. R. Williams, J.chem.Soc. 1934, 1466.
23) G. Schiemann, W. Winkelmüller, Org.Synth., Vol. 13, 52 (1933).
24) H. Henecka, E. Ott, in Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, Bd. VIII, Sauerstoffverbindungen III, 386 (1952).
25) E. B. Bengtsson, Acta chem.Scand. 7, 774-780, (1953).

Die entsprechenden S ä u r e c h l o r i d e wurden nach den üblichen Methoden (26) durch mehrstündiges Kochen der Säuren in einem 6 - 8fachen Ueberschuss von Thionylchlorid gewonnen. Bei der Chlorierung von p-Fluorbenzoesäure wurde zur Verkürzung der Reaktionszeit nach den Angaben eines französischen Patents (27) Antimonpentachlorid als Katalysator zugesetzt.





Die Säurechloride wurden durch Destillation gereinigt.

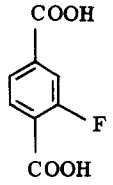
Zusammenstellung der Fluorbenzoesäuren und ihrer Chloride

	Smp. °C	Ausb. Oxyd. %	Säurechlorid Siedepkt. °C	Reakt. Zt. h	Ausb. %
o-Fluorbenzoesäure	125,5	70	83,5°/11 mm	12	82
m-Fluorbenzoesäure	124	77	69° / 11 mm	6	75-84
p-Fluorbenzoesäure	179	89	93° / 20 mm	10	72

26) G a t t e r m a n n, Die Praxis des organischen Chemikers, 112 (1956).
27) F.P. 810.595 (1937).

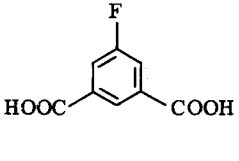
b) Monofluorierte Iso- und Terephthalsäuren

Während nur eine Monofluorterephthalsäure existiert,

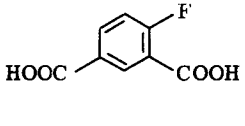


I

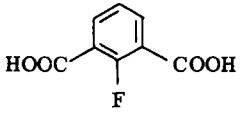
sind 3 isomere monofluorierte Isophthalsäuren möglich:



II



III



IV

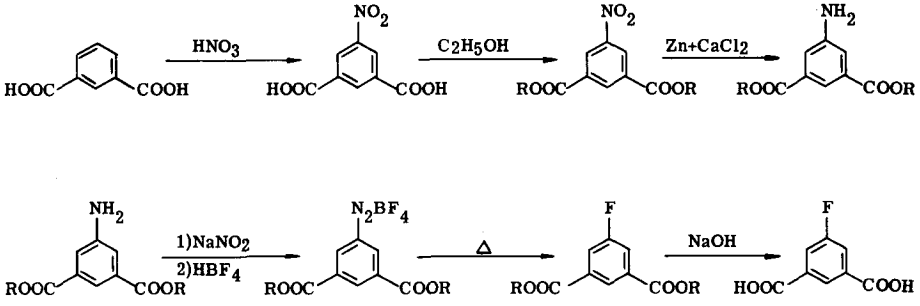
Erfahrungsgemäss war von der symmetrischen 5-Fluorisophthalsäure (II) wegen der doppelten m-Stellung ihrer Fluorsubstituenten der grösste Einfluss auf die Eigenschaften der daraus hergestellten Acylaminoanthrachinonfarbstoffe zu erwarten. Unsere Versuche zeigten, dass tatsächlich eine leichte Ueberlegenheit der II-Derivate gegenüber den I- und III-Derivaten vorliegt, während Farbstoffe ausgehend von IV sich allgemein unterlegen verhielten.

α) 5-Fluorisophthalsäure (II)

Zur Synthese von 5-Fluorisophthalsäure (II) standen zwei Wege zur Wahl:

1) Ueber die 5-Nitroisophthalsäure (bzw. deren Ester) zur 5-Aminoisophthalsäure (bzw. deren Ester) und durch anschliessendes Schiemann-Verfahren zur gewünschten 5-Fluorisophthalsäure (II).
2) Ueber das symmetrische Xylidin, welches nach Schiemann in das 5-Fluor-m-xylol und dann durch Salpetersäureoxydation in die symmetrische Fluorisophthalsäure übergeführt wird.

Bei Beginn der Arbeit haben wir nach dem Verfahren 1) gearbeitet:



Es konnte bei insgesamt 6 Stufen eine "over-all"-Ausbeute von über 27% erzielt werden, was einer durchschnittlichen Ausbeute von über 80% pro Stufe entspricht.

Der Versuch, die Veresterung zu umgehen und direkt die Aminosäure herzustellen und mit dieser die Schiemann-Reaktion durchzuführen, zeigte nicht nur die erwarteten Schwierigkeiten wegen der relativ grossen Löslichkeit des Borfluoridkomplexes, sondern es entstand bei der Aufarbeitung der Zersetzungsprodukte ein Gemisch von 5-Hydroxy- und 5-Fluorisophthalsäure, welches sich nur durch alkalisches Ausschütteln der Hydroxyverbindung nach Veresterung des Gemisches trennen liess. Somit liess sich eine Veresterung nicht umgehen und die "over-all"-Ausbeute sank so auf unter 15%.

Zu den einzelnen Stufen des Verfahrens ist folgendes zu bemerken:

Die Nitrierung der Isophthalsäure wurde bereits eingehend beschrieben (28) und bereitete keine Schwierigkeiten (s. S. 39).

Die Veresterung wurde nach Angaben von von Auwers und Schmidt (29) durchgeführt (s. S. 39).

Von den zur Reduktion des Nitroesters in Frage kommenden Möglichkeiten wurde auf eine von W. E. Kuhn (30) beschriebene Methode zurückgegriffen, die

28) R. Meyer, H. Wesche, Ber. deutsch. chem. Ges. 50, 444 (1917).
29) K. v. Auwers, M. Schmidt, Ber. deutsch. chem. Ges. 46, 484 (1913).
30) W. E. Kuhn, Org. Synth. Vol. 13, 74 (1933).

sich gut auf den vorliegenden Fall anwenden liess.

Die Reduktion wurde in einer wässrig alkoholischen Lösung mit Zinkstaub unter Zusatz von Kalziumchlorid als Neutralsalz erfolgreich durchgeführt und es konnten insbesondere nach Bestimmung der geeignetsten Lösungsmittelvolumina und -verhältnisse recht hohe Ausbeuten erzielt werden (bis 80%).

Die Schiemann-Reaktion erfolgte nach der üblichen Methode durch Diazotierung einer salzsauren Suspension des Aminoesters und Zusatz von Borfluorwasserstoffsäure.

Blicke und Smith (31) stellten analog aus 4-Aminophthalsäurediaethylester die 4-Fluorphthalsäure her, konnten dabei aber in salzsaurer Lösung diazotieren, da bekanntlich die Löslichkeiten von Phthalsäure (und ihren Derivaten) wesentlich grösser als die der Iso- oder Terephthalsäure sind.

Durch Arbeiten in Suspension konnte die Ausbeute an dem Diazoniumborfluoridkomplex auf 88% gesteigert werden, bei Diazotierung in salzsaurer Lösung würden nur 35% erhalten.

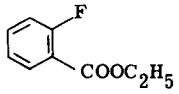
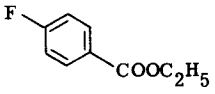
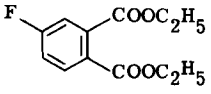
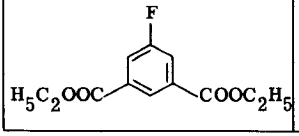
Die thermische Zersetzung konnte durch Erwärmen des gut getrockneten Komplexes in einem Oelbad gut kontrolliert werden; nach ihrer Beendigung wurde der Rückstand in Aether aufgenommen und durch Ausschütteln mit 2n-Natronlauge 5-Hydroxyisophthalsäurediäthylester abgetrennt. Der 5-Fluorisophthalsäurediäthylester wurde rektifiziert und die Verseifung in Anlehnung an Blicke und Smith (31) in 40%iger alkoholischer Lösung durchgeführt.

Beim Ansäuern schied sich die 5-Fluorisophthalsäure aus und wurde aus 2n Essigsäure umkristallisiert.

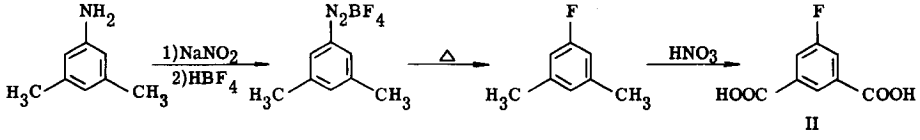
---

31) F. F. Blicke, F. D. Smith, J. Amer. chem. Soc. 51, 1865-1875 (1929).

Vergleich erhaltener Resultate mit jenen bekannter Substanzen: (19)

Fluorverbindung	Siedepkt. °C	Borfluoridkomplex		Ausbeute der Zersetzung %
		Ausbeute %	Zers. pkt. °C	
	102°/12 mm	90	106	87
	105°/25 mm	96	94	89
	165-170°/25 mm	98	125	50
	165°/15 mm 152°/11 mm	88	105	55

Der Weg zur Darstellung der 5-Fluorisophthalsäure durchläuft folgende Stufen:



Dabei bereitet die hohe Löslichkeit der Diazoniumfluoroborate gewisse Schwierigkeiten.

Die hier erwähnte Methode fand bei der Darstellung der beiden anderen Isomeren, 2- und 4-Fluorisophthalsäure, sowie der Fluorterephthalsäure Anwendung.

Die Aminoxylole werden in salzsaurer Lösung diazotiert und durch Zugabe von wässriger 30-40%iger Borfluorwasserstoffsäure zu Fluoroboraten umgesetzt. Diese haben meist niedrige Zersetzungspunkte, sodass eine schnelle und wirksame Trocknung nötig ist. Wegen der guten Löslichkeit in Wasser wurden die Komplexe mit Methanol-Aether 1:1 gewaschen.

Anschliessend an die thermische Zersetzung wurden Rückstand und Destillat der Wasserdampfdestillation unterworfen; das Fluorxylol wurde ausgeäthert und destilliert.

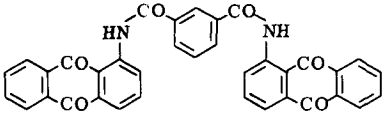
Die Ausbeuten für das Schiemann-Verfahren bewegten sich zwischen 40% (Fluor-p-xylol) und 70% (4-Fluor-m-xylol). Durch Salpetersäureoxydation wurden die entsprechenden Fluorisophthalsäuren bzw. die Fluorterephthalsäure in guter Ausbeute erhalten.

Die allgemeinen Bedingungen dieser Oxydationsmethode wurden bereits bei der Besprechung der Fluorbenzoesäuren erwähnt.

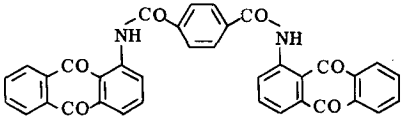
β) 4-Fluorisophthalsäure (III), 2-Fluorisophthalsäure (IV) und Fluorterephthalsäure (I)

Die anderen Fluorphthalsäuren, Verbindungen III und IV, wurden nach dem eben beschriebenen Verfahren, ausgehend von den entsprechenden Xylidinen, hergestellt.

Bekanntlich sind Acylaminoanthrachinonfarbstoffe auf der Basis Terephthalsäure den analogen Produkten, ausgehend von Isophthalsäure, nahezu gleichwertig, wie das Beispiel von Indanthrengelb 5GK und Paradongelb 5GK zeigt:



Indanthrengelb 5GK



Paradongelb 5GK

Aus diesem Grunde wurde in der vorliegenden Arbeit auch die fluorierte Terephthalsäure studiert, umsomehr, als das zu ihrer Herstellung benötigte Amino-p-xylol (p-Xylidin) leicht erhältlich ist.

Ausbeuten - Zusammenstellung

Phthalsäure	"over-all"-Ausbeute	Verfahren	Stufen
5-Fluoriso- (II)	27,3 %	Aminoester	6
- " -	46 %	Fluorxylol	3
4-Fluoriso- (III)	58 %	Fluorxylol	3
2-Fluoriso- (IV)	50 %	Fluorxylol	3
Fluortere- (I)	39 %	Fluorxylol	3

γ) Die Säurechloride

Zur Kondensation mit den Aminoanthrachinonen wurden die Säuren nach Reindel und Siegel (32) durch mehrstündiges Kochen mit der 8-10fachen Gewichtsmenge Thionylchlorid in ihre Chloride übergeführt.

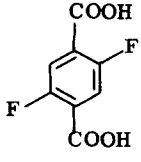
Dabei geht die Säure in Lösung. Das überschüssige Thionylchlorid wird hierauf abdestilliert und das Säurechlorid durch Vakuumdestillation gereinigt. 2-Fluorisophthalsäure (IV) liefert ein festes Säurechlorid; es wurde durch Umkristallisieren aus Petroläther rein erhalten. Die Eigenschaften der Säurechloride sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt.

32) F. Reindel, F. Siegel, Ber. deutsch. chem. Ges. 56, 1554 (1923).

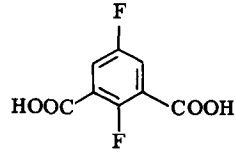
Säurechlorid von	Siedepunkt °C	Reaktionsdauer h	Ausbeute %	Bemerkungen
II	120°/10 mm 141°/25 mm	50 - 72	83 - 86	
III	148°/18 mm	18	86	
IV	Fp. 64 - 65°	40 - 45	87	aus Petroläther: farblose Kristalle
I	131°/13 mm 145 - 6°/21 mm	100 - 110	70 - 84	Rückstand: di- oder polymeres Säureanhydrid

c) Difluorierte Iso- und Terephthalsäure

Neben den erwähnten Monofluorphthalsäuren kamen die beiden folgenden Difluorphthalsäuren als Komponenten für Acylaminoanthrachinonfarbstoffe in Frage



V



VI

Die Verbindungen V und VI wurden von G. Valkanas aus den Monofluorverbindungen durch Nitrierung, Reduktion und anschliessende Schiemann-Reaktion erhalten.

Verbindung V wurde von uns auf ihre Eignung als Farbstoffkomponente geprüft.

Das benötigte Säurechlorid wurde unter den oben beschriebenen Bedingungen hergestellt.

2. Die Aminoanthrachinon - Komponenten

Ausser den bekannten α-Aminoanthrachinonen wurden auch einige fluorierte Aminoanthrachinone hergestellt und in Farbstoffe übergeführt.

a) Fluorierte Aminoanthrachinone

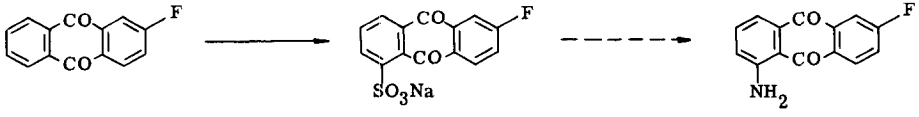
α) Monofluorierte Aminoanthrachinone

β-Fluoranthrachinon wurde erstmals 1924 von Hahn und Reid (33) durch Kondensation von Phthalsäureanhydrid mit Fluorbenzol erhalten. Roe und Miller (34) stellten die Verbindung ausgehend von β-Aminoanthrachinon mit 41% Ausbeute nach dem Schiemann-Verfahren her.

Zur Einführung der Aminogruppe standen drei Möglichkeiten in Auswahl:

I) die Nitrierung und anschliessende Reduktion;
II) die Hydrolyse von p-Toluolsulfonamidanthrachinonderivaten;
III) die Umsetzung von Chloranthrachinonen mit Ammoniak unter Druck.

Wir wählten den zweiten Weg, also den Toluolsulfonamid-Prozess,



der für den Fall des 2-Fluor-5-aminoanthrachinons in Patenten der CIBA (35) beschrieben ist. Diese Methode wurde bei der Darstellung von 1-Amino-2,6-difluoranthrachinon angewandt.

Aus 2-Fluoranthrachinon würde durch Nitrierung mit Natriumnitrat in schwefelsaurer Lösung bei 0°, und anschliessender Natriumsulfid-Reduktion, nach G. Valkana 1-Amino-2-fluoranthrachinon erhalten werden.

---

33) F. C. Hahn, E. E. Reid, J. Amer. chem. Soc. 46, 1645-53 (1924).
34) A. Roe, Miller, unveröffentlichte Arbeiten, siehe (19).
35) (CIBA), Schw. P. 292.689, 292.690, 292.691, 292.692.

β) Difluoraminoanthrachinon

Da bekanntlich nur α-Aminoanthrachinone zur Herstellung von Acylaminoanthrachinonfarbstoffen geeignet sind, kann von den Difluoranthrachinonen nur das 2,6-Difluoranthrachinon als Ausgangsmaterial verwendet werden.

Zu seiner Herstellung nach dem Schiemann-Verfahren wird das Amin in konzentrierter Schwefelsäure gelöst und mit Nitrosylschwefelsäure diazotiert. Man giesst auf Eis und fällt so das Tetrazoniumhydrogensulfat aus; dieses ist wasserlöslich und wird durch Zusatz von Borfluorwasserstoffsäure zum Fluoroboratkomplex umgesetzt. Die Zersetzung des trockenen, stabilen Komplexes wird zweckmässig durch Kochen mit Chlorbenzol unter Rückfluss durchgeführt.

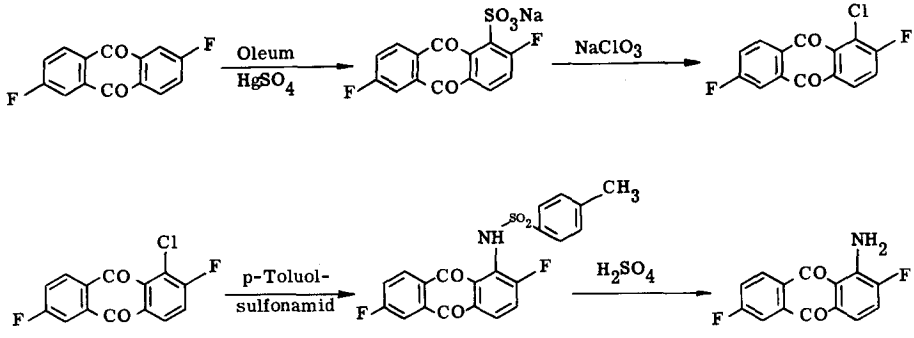
Die Zersetzung in hochsiedenden Lösungsmitteln wurde erstmals von G. Schiemann erwähnt (18) und hat sich als vorteilhaft erwiesen.

Die Gesamtausbeute des Schiemann-Verfahrens betrug

bei 2-Fluoranthrachinon 75%;

bei 2,6-Difluoranthrachinon 49%.

Für die Ueberführung in 1-Amino-2,6-difluoranthrachinon wurde folgender Weg eingeschlagen:

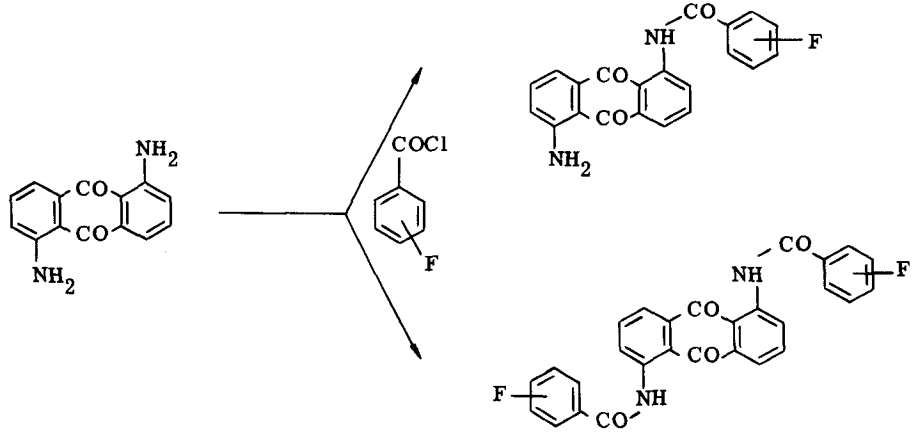


1-Amino-2,6-difluoranthrachinon

2,6-Difluoranthrachinon wurde in 30%igem Oleum gelöst und bei 130° unter Zusatz von katalytischen Mengen Quecksilbersulfat sulfiert. Aus der verdünnten Lösung wird durch Zugabe von Soda und längeres Stehenlassen das Natriumsulfonat ausgefällt. Die Umsetzung zum 1-Chlor-2,6-difluoranthrachinon erfolgt in salzsaurer Lösung durch Zugabe von Natriumchlorat und mehrstündiges Rühren in der Hitze. Das Sulfonamid entsteht durch mehrstündiges Kochen mit einem geringen Ueberschuss an p-Toluolsulfonamid in o-Dichlorbenzol unter Zusatz von Soda. Die Hydrolyse wird durch Schwefelsäure in der Wärme durchgeführt und das 1-Amino-2,6-difluoranthrachinon durch Zusatz von Eis gefällt. Es kann aus Anisol umkristallisiert werden.

b) 1-Amino-5-(m- und p-fluor)-benzoylaminoanthrachinon

Nach einer Arbeitsvorschrift der IG-Farben (36) zur technischen Darstellung von 1-Amino-5-benzoylamino-anthrachinon lässt sich durch Umsetzung von 1,5-Diaminoanthrachinon mit m- bzw. p-Fluorbenzoylchlorid in Nitrobenzol eine Mischung von 1-Amino-5-fluorbenzoylamino und 1,5-Difluorbenzoylaminoanthrachinon im Verhältnis 3:2 erhalten. Durch Auswaschen des Gemisches mit heissem Nitrobenzol lassen sich beide Produkte trennen, da das monobenzoylierte Produkt leichter löslich ist.



36) FIAT Final Rep. No. 1313, Vol. II, 26 (1948).

c) Handelsübliche Komponenten

Die folgenden Aminoanthrachinone wurden zur Herstellung der Farbstoffe herangezogen:

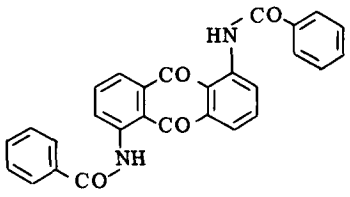
1-Aminoanthrachinon (X)
1,4-Diaminoanthrachinon (XI)
1,5-Diaminoanthrachinon (XII)
1-Amino-4-benzoylaminoanthrachinon (XIII)
1-Amino-5-benzoylaminoanthrachinon (XIV)
1-Amino-4-methoxyanthrachinon (XV)
1-Amino-6,7-dichloranthrachinon (XVI)
Diaminoanthrarufin (XVII)
4-Amino-1,9-anthrapyrimidin (XVIII)
5-Amino-1,9-anthrapyrimidin (XIX)
4-Amino-1,2-o-chlorphenylanthrimidazol (XX)
1-Mercapto-2-aminoanthrachinon (XXI)
1,4-Diamino-5-nitroanthrachinon (XXII)
1-Amino-5-chloranthrachinon (XXIII)
1-Amino-2-methyl-4-chloranthrachinon (XXIV)

3. Kondensationsbedingungen

Die Herstellung der Farbstoffe erfolgte nach folgender Vorschrift:
Ein Teil des Aminoanthrachinons wird in zehn Teilen o-Dichlorbenzol bei Siedetemperatur gelöst und unter Rühren das Säurechlorid, gelöst in der gleichen Menge o-Dichlorbenzol, eingetropft. Es wird 30 Min. bei Siedetemperatur gerührt und nach dem Erkalten der ausgeschiedene Farbstoff abgesaugt, zuerst mit Benzol, dann mit Aether gewaschen und schliesslich getrocknet.

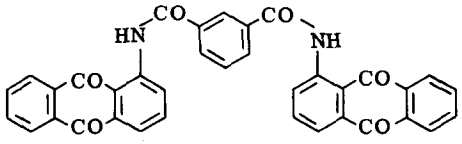
Es wurden die beiden folgenden Typen von Farbstoffen hergestellt:

a) Typus Diaminoanthrachinon + Monocarbonsäurechlorid, entsprechend Indanthrengelb GK



Hierbei wurden die Fluorbenzoylchloride mit Diaminoanthrachinonen kondensiert. Als Lösungsmittel diente o-Dichlorbenzol, welches gegenüber Nitrobenzol Vorteile hat.

b) Typus Monoaminoanthrachinon + Dicarbonsäurechlorid, entsprechend Indanthrengelb 5GK



4. Umfällung, Reinigung und Verpastung der Farbstoffe

Zur Ueberführung der meist kristallin anfallenden Farbstoffe in eine leicht verküpbare Form, und zur Reinigung, wurde in allen Fällen nach folgender Vorschrift verfahren:

Ein Teil Farbstoff wird bei 5 - 10° in zehn Teilen Schwefelsäure (66° Bé) unter Rühren gelöst. Nach 30 Min. wird auf Eis gegossen, der Niederschlag abgesaugt, mit Wasser neutral gewaschen und darauf mit zehn Volumenteilen 14%iger Chlorlauge in wässriger Aufschlämmung auf dem Wasserbade während einer halben Stunde erwärmt.

Nach dem Absaugen wird die Paste auf 10 oder 20% eingestellt.

5. Zusammenstellung der Farbstoffe

Neben der Bestimmung der Küpenfarbe, des Ziehvermögens und der Nuance der Färbung, wurde stets eine Stoffprobe der Ausfärbungen durch kurzes Kochen mit Chlorlauge der sogenannten "Chlorprobe" unterzogen; eine Farbänderung zeigt oxydierbare Nebenprodukte an.

Falls keine anderen Angaben gemacht werden, handelt es sich stets um ein Molverhältnis von 2:1 zwischen Aminoanthrachinon- und Säurekomponente.

a) Farbstoffe aus einem Aminoanthrachinon:

α) 1-Aminoanthrachinon (X):

Die Farbstoffe Nr. 1, 5 und 10 zeigen sämtlich gutes Ziehvermögen und reine, grünlich-gelbe Nuancen.

Farbstoff Nr. 7 zieht sehr schlecht und färbt Baumwolle schwach gelb; ähnlich verhält sich Nr. 35.

Farbstoff Nr.	-Phthalsäure	Küpenfarbe	Nuance	Ziehvermögen	Hypochloritechtheit
1	5-Fluoriso- (II)	violett-bordeaux	grünlich-gelb	gut	gut
5	Fluortere- (I)	violett-bordeaux	grünlich-gelb	gut	gut
7	2-Fluoriso- (IV)	bordeaux	gelb	schlecht	gut
10	4-Fluoriso- (III)	rotviolett	grünlich-gelb	gut	gut
35	2,5-Difluortere- (V)	braun	grünlich-gelb	schlecht	gut

β) Diaminoanthrachinone (XI und XII):

XII wurde hauptsächlich verwendet zur Darstellung von Farbstoffen des Typs 1 Mol Diaminoanthrachinon + 2 Mol Säurechlorid (Indanthrengelb GK).

Die Farbstoffe Nr. 19, 20 und 42 haben durchwegs gut Affinität.

Nr. 20 zeichnet sich durch Reinheit und Brillanz aus.

Farbstoff Nr.	-Benzoesäure	Küpenfarbe	Nuance	Ziehvermögen	Hypochloritechtheit
19	p-Fluor-	bordeaux	goldgelb	gut	gut
20	m-Fluor-	violett	goldgelb	sehr gut	gut
42	o-Fluor-	rubin	gelb	gut	mittel

Bei dieser Gelegenheit soll noch ein weiterer konstitutionsverwandter Farbstoff, Nr. 32, besprochen werden; er wurde durch Kondensation von XI mit p-Fluorbenzoylchlorid hergestellt, besitzt mittleres Ziehvermögen, violettbordeaux Küpenfarbe und färbt ein reines, allerdings etwas farbschwaches Rosarot.

Farbstoff Nr. 20 ist wie bereits erwähnt (21) den Farbwerken Hoechst durch eine Patentanmeldung geschützt.

Entsprechend dem Typ 1 Mol Diaminoanthrachinon + 1 Mol Dicarbonsäurechlorid wurden mit XII die Verbindungen Nr. 4 und 13 hergestellt. Beide ziehen schlecht und besitzen trübe Gelbnuancen.

Nr.	Säurekomp.	Küpenfarbe	Nuance	Ziehvermögen	Hypochloritechtheit
4	II	violett	trübes Gelb	schlecht	schlecht
13	III	violett	trübes Gelb	schlecht	schlecht

γ) Amino-benzoylaminoanthrachinone (XIII und XIV):

1-Amino-5-benzoylaminoanthrachinon (XIV) wurde bei den Farbstoffen Nr. 2, 6, 8, 11 verwendet.

Nr. 2 und 6 ziehen gut, Nr. 8 und 11 schwächer.

Sie sind durchwegs Warmfärber und besitzen rötliche Gelbnuancen von grosser Reinheit.

Nr.	Säure-komp.	Küpenfarbe	Nuance	Ziehver-mögen	Hypochlorit-echtheit
2	II	violett	rötlich-gelb	gut	gut
6	I	violett	rötlich-gelb	gut	gut
8	IV	violett	rötlich-gelb	mittel	gut
11	III	violett	rötlich-gelb	mittel	gut

Mit XIII wurde nur ein Farbstoff, Nr. 23, durch Kondensation mit Säurekomponente I (Fluorterephthalsäure) hergestellt.

Die Verbindung lässt sich schlecht verküpen und färbt aus violetter Küpe ein gelbstichiges Rot von mässiger Hypochloritechtheit.

6) 1-Amino-4-methoxyanthrachinon (XV):

Mit XV wurden die Farbstoffe Nr. 24, 34 und 39 hergestellt. Sie besitzen sehr reine und brillante gelblich-orange (Nr. 24) bis gelborange (Nr. 39) Farbtöne mit guter bis sehr guter Hypochloritechtheit.

Nr. 39 als Derivat von IV zeigt geringere Affinität zur Baumwollfaser wie die Vergleichsfarbstoffe.

Nr.	Säure-komp.	Küpenfarbe	Nuance	Ziehver-mögen	Hypochlorit-echtheit
24	II	bordeaux	gelblich-orange	gut	gut
34	I	rotbraun	orange	sehr gut	gut
39	IV	braun	gelb-orange	mittel	gut

ε) 1-Amino-6,7-dichloranthrachinon (XVI):

Die Aminoanthrachinonkomponente XVI ist in den Farbstoffen Nr. 26, 36 und 40 vertreten.

Nr. 26 und 36 färben Baumwolle in einem reinen, leicht grünstichigen Gelb.

Nr.	Säure-komp.	Küpenfarbe	Nuance	Ziehver-mögen	Hypochlorit-echtheit
26	II	schwarz-braun	gelb	gut	gut
36	I	olive	gelb	gut	gut
40	IV	orange	gelb	gut	mittel

ζ) 4-Amino-1,9-anthrapyrimidin (XVIII):

Dieses Amin diente zur Herstellung der Farbstoffe Nr. 3, 9, 12 und 25.

Während Nr. 3 nur ein trübes Gelb färbt, besitzt besonders Nr. 9 eine klare, rötliche Gelbnuance.

Das Ziehvermögen ist zufriedenstellend, die Hypochloritechtheiten dagegen mässig.

Nr.	Säure-komp.	Küpenfarbe	Nuance	Ziehver-mögen	Hypochlorit-echtheit
3	II	bordeaux	trüb-gelb	gut	schlecht
9	IV	rotbraun	gelb	gut	mittel
12	III	bordeaux	gelb	mittel	mittel
25	I	bordeaux	gelb	gut	schlecht

η) Fluorsubstituierte Aminoanthrachinone:

Die Farbstoffe Nr. 18, 21, 29 und 38 enthalten Fluor im Säurechlorid und in der Aminoanthrachinonkomponente. Das Ziehen der Farbstoffe ist allgemein gut, ebenso wie die Hypochloritechtheiten.

Nr.	Aminoa'on-komponente	Säure-komp.	Küpenfarbe	Nuance	Ziehver-mögen	Hypochlorit-echtheit
18	1-Amino-5-(p-fluor)-ben-zoylamino-	II	grau	rötlich-gelb	gut	gut
21	2-Fluor-5-amino-	II	bordeaux	grünlich-gelb	gut	gut
29	1-Amino-5-(m-fluor)-ben-zoylamino-	I	violett	rötlich-gelb	mittel	mittel
38	1-Amino-2,6-difluor-	II	kirschrot	gelb	schlecht	gut

b) Mischfarbstoffe

Durch Kombination von Gelb- und Rotkomponenten im Farbstoffmolekül wurden orange Verbindungen (Nr. 22 und 33), durch Kombination verschiedener gelber Komponenten gelbe Küpenfarbstoffe (Nr. 37, 43 und 44) hergestellt, wobei ein Molverhältnis 1:1:1 befolgt wurde.

Die orangen Farbstoffe wurden durch gemeinsame Kondensation von je 1 Mol 1-Amino-4-benzoylaminoanthrachinon (XIII) und 1-Amino-5-benzoylaminoanthrachinon (XIV) mit einem Dicarbonsäurechlorid gewonnen.

Beide Verbindungen, Nr. 22 und 33, zeichnen sich durch zufriedenstellendes Ziehvermögen und gute Hypochloritechtheit aus. Sie färben Baumwolle in kräftigen rotstichigen Orangetönen.

Nr.	Säure-komp.	Küpenfarbe	Nuance	Ziehver-mögen	Hypochlorit-echtheit
22	II	violett	rötlich-gelb-orange	mittel	gut
33	I	graublau	rötlich-gold-orange	gut	gut

Mit der Herstellung der gelben Mischfarbstoffe wurde versucht, positive Eigenschaften verschiedener Komponenten zu kombinieren, z.B. in

Nr. 43 die geringe Faserschädigung der 4-Aminoanthrapyrimidinkomponente (XVIII) mit den guten Echtheiten von 5-Amino-2-fluoranthrachinon. Der Farbstoff besitzt eine klare Gelbnuance, Ziehvermögen und Hypochloritechtheit sind zufriedenstellend.

Nr. 37 zeigt gutes Ziehvermögen, eine reine grünstichige Gelbnuance und ausgezeichnete Chlorechtheit.

Nr. 44 färbt bei gutem Ziehvermögen ein klares, hypochloritechtes Gelb.

Nr. 27 ist ein klares, leicht rötliches Gelb mit gutem Ziehvermögen und ausgezeichneter Hypochloritechtheit.

Nr.	Aminoa'on-komponente	Säure-komp.	Küpenfarbe	Nuance	Ziehver-mögen	Hypochlorit-echtheit
27	XIV + XVI	II	schwarz-braun	gelb	gut	sehr gut
37	X + XVI	II	braun	grünlich-gelb	gut	sehr gut
43	5-Amino-2-fluora'on + XVIII	II	bordeaux	gelb	gut	schlecht
44	1-Amino-2,6-difluora'on + XVI	II	braun	rötlich-gelb	gut	gut

B. PRAKTISCHER TEIL

I. Zwischenprodukte

1. Fluorierte Säurekomponenten

a) Fluorbenzoesäuren

α) m-Fluorbenzoesäure:

m-Tolyl-diazoniumborfluorid

54 g (0,5 Mol) m-Toluidin werden in einem 1 L-Rührkolben mit 135 ml (ca. 1,5 Mol) konzentrierter Salzsäure und 150 ml Wasser versetzt. Der entstehende Brei des Hydrochlorids wird durch Erwärmen gelöst. Beim Abkühlen in einer Eis-Kochsalz-Mischung unter heftigem Rühren erhält man eine feine Suspension des Salzes.

Bei -5 bis -10° C wird hierauf eine kaltgesättigte Lösung von 35 g (0,5 Mol) Natriumnitrit während einer Stunde unter Rühren und Kühlen zugesetzt.

Der so erhaltenen klaren, hellgelben Diazoniumsalzlösung werden auf einmal 140 ml (0,64 Mol) 31%ige Borfluorwasserstoffsäure zugegeben. Sofort fällt ein feiner gelber Brei aus, welcher noch 15 Min. gerührt und hierauf abgenutscht wird.

Der Fluoroborat-Komplex wird dreimal mit je 25 ml kaltem Alkohol, dann mit Aether gewaschen und schliesslich am Vakuum bei 40° getrocknet. Es wird ein leicht gelbstichiges Pulver erhalten.

Ausbeute: 70 g = 68% der Theorie (Lit.: 73%)
Zersetzungspunkt: 106 - 107° C (Lit.: 108°) *)

m-Fluortoluol

63 g (0,31 Mol) m-Tolyl-diazoniumborfluorid werden in einem 1 L-Claisenkolben unter Kühlung der Vorlage in einem Oelbad langsam bis zum Zersetzungspunkt erhitzt. Die exotherme Zersetzung setzt unter starker Bortrifluorid-Entwicklung ein, die nach

*) Alle angegebenen Temperaturen sind unkorrigiert.

ca. 30 Min. beendet ist. Es wird noch 15 Min. auf 120° weiter erhitzt, dann erkalten gelassen.

Destillat und Kolbenrückstand werden vereinigt einer alkalischen Wasserdampfdestillation unterworfen, das Destillat in Aether aufgenommen, die ätherische Schicht neutral gewaschen und über Sikkon getrocknet.

Nach Abdestillation des Aethers wird das m-Fluortoluol als klare Flüssigkeit gewonnen.

Ausbeute: 24 g = 71% (Lit. 87%)
Kp.: 113 - 114° C (Lit. 114 - 115°)

m-Fluorbenzoesäure

30 g (0,27 Mol) m-Fluortoluol werden mit 180 ml 20%iger Salpetersäure (aus 43 ml 62%iger Salpetersäure = 0,59 Mol) im Rührautoklaven während vier Stunden auf 200 - 210° erhitzt, wobei sich ein Enddruck von 65 - 70 Atm. ergibt. Beim Oeffnen des Autoklaven entweichen nitrose Gase. Das Produkt liegt in kristalliner Form vor; es wird abgenutscht, mit kaltem Wasser gewaschen und aus Wasser umkristallisiert.

Die m-Fluorbenzoesäure wird am Vakuum über Phosphorpentoxyd getrocknet. Weisse Kristalle.

Ausbeute: 29 g = 77% (Lit. 85%)
Fp.: 124° C (Lit. 124,5°)

m-Fluorbenzoylchlorid

25 g (0,18 Mol) m-Fluorbenzoesäure werden mit 120 g (1 Mol) Thionylchlorid am Rückfluss fünf Stunden gekocht. Aus der Lösung wird das überschüssige Thionylchlorid abdestilliert und das Säurechlorid hierauf durch Vakuumdestillation als klare Flüssigkeit erhalten.

Ausbeute: 21 g = 75% (Lit. 75%)
Kp.: bei 15 mm Hg : 69° C

β) p-Fluorbenzoesäure:

p-Tolyl-diazoniumborfluorid

54 g (0,5 Mol) p-Toluidin werden analog ∝) in Salzsäure diazotiert und die ebenfalls hellgelbe Diazoniumchlorid-Lösung mit 140 ml (0,64 Mol) Borfluorwasserstoffsäure in den Fluoroborat-Komplex übergeführt, der in Form schneeweisser blättchenförmiger Kristalle anfällt.

Ausbeute: 77 g = 70% d.Th. (Lit. 77%)
Zersetzungspunkt: 108° C (Lit. 110°)

p-Fluortoluol

67 g (0,33 Mol) m-Tolyl-diazoniumborfluorid werden wie oben beschrieben auf 110°, dann nach beendeter Reaktion kurz auf 120° erhitzt.

Das in Aether aufgenommene alkalische Wasserdampfdestillat wird rektifiziert und so rein gewonnen.

Ausbeute: 28 g = 79% (Lit. 97%)
Kp.: 114 - 116° C (Lit. 116°)

p-Fluorbenzoesäure

30 g (0,27 Mol) p-Fluortoluol werden mit 180 ml 20%iger Salpetersäure (0,59 Mol) im Rührautoklaven während zwei Stunden auf 190 - 210° erhitzt. Der Enddruck stellt sich mit 60 - 70 Atm. ein. Umkristallisiert aus Wasser.

Ausbeute: 35 g = 91% (Lit. 96%)
Fp.: 179° C (Lit. 182°)

p-Fluorbenzoylchlorid

35 g (0,25 Mol) p-Fluorbenzoesäure werden unter Zusatz von einem Gramm Antimonpentachlorid als Katalysator in 200 g (1,7 Mol) Thionylchlorid zehn Stunden

am Rückfluss gekocht. Bei der anschliessenden Vakuumdestillation wird ein klares, öliges Produkt erhalten.

Ausbeute: 28 g = 71%
Kp.: bei 20 mm Hg : 93° C.

γ) o-Fluorbenzoesäure:

o-Fluortoluol

wird genau wie unter α) und β) beschrieben aus o-Toluidin über das o-Tolyldiazoniumborfluorid hergestellt und durch Vakuumdestillation rein erhalten.

Die Ausbeute für das Schiemann-Verfahren beträgt 62% d. Th.

Kp.: 106° C (Lit. 65% und Kp.: 106°, bzw. 19° bei 17 mm Hg)

o-Fluorbenzoesäure

28 g (0,254 Mol) o-Fluortoluol werden mit 168 ml 20%iger Salpetersäure (0,56 Mol) im Autoklaven während einer Stunde auf 190 - 200° erhitzt, dann vier Stunden bei dieser Temperatur gelassen.

Die Säure wird wie beschrieben isoliert.

Ausbeute: 28,6 g = 82% (Lit. 80%)
Fp.: 124° C (Lit. 121°)

o-Fluorbenzoylchlorid

Aus 9,9 g (0,07 Mol) o-Fluorbenzoesäure wird in zwölfstündiger Reaktion mit Thionylchlorid bei der üblichen Aufarbeitung farbloses o-Fluorbenzoylchlorid erhalten.

Ausbeute: 9,2 g = 83%
Kp.: bei 11 mm Hg : 83,5° C.

b) Monofluorphthalsäuren

α) 5-Fluorisophthalsäure (II), nach dem Aminoester-Verfahren

5-Nitroisophthalsäure, nach R. Meyer und H. Wesche (28)

In einem 2 L-Schliffkolben werden in 1000 ml 94%ige rauchende Salpetersäure (d=1,5) insgesamt 250 g (1,5 Mol) technische Isophthalsäure in zwei Portionen so eingebracht, dass eine zu heftige Reaktion vermieden wird. Man kocht zwölf Stunden am Rückfluss und erhält so eine klare Lösung.

Die überschüssige Salpetersäure wird in einer Schliffapparatur möglichst quantitativ abdestilliert und der Rückstand auf dem Wasserbad zur Trockene eingedampft. Das Rohprodukt wird aus ca. 800 ml siedendem Wasser unter Zusatz von Aktivkohle umkristallisiert; das kristalline weisse Produkt am Vakuum über Phosphorpentoxyd getrocknet.

Ausbeute: 282 g = 89% d.Th. (Lit. 90,8%)
Fp.: 253 - 254°C (Lit. 254°)

5-Nitroisophthalsäurediäthylester, nach v. Auwers und Schmidt (29)

254,5 g (1,21 Mol) 5-Nitroisophthalsäure werden in 580 ml absolutem Alkohol gelöst und in die Lösung bis zur Sättigung Chlorwasserstoff eingeleitet.

Man erhitzt während 30 Min. zum Sieden und fällt aus der erkalteten Lösung durch Zugabe von etwas Wasser den Nitroester aus. Dieser wird abgenutscht, das Filtrat eingeengt und ausfallendes Produkt der Hauptfraktion zugegeben. Der Nitroester wird mit 2n Sodalösung, dann mit Wasser neutral gewaschen und getrocknet.

Rohausbeute: 305 g = 94,7%

Das Rohprodukt wird aus Alkohol unter Aktivkohlezusatz umkristallisiert und als weisses Pulver erhalten.

Ausbeute: 277 g = 87%
Fp.: 78 - 79° C (Lit. 83,5°)

5-Aminoisophthalsäurediäthylester

133,6 g (0,5 Mol) 5-Nitroisophthalsäurediäthylester werden in einem 6 L-Zweihalskolben mit Rührer und Rückflusskühler in 3,2 L 85%igem Alkohol suspendiert.

Der Mischung werden 1,07 kg Zinkstaub und 35,7 g gesättigte Kalziumchloridlösung zugegeben und das Ganze am Dampfbad unter wirksamem Rühren während vier Stunden unter Rückfluss gekocht.

Die siedende Mischung wird durch einen Faltenfilter filtriert und der Filterrückstand mit insgesamt 250 ml siedendem 85%igem Alkohol in mehreren Portionen gewaschen. Das gesamte Filtrat von 3,5 L wird auf 8 L Wasser gegossen und über Nacht bei -10^{o} stehen gelassen.

Der ausgefallene Aminoester wird nun abgenutscht und am Vakuum über Phosphorpentoxyd getrocknet.

Das Produkt bildet feine weisse Nadeln.

Ausbeute: 95 g = 80% d.Th.
Fp.: 117^{o} C

Analyse:	C : ber. 60,75%	H : ber. 6,37 %	N : ber. 5,90%
	gef. 59,87%	gef. 6,39 %	gef. 5,83%

Darstellung des Diazoniumborfluorides

50 g (0,21 Mol) 5-Aminoisophthalsäurediäthylester werden unter heftigem Rühren in 85 ml konzentrierter Salzsäure und 42 ml Wasser solange vermischt (ca. 30 Min.), bis eine homogene Paste entstanden ist.

Diese wird bei 0^{o} C mit einer Lösung von 14,8 g (0,21 Mol) Natriumnitrit in 63 ml Wasser diazotiert und von Verunreinigungen (ca. 1 g) abfiltriert.

Die klare gelbe Diazoniumsalz-Lösung wird dann bei 0^{o} mit 50 ml 31%iger Borfluorwasserstoffsäure (0,23 Mol) versetzt. Der Fluoroborat-Komplex scheidet sich sofort aus. Nach einer halben Stunde wird abgesaugt, mit kalter Borfluorwasserstoffsäure, absolutem Alkohol und absolutem Aether gewaschen und bei 40 - 50^{o} getrocknet. (Infrarotlampe).

(Diese Trocknungsmethode erwies sich als sehr geeignet). Das 5-Diazoniumborfluorid des Isophthalsäurediäthylesters ist ein hellgelber kristalliner Körper.

Ausbeute: 62 g = 88%
Zersetzungspunkt: 105^{o} C

Thermische Zersetzung

62 g (0,185 Mol) Diazoniumborfluorid werden in einem 2 L-Destillationskolben langsam im Oelbad auf 105° erwärmt. Nach beendeter Gasentwicklung wird eine weitere halbe Stunde auf 125° erhitzt.

Der Rückstand wird in 250 ml Aether gelöst (4 g unlösliche Substanz werden verworfen). Die ätherische Lösung wird durch dreimaliges Ausschütteln mit je 50 ml 2n Natronlauge von 5-Hydroxyisophthalsäurediäthylester befreit. Hierauf wird neutral gewaschen und über Sikkon getrocknet. Nach Entfernen des Aethers wird die klare braune Flüssigkeit am Vakuum destilliert und so der 5-Fluorisophthalsäurediäthylester farblos erhalten.

Ausbeute: 24,5 g = 55%
Kp.: bei 15 mm Hg : 165°C
Fp.: (aus absolutem Alkohol) : 35,5° C

5-Fluorisophthalsäure

15,7 g (0,065 Mol) 5-Fluorisophthalsäurediäthylester werden mit 15 g (0,375 Mol) Aetznatron in 150 ml Alkohol vier Stunden unter Rückfluss gekocht und darauf der Alkohol im Vakuum abgedampft.

Die alkalische Lösung wird mit 2n Schwefelsäure angesäuert, wobei die freie Säure voluminös ausfällt. Sie wird abgesaugt und noch feucht aus 700 ml 2n Essigsäure umkristallisiert.

Die 5-Fluorisophthalsäure scheidet sich in langen farblosen Nadeln aus, wird mit etwas kaltem Wasser gewaschen und über Phosphorpentoxyd im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 11,0 g = 91,5% d.Th.
Fp.: 289°C (subl.)

Zur Analyse wird dreimal aus 2n Essigsäure umkristallisiert und 48 h am Hochvakuum bei 40° getrocknet.

Analyse:	C: ber. 52,18%	H: ber. 2,74%	F: ber. 10,32%
	gef. 52,10%	gef. 2,85%	gef. 10,49%
			10,03%

Um den Einfluss von Fluor auf die Dissoziationskonstanten zu bestimmen, liessen wir eine

pK-Wert-Titration durchführen.

Resultat: $pK_{1,2}$: 6,15 1. Stufe 5,41
2. Stufe 6,80

Aequivalentgewicht: 96
ber. 92

Dazu die Vergleichswerte von Isophthalsäure: (37)

$pK_{1,2}$: 6,45 1. Stufe 5,79
2. Stufe 7,05

5-Fluorisophthaloylchlorid

18,4 g (0,1 Mol) 5-Fluorisophthalsäure werden in 150 g Thionylchlorid suspendiert und 70 h unter Rückfluss gekocht. Nach dieser Zeit ist Klärung eingetreten.

Das überschüssige Thionylchlorid wird abgedampft, der ölige Rückstand filtriert und im Vakuum das 5-Fluorisophthaloylchlorid als klare, ölige Flüssigkeit gewonnen.

Ausbeute: 19 g = 96% d.Th.
Kp.: bei 10 mm Hg : 120°C.

β) Monofluorphthalsäuren aus Fluorxylolen

I) Fluorterephthalsäure (I)

Monofluor-p-xylol

30 g (0,25 Mol) p-Xylidin (2-Amino-1,4-dimethylbenzol) werden in einem mit Rührer und Tropftrichter versehenen Dreihalskolben mit einer Mischung von 600 ml konzentrierter Salzsäure und 300 ml Wasser unter heftigem Rühren versetzt. Der entstandene Kristallbrei wird bei 5° mit einer konzentrierten wässrigen Lösung von 17,5 g (0,26 Mol) Natriumnitrit diazotiert und nach vollendeter Diazotierung zwei Stunden weiter gerührt. Hierauf wird von unlöslichen Rückständen abfiltriert und die klare Lösung auf einmal bei 5° mit 75 g 31%iger Borfluorwasserstoffsäure (0,27 Mol) versetzt. Es scheidet sich ein voluminöser grauer Niederschlag aus, welcher nach weiteren drei Stunden Rührens unter Kühlung abgenutscht wird. Das Diazoniumborfluorid wird mit wenig kaltem Wasser, dann mit einer vorgekühlten Mischung von Aether:Methanol 1:1, insgesamt 30 ml, gewaschen und im Vakuum getrocknet. Wegen des niedrigen Zersetzungspunktes des Fluoroboratkomplexes (70 - 72°), wird die Zersetzung sofort in einem Destillationskolben mit gut gekühlter Vorlage durchgeführt.

37) W. Simon, G. H. Lyssy, A. Mörikofer, E. Heilbronner, Zusammenstellung von scheinbaren Dissoziationskonstanten im Lösungsmittelsystem Methylcellosolve/Wasser, Juris-Verlag, Zürich (1959).

In einem Oelbad wird vorsichtig bis zum Beginn der Zersetzung erwärmt, worauf die exotherme Reaktion von selbst abläuft. Ist die Gasentwicklung beendet, so wird noch eine halbe Stunde auf 90° erhitzt und dann der braune ölige Rückstand mit dem Destillat vereinigt in Aether aufgenommen. Die Aetherlösung wird mit 2n Natronlauge, hierauf mit Wasser gewaschen und über Sikkon getrocknet. Nach Entfernen des Aethers gewinnt man durch Destillation das klare, farblose, angenehm riechende Fluor-p-xylol.

Ausbeute: 11,4 g = 37% (Lit. 49%)
Kp.: 136 - 138° C (Lit. 137 - 138°)

Monofluorterephthalsäure

30 g (0,24 Mol) Fluor-p-xylol werden in einem 1 L-Autoklaven mit Glaseinsatz mit 75 ml 62%iger Salpetersäure (1,06 Mol) und 225 ml Wasser langsam auf 200° erwärmt und vier Stunden bei dieser Temperatur und einem Druck von 60 Atm. belassen. Nach dem Erkalten wird das kristalline Produkt abgesaugt, mit etwas kaltem Wasser gewaschen und im Vakuum über Phosphorpentoxyd getrocknet.

Die Säure wird aus 50%igem Alkohol umkristallisiert und fällt in Form feiner farbloser Nadeln an.

Ausbeute: 31 g = 70% d.Th. (Lit. 79%)
Fp.: subl. bei 330° C (Lit. 330°)

Analyse: C: ber. 52,18% H: ber. 2,74% F: ber. 10,32%
gef. 52,19% gef. 2,90% gef. 10,35%

pK - Titration:

$\underline{pK}_{1,2}$: 5,86 1. Stufe 5,10
2. Stufe 6,61

Aequivalentgewicht: 97
ber. 92

Vergleichswerte für Terephthalsäure:

$\underline{pK}_{1,2}$: 6,32 1. Stufe 5,63
2. Stufe 6,98

Fluorterephthaloylchlorid

18,4 g (0,1 Mol) Fluorterephthalsäure werden während 100 h mit 150 g Thionylchlorid am Rückfluss gekocht und wie üblich aufgearbeitet.

Ausbeute: 18,5 g = 84% d.Th.
Kp.: bei 13 mm Hg : 131° C

Bei einem anderen Ansatz konnten nur 69% Produkt isoliert werden, da sich ein relativ grosser Rückstand bildete.

II) 4-Fluorisophthalsäure (III)

Die Darstellung erfolgt ganz analog der Gewinnung von Fluorterephthalsäure (I).

4-Fluor-m-xylol

Gesamtausbeute des Schiemann-Verfahrens: 77%
Kp.: 144° C.

4-Fluorisophthalsäure (III)

Unter den oben beschriebenen Bedingungen werden aus 30 g (0,24 Mol) 4-Fluor-m-xylol 33,4 g = 75% d.Th. an 4-Fluorisophthalsäure erhalten.

Fp.: 282° C.

Diese Verbindung (III) wurde uns von G. Valkanas überlassen.

4-Fluorisophthaloylchlorid

Die Umsetzung zum Säurechlorid erfolgt rasch.
Nach 18 h wurden folgende Resultate erhalten:

Ausbeute: 85,5 % d.Th.
Kp.: bei 18 mm Hg : 148° C.

III) 2-Fluorisophthalsäure (IV)

2-Fluor-m-xylol

wird ebenfalls unter den angegebenen Bedingungen gewonnen. Der Zersetzungspunkt des Diazoniumborfluoridkomplexes beträgt 74 - 75° C.

Ausbeute: 65% (für beide Stufen)
Kp.: 137° C

2-Fluorisophthalsäure (IV)

Aus 30 g (0,24 Mol) 2-Fluor-m-xylol werden bei der üblichen Aufarbeitung gut ausgebildete Kristalle (Nadeln) erhalten.

Ausbeute: 33,2 g = 74% d.Th.
Fp.: 286° C.

Die Analysensubstanz wurde durch dreimaliges Umkristallisieren aus 2n Essigsäure unter Aktivkohle-Zusatz gereinigt.

Analyse:	C: ber. 52,18%	H: ber. 2,74%	F: ber. 10,32%
	gef. 52,01%	gef. 2,85%	gef. 10,41%

pK - Titration:

$pK_{1,2}$: 5,85 1. Stufe 5,17
2. Stufe 6,52

Aequivalentgewicht: 94
ber. 92

2-Fluorisophthaloylchlorid

18,4 g (0,1 Mol) 2-Fluorisophthalsäure werden in 150 g Thionylchlorid 45 h am Rückfluss gekocht. Das Thionylchlorid wird am Dampfbad mittels Vakuum vollständig entfernt und der Rückstand aus Petroläther (60-90°) umkristallisiert. Man erhält farblose Nadeln.

Ausbeute: 19,3 g = 87% d.Th.
Fp.: 64 - 65° C.

c) Difluorphthalsäuren

2,5-Difluorterephthalsäure (V)

5-Nitro-2-fluor-p-xylol

25 g (0,2 Mol) Fluor-p-xylol werden in einem 250 ml Dreihalskolben durch Zugabe von kleinen Stücken Trockeneis auf -15° abgekühlt. Nun tropft man innerhalb einer Stunde 25 ml rauchende Salpetersäure (d = 1,51, 0,46 Mol) zu und rührt nach beendeter Zugabe eine halbe Stunde heftig weiter.

Die braune Lösung wird dann auf Zimmertemperatur gebracht und noch zwei weitere Stunden bei 40 - 45° gehalten, wobei heftige Entwicklung von nitrosen Gasen festzustellen ist.

Giesst man die dunkelbraune Lösung auf Eis, so scheidet sich ein gelber Niederschlag von Nitrofluorxylol aus. Er wird abgesaugt, mit kaltem Wasser gewaschen und getrocknet. Da nach G. Valkanas ca. 12% des Produktes aus 3-Nitro-2-fluor-p-xylol mit Kp. 95 - 96°/14 mm Hg bestehen, wird bei der nachfolgenden Wurstkolbendestillation das unter 100° übergehende Produkt verworfen.

Nachher wird ein klares gelbes Destillat, welches beim Abkühlen erstarrt, isoliert.

Ausbeute: 24,3 g = 71,5%	(Lit. 77%)
Kp.: bei 15 mm Hg : 108° C	(Lit. 107°/14 mm Hg)
Fp.: 49° C.	(Lit. 49 - 50° C)

5-Amino-2-fluor-p-xylol

109 g (0,65 Mol) 5-Nitro-2-fluor-p-xylol trägt man in drei Portionen in eine Lösung von 490 g (1,1 Mol) Zinnchlorid in 650 ml konzentrierter Salzsäure bei 10° unter starkem Rühren ein. Die Mischung wird auf 50° erwärmt und dann noch vier Stunden unter Rückfluss gekocht.

Durch Wasserdampfestillation wird das Amin abgetrennt und in Form weisser Kristalle, welche sich an der Luft bald braun verfärben, gewonnen.

Ausbeute: 59 g = 65%	(Lit. 69%)
Fp.: 67,5°	(Lit. 67 - 68°)

2,5-Difluor-p-xylol

59 g (0,42 Mol) 5-Amino-2-fluor-p-xylol mischt man in einem 1 L-Dreihalskolben bei 0^{o} C mit 125 ml konzentrierter Salzsäure.

Der entstandene Brei wird durch Rühren eine weitere Stunde homogenisiert und dann eine konzentrierte Lösung von 30 g (0,43 Mol) Natriumnitrit zugetropft.

Nach beendeter Diazotierung werden dann bei 0^{o} in einer Portion 220 ml (0,91 Mol) Borfluorwasserstoffsäure beigegeben, worauf sich sofort das rote Fluoroboratsalz ausscheidet.

Man nutscht ab, wäscht mit wenig Aether-Methanol 1:1 und trocknet den Komplex auf Filterpapier.

Die Zersetzung und Aufarbeitung des Rückstandes ergibt bei der Destillation eine angenehm riechende klare Flüssigkeit, die bei Zimmertemperatur erstarrt.

Ausbeute: 4 g = 6,7%	(Lit. 27%)
Kp.: 140 - 142° C	(Lit. 141 - 142°)
Fp.: 37 - 37,5° C	(Lit. keine Angaben)

Die geringen Ausbeuten sind durch die hohe Löslichkeit des Fluoroboratkomplexes bedingt.

2,5-Difluorterephthalsäure

8 g (0,056 Mol) 2,5-Difluor-p-xylol werden wie üblich mittels 110 ml 15%iger Salpetersäure (0,26 Mol) bei 190^{o} oxydiert. Enddruck 60 Atm.

Das Produkt wird in wenig Natronlauge aufgenommen und durch Ansäuern ausgefällt (1 L Wasser löst 3 g).

Man erhält ein gelbliches Pulver.

Ausbeute: 2,5 g = 22% d.Th. (infolge Verlustes bei Waschen mit Wasser)	(Lit. 78%)
Fp.: 318° (subl.)	(Lit. 325° subl.)

Zur Analyse wird viermal aus 50%igem Alkohol umkristallisiert und 72 h im Hochvakuum bei 40-50° getrocknet.

Analyse:	C: ber. 47,54%	H: ber. 1,99%	F: ber. 18,80%
	gef. 47,51%	gef. 2,13%	gef. 18,82%

pK - Titration:

$pK_{1,2}$: 5,34 1. Stufe 4,55
2. Stufe 6,12

Aequivalentgewicht: 109
ber. 101

2,5-Difluorterephthalsäuredichlorid

1,6 g (0,008 Mol) 2,5-Difluorterephthalsäure (V) werden mit 15 g Thionylchlorid in das Chlorid übergeführt und aus Petroläther (60-90°) unter Zusatz von Aktivkohle umkristallisiert.

Gelbliche Nadeln.

Ausbeute: 1,1 g = 57% d.Th.
Fp.: 67° C.

2. Fluorsubstituierte Aminoanthrachinone

a) 5-Amino-2-fluoranthrachinon

2-Fluoranthrachinon

50 g (0,224 Mol) 2-Aminoanthrachinon werden in 300 ml konzentrierter Schwefelsäure gelöst und bei 0 - 5° C mit gekühlter Nitrosylschwefelsäure (20 g Natriumnitrit = 0,29 Mol in 200 ml Schwefelsäure) diazotiert. Hierauf lässt man 80 ml (0,37 Mol) 31%ige Borfluorwasserstoffsäure zufliessen.

Da sich keine vollständige Umsetzung zum Diazoniumfluoroborat feststellen liess, wird der abgenutschte Niederschlag in 4,5 L Wasser suspendiert und erneut mit 100 ml (0,46 Mol) Borfluorwasserstoffsäure versetzt.

Der Komplex wird dann abgenutscht, mit etwas Borfluorwasserstoffsäure, dann 200 ml Methanol und 200 ml Aether gewaschen und an der Luft getrocknet.

Man erhält so ein gelbes Salz.

Ausbeute: 70,8 g = 98% (Lit. 94,5%)
Zersetzungspunkt: 118 - 119° C (Lit. 113 - 114°)

Zur Zersetzung des Fluoroborates kocht man 61 g (0,19 Mol) in 500 ml Chlorbenzol (Kp. 132°) drei Stunden am Rückfluss. Gegen Ende werden drei Gramm Aktivkohle zugegeben und nach einigen Minuten siedend filtriert.

Beim Abkühlen fällt 2-Fluoranthrachinon aus und wird abgesaugt. Die Mutterlauge wird eingeengt und ebenfalls aufgearbeitet. Die gelben Kristalle werden mit Methanol und Aether gewaschen.

Ausbeute: 35,5 g = 83% (Lit. 68,5%)
Fp.: 204° (Lit. 203 - 204°)
Analyse: C: ber. 74,33% H: ber. 3,12% F: ber. 8,40%
gef. 74,07% gef. 3,12% gef. 8,07%

2-Fluoranthrachinon-5-natriumsulfonat

45,25 g (0,2 Mol) 2-Fluoranthrachinon werden in eine Mischung von 105 ml 20%igem Oleum und 18 ml 66%igem Oleum eingetragen.

Nach Erwärmen auf 125 - 130° tritt Lösung ein. Man rührt weitere vier Stunden bei dieser Temperatur und giesst die heisse Lösung in 1000 ml Wasser. Man gibt einige Kristalle Natriumchlorat zu und filtriert das Ganze heiss durch eine Nutsche. Dem dunkelbraunen Filtrat werden bei Siedetemperatur 25 g (0,24 Mol) kalzinierte Soda portionenweise zugegeben.

Darauf lässt man zur Abscheidung des Natriumsulfonats 48 h stehen.

Das Produkt, ein rotes Pulver, wird abgesaugt und die Mutterlauge zweimal eingeengt und aufgearbeitet.

Ausbeute: 40 g = 61%

2-Fluor-5-chloranthrachinon

35 g (0,11 Mol) des Natriumsalzes löst man in 200 ml konzentrierter Salzsäure und 1000 ml Wasser und lässt unter ständigem Rühren bei 90° 140 g (1,3 Mol) Natriumchlorat, gelöst in 290 ml Wasser, zutropfen; die Lösung färbt sich von hellrot nach gelb. Das Chlorderivat fällt aus. Nach drei Stunden wird bei 90° filtriert und der Filterrückstand mit heissem Wasser gewaschen und dann bei 120° getrocknet. Aus Chlorbenzol umkristallisiert.

Ausbeute: 12,3 g = 44%
Fp.: 191° C (Lit. 191 - 192°)

Analyse: C: ber. 64,51% H: ber. 2,32% F: ber. 7,29%
gef. 64,26% gef. 2,18% gef. 7,03%

2-Fluor-5-aminoanthrachinon

3,7 g (0,014 Mol) 2-Fluor-5-chloranthrachinon suspendiert man mit 3 g (0,017 Mol) p-Toluolsulfonamid und je 1,5 g Kupferacetat und Kaliumkarbonat in 40 ml Dichlorbenzol. Man kocht die Mischung vier Stunden am Rückfluss und saugt dann das ausgeschiedene Sulfonamid ab, wäscht es mit siedendem Alkohol, hierauf mit siedendem Wasser und trocknet wie üblich. Hellgrünes Pulver.

Ausbeute: 4,9 g = 87,3%
Fp.: 243° C (Rohprodukt) (Lit. 258°)

Hydrolyse:

4,9 g (0,012 Mol) 2-Fluor-5-p-tolylsulfonamidoanthrachinon löst man bei 60° in 50 ml konzentrierter H_2SO_4, rührt eine Stunde und giesst dann auf Eis. Dass hellkarminrote Fluoraminoanthrachinon wird abgenutscht, mit Wasser neutral gewaschen und im Vakuum über Phosphorpentoxyd getrocknet.

Ausbeute: 2,0 g = 67%
Fp.: 201° C
Analyse: C: ber. 69,71% H: ber. 3,34%
gef. 69,56% gef. 3,38%

b) 1-Amino-2,6-difluoranthrachinon

2,6-Difluoranthrachinon

100 g (0,42 Mol) 2,6-Diaminoanthrachinon löst man in 1000 ml konzentrierter Schwefelsäure und diazotiert mit 800 ml Nitrosylschwefelsäure (enthaltend 80 g = 1,17 Mol Natriumnitrit) bei 0° C. Das Diazoniumsulfat wird auf Eis gegossen, abfiltriert und mit kaltem Wasser gewaschen. Man löst dann in 10 L Wasser und versetzt mit 475 ml (2,18 Mol) 31%iger Borfluorwasserstoffsäure. Nach einer Stunde wird abgenutscht und der gesammelte Niederschlag erneut in 2 L Wasser und 100 ml Borfluorwasserstoffsäure suspendiert.

Das sich nun abscheidende gelbe kristalline Tetrazoniumfluoroborat saugt man ab, wäscht mit etwas Wasser und je 500 ml Methanol und Aether nach und trocknet es schliesslich an der Luft.

Ausbeute: 148,7 g = 81% (Lit. 98%)
Zersetzungspunkt: 118 - 119° C (Lit. 118°)

Die Zersetzung von 143 g (0,33 Mol) Fluoroborat-Komplex führt man wie unter a) beschrieben in 600 ml Chlorbenzol durch und kristallisiert aus demselben Lösungsmittel um.

Ausbeute: 50,5 g = 63% (Lit. 65%)
Fp.: 229° C (subl.) (Lit. 228°)

Analyse: C: ber. 68,86% H: ber. 2,48% F: ber. 15,56%
gef. 68,89% gef. 2,58% gef. 15,19%

2,6-Difluoranthrachinon-1-natriumsulfonat

48,8 g (0,2 Mol) 2,6-Difluoranthrachinon werden ganz genau wie unter a) beschrieben sulfoniert.

Man wäscht den ausgefallenen Niederschlag mit gesättigter Natriumsulfat-Lösung, dann mit Methanol und Aether und trocknet ihn.

Das Natriumsulfonat wird als braungelbes Pulver erhalten.

Ausbeute: 50 g = 72%.

1-Chlor-2,6-difluoranthrachinon

50 g (0,14 Mol) 2,6-Difluoranthrachinon-1-natriumsulfonat werden in 2,8 L Wasser und 335 ml konzentrierter Salzsäure gelöst und 200 g Natriumchlorat (1,90 Mol) in 420 ml Wasser während zwei Stunden unter heftigem Rühren bei 90 - 95° zugetropft.

Da das wie unter a) aufgearbeitete Produkt keinen scharfen Schmelzpunkt zeigte, wird es mit insgesamt 500 ml Chlorbenzol mehrmals ausgekocht und der unlösliche Teil (ca. 12 g) verworfen. Man erhält so gelbe Nadeln von 1-Chlor-2,6-difluoranthrachinon.

Ausbeute: 24,2 g = 60% (Lit. 63%)
Fp.: 236° C (Lit. 238 - 239°)

Zur Analxse wird viermal aus Chlorbenzol umkristallisiert und 72 h im Hochvakuum bei 40-50° getrocknet.

Analyse: C: ber. 60,34% H: ber. 1,81% F: ber. 13,63%
gef. 60,43% gef. 1,82% gef. 13,80%

1-Amino-2,6-difluoranthrachinon

10 g (0,036 Mol) 1-Chlor-2,6-difluoranthrachinon werden in 100 m o-Dichlorbenzol mit 8 g (0,47 Mol) p-Toluolsulfonamid, 4 g Kupferacetat, sowie 4 g Kaliumkarbonat 5 Stunden zum Sieden erhitzt.

Nach dem Erkalten wird das Sulfonamid abgenutscht, mit siedendem Alkohol, dann mit siedendem Wasser gewaschen und im Vakuum über Phosphorpentoxyd getrocknet; aus Anisol grüne Kristalle.

Ausbeute: 10,8 g = 73%
Fp.: 241° C (Rohprodukt) (Lit. 249 - 250°)

Zur Hydrolyse von 10,8 g (0,026 Mol) 2,6-Difluor-1-p-tolylsulfonamidoanthrachinon löst man in 110 ml konzentrierter Schwefelsäure bei 65° am Wasserbad und rührt bei dieser Temperatur eine Stunde.

Die dunkelgrüne Lösung giesst man auf Eis, das ausfallenden Produkt wird mit Wasser neutral gewaschen und getrocknet.

Zur Analyse kristallsiert man einmal aus Anisol um, dann dreimal aus Aceton, und erhält so orange Nadeln.

Ausbeute: 5,2 g = 77%
Fp.: 232° C (Lit. 235°)

Analyse: C: ber. 64,87% H: ber. 2,72% F: ber. 14,66%
gef. 65,02% gef. 2,88% gef. 14,68%
N: ber. 5,40%
gef. 5,59%

c) 1-Amino-5-(m- und p-fluor)-benzoylaminoanthrachinon

Die Darstellung der benötigten Fluorbenzoylchloride wurde unter 1.a) beschrieben.

α) Kondensation von 1,5-Diaminoanthrachinon mit p-Fluorbenzoylchlorid

12 g (0,046 Mol) technisches 1,5-Diaminoanthrachinon (92%ig) werden in 120 ml Nitrobenzol unter Zugabe von 8,8 g Soda auf 150° erhitzt und eine Lösung von 28 g (0,2 Mol) p-Fluorbenzoylchlorid in 50 ml Nitrobenzol zugetropft. Orange Färbung zeigt den Endpunkt der Reaktion an. Dieser wird durch Lösen einer Probe in einem Gemisch von Pyridin-Aethanol 1:1 festgestellt.

Nach beendeter Zugabe rührt man weitere 15 Min. bei 150 - 160° und filtriert dann heiss durch eine Dampfnutsche. Der lösliche monobenzoylierte Anteil geht ins Filtrat. Zur besseren Trennung wäscht man mit ca. 60 ml heissem Nitrobenzol in kleinen Portionen nach.

Bei Fraktionen befreit man hierauf durch Wasserdampfdestillation vom Lösungsmittel und trocknet.

Aus drei ähnlichen Ansätzen wurden erhalten:

16,6 g monobenzoylierter Produkt	(0,046 Mol), Fp. 193°
41,0 g dibenzoylierter Farbstoff	(0,085 Mol), Fp. 322 - 324°

Von insgesamt 0,138 Mol angesetztem 1,5-Diaminoanthrachinon werden also 0,131 Mol, das sind 95% d.Th. umgesetzt.

Diese Reaktion verläuft jedoch, wie auch Fierz-Daivd (38) feststellte, nicht eindeutig und reproduzierbar und man kann daher mit keiner quantitativen Trennung der beiden Produkte rechnen.

Durch wiederholtes Umkristallisieren wird die Dibenzoylverbindung analysenrein erhalten.

Die Monobenzoylverbindung lässt sich durch Extraktion mit warmem Nitrobenzol reinigen.

Analyse von 1-Amino-5-(p-fluor)-benzoyl-aminoanthrachinon:

F: ber. 5,28%
gef. 5,02%

38) H.E. Fierz-David, Künstliche organische Farbstoffe, Ergänzungsband, 81 (1935).

β) Kondensation von 1,5-Diaminoanthrachinon mit m-Fluorbenzoylchlorid

Die Reaktion wird analog α) durchgeführt.

Aus insgesamt 36 g (0,138 Mol) 1,5-Diaminoanthrachinon und 28,6 g (0,2 Mol) m-Fluorbenzoylchlorid resultieren:

16,0 g monobenzoyliertes Produkt (0,044 Mol), Fp.: 221°
43,8 g dibenzoylierter Farbstoff (0,091 Mol), Fp.: 322°

Erhalten werden insgesamt 0,135 Mol = 98%.

Analyse: von 1-Amino-5-(m-fluor)-benzoylaminoanthrachinon:

F: ber. 5,28%
gef. 5,69%

II. Farbstoffe

1. Die Herstellung der Farbstoffe

a) Typus Diaminoanthrachinon + Monocarbonsäurechlorid

Kondensationsprodukte von 1,5-Diaminoanthrachinon (XII) mit m-Fluorbenzoylchlorid, Nr. 20

Die Herstellung des 1,5-Di(m-fluor)-benzoylaminoanthrachinon, Farbstoff Nr. 20, ist auf Seite 61 beschrieben. Es ist ein orange gefärbter kristalliner Körper. Er färbt aus violetter Küpe ein klares Goldgelb.

Zur Analyse wird aus Chlorbenzol unter Aktivkohlezusatz dreimal umkristallisiert und im Hochvakuum 48 h bei 60 - 70° getrocknet. Orange Nadeln.

Fp.: 322° C

Analyse: F: ber. 7,88%
gef. 7,95%

mit p-Fluorbenzoylchlorid, Nr. 19

Die Darstellung dieses Küpenfarbstoffes ist auf Seite 53 beschrieben.

Nr. 19 hat ähnliche Eigenschaften wie Verbindung Nr. 20. Er färbt Baumwolle aus violetter Küpe in goldgelben Tönen.

Fp.: 322° C

Analyse: F: ber. 7,88%
gef. 7,74%

mit o-Fluorbenzoylchlorid, Nr. 42

2,43 g (10,2 mMol) XII werden in 30 ml o-Dichlorbenzol gelöst und bei 140° langsam 3,24 g (20,4 mMol) o-Fluorbenzoylchlorid zugetropft. Nach einer Stunde lässt man erkalten und saugt den Farbstoff ab. Er bildet orange gefärbte Nadeln.

Ausbeute: 4,7 g = 97,5% d.Th., Fp.: 354° C

Kondensationsprodukt von 1,4-Diaminoanthrachinon (XI)

mit p-Fluorbenzoylchlorid, Nr. 32

Ganz analog werden aus 2,36 g (10 mMol) XI und 3,14 g (20 mMol) p-Fluorbenzoylchlorid dunkelrote verfilzte Nadeln von Nr. 32 erhalten. Der Farbstoff färbt ein schwaches Rosarot.

Umkristallisieren aus Chlorbenzol.

Ausbeute: 4,6 g = 96% d.Th., Fp.: 304° C

Analxse: F: ber. 7,88%
gef. 7,58%

Kondensationsprodukt von Diaminoanthrarufin (XVII)

mit m-Fluorbenzoylchlorid, Nr. 41

4,11 g (15,2 mMol) XVII und 4,79 g (30,3 mMol) m-Fluorbenzoylchlorid ergeben 7,0 g = 90% schwarz-violetten Farbstoff. Aus bordeaux Küpe ein Kristallviolett von schlechter Hypochloritechtheit.

b) Typus Monoaminoanthrachinon + Dicarbonsäurechlorid

∝) Farbstoffe aus einem Aminoanthrachinon

Kondensationsprodukte von 1-Aminoanthrachinon (X)

mit 5-Fluorisophthaloylchlorid (II-chlorid), Nr. 1

4,89 g (21,9 mMol) X werden in 35 ml o-Dichlorbenzol siedend gelöst und 2,42 g (11 mMol) II-chlorid während 30 Min. zulaufen gelassen. Man kocht nachher noch 30 Min. am Rückfluss und lässt dann erkalten.

Der abgesaugte Farbstoff wird mit Benzol, dann mit Aether gewaschen und bei 120° getrocknet.

Ausbeute: 6,4 g = 97% Fp.: 324° C

Der braungelbe kristalline Farbstoff, 6,4 g (10,9 mMol), wird in 35 ml konzentrierter Schwefelsäure bei 5° portionenweise gelöst und eine weitere halbe Stunde gerührt. Man giesst nun die dunkelrotbraune Lösung auf Eis und fällt so den Farbstoff in Form einer braungelben, feinen Aufschlämmung aus. Diese nutscht man ab und wäscht mit kaltem Wasser nach, bis das Waschwasser neutral ist, worauf man scharf absaugt.

Der trockene Filterkuchen wird in 65 ml 14%iger Chlorlauge aufgeschlämmt und das Ganze bei ca. 60° eine halbe Stunde gerührt. Dabei ändert sich die Farbe der Aufschlämmung von gelbbraun zu einem hellen Orange. Nach dem Erkalten wird abgenutscht und mit Wasser nachgewaschen, bis der Hypochloritgeruch im Filterrückstand verschwunden ist.

Der Filterkuchen wird in üblicher Weise verpastet.

Nr. 1 färbt Baumwolle aus krischroter Küpe in einer rein grünstigen Gelbnuance.

In gleicher Weise werden Nr. 5, 7 und 10 mit folgenden Daten hergestellt:

Nr. 5: 6,30 g (28,2 mMol) X und
3,12 g (14,1 mMol) I-chlorid geben 7,95 g = 95,7% Farbstoff.

Nr. 7: Aus 6,53 g (29,3 mMol) X und
3,20 g (14,5 mMol) IV-chlorid resultieren 8,35 g = 97% Farbstoff, Fp. 312° C.

Nr. 10: 6,53 g (29,3 mMol) X und
3,22 g (14,6 mMol) III-chlorid ergeben 8,45 g = 97,4% Farbstoff.

Die Eigenschaften von Nr. 5, 7 und 10 sind auf Seite 29, sowie in den Tabellen der Echtheitsprüfungen zusammengestellt.

Kondensiert man 2,17 g (9,7 mMol) X mit

1,10 g (5 mMol) 2,5-Difluorterephthaloylchlorid (V-chlorid),

so erhält man 2,8 g = 99% Farbstoff Nr. 35 (subl. ab 280° ohne zu schmelzen).

Die kristalline Form ist hellocker, die Paste hellorange, das Ziehvermögen des Farbstoffes aus rotvioletter Küpe jedoch nur gering.

Kondensationsprodukte von 1-Amino-5-benzoylaminoanthrachinon (XIV)

mit II-chlorid, Nr. 2

Aus 5,45 g (15,9 mMol) XIV in 35 ml o-Dichlorbenzol und 1,76 g (7,9 mMol) II-chlorid werden 6,3 g = 97% Farbstoff Nr. 2 erhalten. Er liefert auf Baumwolle rötliche Gelbnuancen.

Ganz ähnlich werden gewonnen:

Nr. 6: 7,22 g (21,1 mMol) XIV mit
2,33 g (10,5 mMol) I-chlorid geben 8,2 g = 94% Farbstoff

Nr. 8: aus 6,50 g (19 mMol) XIV und
2,10 g (9,5 mMol) IV-chlorid resultieren 7,6 g = 96% Farbstoff

Nr. 11: 6,60 g (19,3 mMol) XIV ergeben mit
2,13 g (9,6 mMol) III-chlorid 7,6 g = 94,7% Farbstoff

Alle hier erwähnten Farbstoffe besitzen recht ähnliche Eigenschaften; diese sind auf Seite 31 zusammengestellt.

Kondensationsprodukt von 1-Amino-4-benzoylaminoanthrachinon (XIII)

mit I-chlorid, Nr. 23

Aus 6,76 g (19,7 mMol) XIII in 45 ml o-Dichlorbenzol und 2,18 g (9,9 mMol) I-chlorid fallen infolge grösserer Löslichkeit der Derivate von XIII nur 6,3 g = 78% eines kristallinen Produktes von dunkel-bordeaux Farbe aus. Die Paste ist rot und färbt aus violetter Küpe ein farbschwaches gelbliches Rot.

Kondensationsprodukt von 1-Amino-4-methoxyanthrachinon (XV)

mit IV-chlorid, Nr. 39

4,98 g (19,7 mMol) XV in 35 ml o-Dichlorbenzol geben mit 2,16 g (9,8 mMol) IV-chlorid, gelöst in 30 ml o-Dichlorbenzol, 5,9 g Farbstoff = 92% d.Th.

Er bildet ziegelrote Kristalle, umgefällt und gechlort eine orange Paste. Aus oranger Küpe färbt Nr. 39 bei mittlerem Ziehvermögen Baumwolle in stumpf-gelb-oranger Nuance.

Analyse: F: ber. 2,90%
gef. 2,81%

Ebenso werden die Farbstoffe Nr. 24 und 34 hergestellt.

Nr. 24: 4,82 g (19 mMol) XV und
2,10 g (9,5 mMol) II-chlorid ergeben 6,0 g = 95% rostbraunen Farbstoff, Paste orange

Nr. 34: 5,57 g (22 mMol) XV kondensiert man mit
2,43 g (11 mMol) I-chlorid und erhält 6,4 g = 89% kristallinen, braunen Farbstoff.

Nr. 34 gibt eine brillant-orange Paste.

Die weiteren Eigenschaften von Nr. 24, 34 und 39 sind auf Seite 32 angegeben.

Kondensationsprodukte von 1-Amino-6,7-dichloranthrachinon (XVI)

mit IV-chlorid, Nr. 40

Aus 5,73 g (19,6 mMol) XVI und 2,16 g (9,8 mMol) IV-chlorid werden insgesamt 75 ml o-Dichlorbenzol 6,8 g = 95% Farbstoff erhalten; Fp.: 342 - 343° C.
Nr. 40 fällt in oliven Kristallen an und liefert eine senfgelbe Paste.

Aus bordeaux-farbiger Küpe färbt es ein grünstichiges Gelb mit gutem Ziehvermögen.

Analyse: Cl: ber. 19,37%
gef. 19,34%

Die weiteren Eigenschaften der reine Nuancen besitzenden Farbstoffe Nr. 26 und 36 kann man aus der Tabelle auf Seite 32 ersehen.

Nr. 26: 5,30 g (18,1 mMol) XVI mit
2,00 g (9 mMol) II-chlorid ergeben 6,3 g = 96% senfgelben Farbstoff.

Nr. 36: aus 5,52 g (18,9 mMol) XVI und
2,09 g (9,5 mMol) I-chlorid gewinnt man 6,1 g = 88% khakifarbenes kristallines Produkt.

Kondensationsprodukte von 4-Amino-1,9-anthrapyrimidin (XVIII)

mit I-chlorid, Nr. 25

7,78 g (31,5 mMol) XVIII werden in 50 ml o-Dichlorbenzol mit 3,38 g (15,3 mMol) I-chlorid in 50 ml o-Dichlorbenzol kondensiert.

Ausbeute: 8,8 g = 90%

Nr. 25 färbt mit bordeaux Küpenfarbe ein rötliches Gelb.

Weitere Farbstoffe aus XVIII:

Nr. 3: 4,86 g (19,8 mMol) XVIII kondensiert mit
2,17 g (9,8 mMol) II-chlorid ergeben 6,0 g = 95% Farbstoff

Nr. 9: aus 5,50 g (22,2 mMol) XVIII und
2,46 g (11 mMol) IV-chlorid resultieren 7,0 g = 98% Produkt

Nr. 12: aus 5,73 g (23,2 mMol) XVIII mit
2,56 g (11,5 mMol) III-chlorid, 6,7 g = 91% Farbstoff.

Die Eigenschaften der Farbstoffe sind auf Seite 32 zusammengestellt.

Kondensationsprodukt von 1-Amino-5-chloranthrachinon (XXIII)

mit II-chlorid, Nr. 30

Aus 5,13 g (19,9 mMol) XXIII und
2,25 g (10,2 mMol) II-chlorid werden durch Kondensation in insgesamt 70 ml o-Dichlorbenzol
5,2 g = 79% dunkelgrüner Farbstoff erhalten.
(Fp.: 338°).
Nr. 30 lässt sich nicht vollständig verküpen und färbt ein grünstichiges Gelb von mässiger Chlorechtheit.

Kondensationsprodukte mit fluorsubstituierten Aminoanthrachinonen

Allgemein stellten wir fest, dass die Kernfluorierung die Löslichkeit von Aminoanthrachinonen wesentlich erhöht, sodass die Versuchsbedingungen für die Farbstoffherstellung etwas geändert werden müssen.

1-Amino-5-(p-fluor)-benzoylaminoanthrachinon und II-chlorid, Nr. 18

6,85 g (19 mMol) 1-Amino-5-(p-fluor)-benzoylaminoanthrachinon (Darstellung Seite 53) kondensiert man wie üblich mit 2,09 g (9,5 mMol) II-chlorid und erhält 6,9 g = 84% orange-braunen Farbstoff.

Nr. 18 besitzt eine bordeaux Küpe und gutes Ziehvermögen. Die Nuance ist gelb-orange, gute Hypochloritechtheit.

2-Fluor-5-aminoanthrachinon und II-chlorid, Nr. 21

Man löst 3,22 g (13,4 mMol) 2-Fluor-5-aminoanthrachinon in 20 ml o-Dichlorbenzol, erhitzt zum Sieden und gibt 1,47 g (6,7 mMol) II-chlorid in 15 ml Lösungsmittel langsam zu. Ist die Reaktion beendet, so kühlt man in Eis und saugt dann den ausfallenden Farbstoff ab, wäscht mit wenig Benzol und Aether und trocknet bei 120° bis zur Gewichtskonstanz.

Ausbeute: 2,7 g = 64%, grüngelbes Produkt.

Nr. 21 färbt aus einer bordeaux Küpe ein grünliches Gelb.

1-Amino-5-(m-fluor)-benzoylaminoanthrachinon und I-chlorid, Nr. 29

5,32 g (14,8 mMol) 1-Amino-5-(m-fluor)-benzoylaminoanthrachinon (Darstellung siehe Seite 54) werden in 35 ml o-Dichlorbenzol siedend gelöst und mit 1,62 g (7,3 mMol) I-chlorid tropfenweise versetzt. Nach dem Erkalten nutscht man den ausgeschiedenen Farbstoff ab, wascht und trocknet wie gewöhnlich.

Ausbeute: 5,2 g = 82% braun-gelber Farbstoff

Nr. 29 färbt aus violetter Küpe ein kräftiges Gelb.

1-Amino-2,6-difluoranthrachinon und II-chlorid, Nr. 38

2,81 g (10,9 mMol) 1-Amino-2,6-difluoranthrachinon in 20 ml o-Dichlorbenzol werden mit 1,20 g (5,4 mMol) II-chlorid in 15 ml Lösungsmittel kondensiert. Trotz längerer Kühlung in Eis fallen nur 1,2 g aus. Das Filtrat wird daher fast vollständig eingedampft und so weitere 1,8 g gewonnen.

Ausbeute: 3,0 g = 83%.

Das erhaltene orange Pulver gibt eine hellgelbe Paste. Die Küpenfarbe ist kirschrot.

Die Affinität zur Faser ist gering (schwache Gelbfärbung).

Analyse: F: ber. 14,25%
gef. 14,04%

β) Mischfarbstoffe

Mischungen von 1-Amino-4-benzoylaminoanthrachinon (XIII) und 1-Amino-5-benzoylaminoanthrachinon (XIV)

mit II-chlorid, Nr. 22

Je 3,64 g (10,6 mMol) XIII und XIV werden zusammen in 50 ml o-Dichlorbenzol siedend gelöst. Man lässt hierauf 2,35 g (10,6 mMol) II-chlorid zufliessen und erhält so 8,8 g = 99% Ausbeute an ziegelrotem, kristallinem Produkt, das eine ziegelrote Paste liefert.

Aus violetter Küpe färbt Nr. 22 ein kräftiges, rotes Orange.

Aehnlich verhält sich Nr. 33:

Je 3,60 g (10,5 mMol) XIII und XIV geben mit
2,32 g (10,5 mMol) I-chlorid 7,8 g karminroten Farbstoff (= 89%).

Weitere Eigenschaften von Nr. 22 und 33 sind aus der Tabelle auf Seite 33 ersichtlich.

Schliesslich sind noch die gelben Mischfarbstoffe zu nennen:

Nr. 27: 2,42 g (7 mMol) XIV,
2,06 g (7 mMol) XVI und
1,54 g (7 mMol) II-chlorid ergeben 5,2 g = 95% braungelbes Produkt. Die Paste ist hellbraun, die Küpenfarbe des Farbstoffes schwarzbraun.

Die Eigenschaften der Mischfarbstoffe sind auf Seite 34 zusammengestellt.

Nr. 37: 1,96 g (8,8 mMol) X werden mit
2,56 g (8,8 mMol) XVI vermischt in 30 ml Lösungsmittel eingetragen und mit 1,93 (8,7 mMol) II-chlorid während insgesamt einer Stunde acyliert. Man erhält 5,4 g = 93% grüngelbes Produkt.

Fp. (Rohprodukt): 305 - 307° C.

Analyse: F: ber. 2,86%
gef. 2,59%

Nr. 37 färbt Baumwolle aus bordeaux Küpe in einer sehr reinen, leicht grünstichigen Gelbnuance.

Nr. 43: 2,52 g (10,2 mMol) XVIII und
2,46 g (10,2 mMol) 5-Amino-2-fluoranthrachinon werden mit 2,25 g (10,2 mMol) II-chlorid in insgesamt 50 ml o-Dichlorbenzol kondensiert.

Ausbeute: 5,8 g = 89%, khakifarbenes Produkt.

Der Farbstoff färbt aus krischroter Küpe ein brillantes, grünstichiges Gelb.

Nr. 44: aus 1,75 g (6 mMol) XVI,
1,55 g (6 mMol) 1-Amino-2,6-difluoranthrachinon und
1,33 g (6 mMol) II-chlorid in 35 ml Lösungsmittel konnten zunächst nur 2,3 g Farbstoff erhalten werden. Aus dem Filtrat scheidet sich bei längerem Stehenlassen weiteres Produkt ab. Braungelbe Farbe.

Ausbeute: 3,1 g = 74%

Nr. 44: zeigt aus kirschroter Küpe auf Baumwolle ein klares Gelb.

2. Ausfärbung und Echtheitsprüfungen

Die Probeausfärbungen wurden nach den üblichen Färbevorschriften der CIBA für Küpenfarbstoffe durchgeführt.

Man unterscheidet drei Hauptfärbeverfahren:

a) für Kaltfärber - T 3

Färbetemperatur: 30^{o}
Laugenkonzentration: mittel (3-6 ml/L, NaOH - 36^{o} Bé)
Salz: viel (10 - 40g/L, NaCl oder Na_2SO_4)

b) für Warmfärber - T 2

Färbetemperatur: 50^{o}
Laugenkonzentration: mittel
Salz: wenig (5 - 30 g/L, NaCl oder Na_2SO_4)

c) für Heissfärber - T 1

Färbetemperatur: 60^{o}
Laugenkonzentration: hoch (8 - 16 ml/L, NaOH - 36^{o} Bé)
Salz: keines

Allgemein gelten folgende gleichbleibende Bedingungen:

Flottenverhältnis: 1:30 bis 1:40
Hydrosulfit-Pulver: 1-3 g/L, je nach Farbstoffkonzentration
Egalisiermittel Albatex PO: 1-2 g/L
Färbezeit: 3/4 bis 1 Stunde

Die bei den Probeausfärbungen entsprechenden Farbstoffe wurden der I.R. Geigy AG zur Bestimmung der Echtheiten eingeschickt.

Es folgt eine Zusammenstellung der Resultate.

Kondensationsprodukt von: (Handelsname)	Nr.	Ziehvermögen	Nuance	Färbeverfahren	Stärke in %	Waschechtheit c		Sodakochechtheit a		Sodakochechtheit b		Hypochloritechtheit 2g/L Chlor	Alkaliechtheit Soda 1:10	Säureechtheit Weinsäure 1:10	Bügelechtheit		Reibechtheit	Lichtechtheit	Charakteristik
						ändern	bluten BW	ändern	bluten BW	ändern	bluten BW				sofort	nach 2 h			
Tinongelb 5GK-F	--	---	grünstichiges Gelb	T 3	8	4-5	4-5	3-4	3-4	4	3	4-5	3	4-5	3-4	5	4-5	5-6	
1-Aminoanthrachinon 5-Fluorisophthalsäure	1	merklich besser als 5GK-F	grüner, reiner als 5-GK-F	T 3	4,5	5	5	4-5	5	5	5	5	2-3	5	3-4	5	3-4	6-7	grünere, reinere Nuance und deutlich bessere Sodaechtheit, sehr gute Chlorechtheit und vorzügliche Waschechtheit c, wesentlich bessere Lichtechtheit
1-Aminoanthrachinon Fluorterephthalsäure	5	etwas besser	grüner, reiner	T 3	5	4-5	3-4	4	3	4	2-3	5	3	4-5	3-4	5	4-5	5-6	grünere, reinere Nuance, sonst dem Vergleichsprodukt gleichwertig
1-Aminoanthrachinon 4-Fluorisophthalsäure	10	ähnlich wie 5GK-F	etwas grüner	T 3	5	5	5	4-5	5	4-5	5	5	2	5	3-4	5	3-4	6	grünere, etwas reinere Nuance, sehr gute Gesamtechtheit
Tinongelb 5GK-F	--	---	---	T 3	7	4-5	5	4-5	5	4	3-4	4-5	4	4	4G	4G	4-5	5-6	
1-Amino-5-chloranthrachinon 5-Fluorisophthalsäure	30	nicht vollständig verküpbar	merklich trüber	T 1	6	4	5	4	5	3-4T	3-4	3-4GF	4	5	4G	4G	3	5	Heissfärber mit deutlich trüberer Nuance und schlechterer Reibechtheit als Vergleichsprodukt
1-Aminoanthrachinon 2,5-Difluorterephthalsäure	35	ähnlich wie 5GK-F	etwas grüner, etwas schwächer	T 3	10	4-5	5	4-5	5	4-5	4-5	4	3 T	4-5	5	5	3	6	ausgesprochener Kaltfärber, zieht sehr schlecht und hat ungenügende Reibechtheit

Kondensationsprodukt von: (Handelsname)	Nr.	Ziehvermögen	Nuance	Färbeverfahren	Stärke in %	Waschechtheit c		Sodakochechtheit a		Sodakochechtheit b		Hypochloritechtheit 2g/L Chlor	Alkaliechtheit Soda 1:10	Säureechtheit Weinsäure 1:10	Bügelechtheit		Reibechtheit	Lichtechtheit	Charakteristik
						ändern	bluten BW	ändern	bluten BW	ändern	bluten BW				sofort	nach 2 h			
Tinongelb 2GR	--	---	grünstichiges Gelb	T 2 (T 1)	2,2	4H	4-5	4H	4	4H	4	4R	3-4RT	3HG	2G	3 G	5	5-6	
1-Amino-6,7-dichlor-anthrachinon 5-Fluorisophthalsäure	26	ähnlich wie 2GR	merklich grüner und reiner	T 2 (T 3)	2,2	4G	5	4R	4-5	4H	2-3	4-5	4R	5	3-4G	4G	4-5	4-5	Warmfärber, sehr reines, schwach grünstichiges Gelb, mit Ausnahme der Sodakochechtheit b dem Vergleichsprodukt überlegene Nassechtheiten, dagegen schwächere Lichtechtheit
Tinongelb 5GK-F	--	---	grünstichiges gelb	T 3	8	4-5	5	4	4-5	4	3-4	5	3-4HT	3-4HT	4G	4G	4-5	5-6	
1-Amino-6,7-dichlor-anthrachinon Fluorterephthalsäure	36	wenig besser wie 5GK-F	wenig röter	T 3 (T 2 und T 1 + Salz)	2	3-4G	5	3-4TR	4-5	3-4H	4	4-5	3-4RT	4	4H	5	4-5	5-6	im Aendern der Nuancen etwas unterlegen, sonst bei wesentlich günstigerer Stärke mindestens gleichwertig
1-Aminoanthrachinon 1-Amino-6,7-dichlor-anthrachinon 5-Fluorisophthalsäure	37	wie 5GK-F	wenig röter	T 3 (T 2)	2,5	3-4G	5	3-4TR	4-5	4	3-4	5	3-4RT	4	4GH	4G	4-5	5-6	verhält sich ähnlich wie Nr. 36
1-Amino-6,7-dichlor-anthrachinon 2-Fluorisophthalsäure	40	etwas besser wie 5GK-F	etwas röter, merklich trüber	T 3 (T 2)	6	3-4G	5	3-4TR	4-5	3RT	4	3-4H	2-3HT	3-4HT	3G	3-4G	4-5	5	allgemein den Vergleichsprodukten unterlegen
Tinongelb GK-F	--	---	grünstichig gelb	T 3	3,6	4G	5	4-5	4-5	4R	4	4G	4G	4-5	4G	5	4-5	6	
5-Amino-2-fluor-anthrachinon 5-Fluorisophthalsäure	21	etwas schlechter wie GK-F	wesentlich trüber wie GK-F	T 3 (T 2)	4	4G	5	4-5	4-5	4-5	3	4G	4G	4R	4G	4-5	4-5	6-7	gute Gesamtechtheiten, aber trübe Nuance, leicht überlegene Lichtechtheit

Kondensationsprodukt von: (Handelsname)	Nr.	Ziehvermögen	Nuance	Färbeverfahren	Stärke in %	Waschechtheit c		Sodakochechtheit a		Sodakochechtheit b		Hypochloritechtheit 2g/L Chlor	Alkaliechtheit Soda 1:10	Säureechtheit Weinsäure 1:10	Bügelechtheit		Reibechtheit	Lichtechtheit	Charakteristik
						ändern	bluten BW	ändern	bluten BW	ändern	bluten BW				sofort	nach 2 h			
Tinongelb 5GK-F	--	---	grünstichiges Gelb	T 3	8	4	5	4-5	4-5	4	3-4	4-5	3-4T	3-4HR	4G	4G	5	5-6	
1-Amino-2,6-difluoranthrachinon 1-Amino-6,7-dichloranthrachinon 5-Fluorisophthalsäure	44	wenig besser wie 5GK-F	merklich röter	T 3 (T 2)	5	4	5	3R	3-4	3-4RH	3	4	3-4RT	3-4R	4G	5	5	5	ist dem Tinongelb 5GK-F allgemein etwas unterlegen
4-Amino-1,9-anthrapyrimidin 5-Amino-2-fluoranthrachinon 5-Fluorisophthalsäure	43	ähnlich wie 5GK-F	wenig grüner	T 3 (T 2)	8	4	4	2-3R	2-3	3RH	2	2-3R	2-3RT	4	4G	5	3-4	4-5	ungenügende Nassechtheiten
1,5-Diaminoanthrachinon o-Fluorbenzoesäure	42	etwas schlechter wie 5GK-F	etwas röter, wesentlich trüber	T 3	10	4	5	4	4-5	3-4RH	3-4	3R	4	4	4-5	5	4-5	6-7	dem Vergleichsprodukt in der Chlorechtheit deutlich unterlegen, besitzt die Verbindung eine sehr gute Lichtechtheit
Tinongelb 2GW	--	---	grünstichiges Gelb	T 2 (T 3)	4	4-5	5	4	4-5	4	3-4	4	4	4	3G	4-5	5	5	
Tinongelb GK-F	-- --	--- ---	grünstichiges Gelb	T 3	4	5	5	4-5	4-5	3-4RH	4	4-5	4-5	4-5	4G	5	5	6	
1-Amino-5-(p-fluor)-benzoylamino-anthrachinon 5-Fluorisophthalsäure	18	ähnlich wie GK-F, schlechter als 2GW	wenig grüner, etwas trüber als GK-F und 2GW	T 2 (T 1 +Salz, T 3)	1	4-5	5	3-4R	4	3-4R	3	4-5	3RT	4	3-4G	5	5	4-5	in der Sodakochechtheit a sowie in der Alkaliechtheit beiden Handelsprodukten, zudem in der Lichtechtheit auch dem GK-F deutlich unterlegen

Kondensationsprodukt von: (Handelsname)	Nr.	Ziehvermögen	Nuance	Färbeverfahren	Stärke in %	Waschechtheit c		Sodakochechtheit a		Sodakochechtheit b		Hypochloritechtheit 2g/L Chlor	Alkaliechtheit Soda 1:10	Säureechtheit Weinsäure 1:10	Bügelechtheit		Reibechtheit	Lichtechtheit	Charakteristik
						ändern	bluten BW	ändern	bluten BW	ändern	bluten BW				sofort	nach 2 h			
Tinongelb 2GW	---	---	rötliches Gelb	T 2	4	5	5	5	5	4-5	4	3-4	3-4	4-5	3-4	5	5	6	
Tinongelb 2GL-F	--	wenig besser	etwas röter	T 2	2,5	5	5	4	5	4	3	4	4	4-5	3-4	5	4-5	6-7	
1-Amino-5-benzoyl-aminoanthrachinon 5-Fluorisophthalsäure	2	etwas schlechter	merklich grüner, wenig reiner	T 2	0,66	5	5	4	5	3-4	4	4	2-3	4	3-4	5	5	5-6	nur wenig temperatur- und laugeempfindlicher Warmfärber mit günstiger Stärke, nur in der Alkaliechtheit den Vergleichsprodukten unterlegen, dagegen gute Sodakochechtheit
1-Amino-5-benzoyl-aminoanthrachinon Fluorterephthalsäure	6	etwas schlechter	merklich grüner, wenig reinger	T 2	1,0	5	5	4	5	3-4	3	4	2-3	4-5	3-4	5	5	6	ähnlich wie Nr. 2, aber in der Sodakochechtheit b stärkere Nuancenänderung, etwas bessere Lichtechtheit
1-Amino-5-benzoyl-aminoanthrachinon 2-Fluorisophthalsäure	8	schlechter	etwas grüner und reiner	T 2	2,4	5	5	3-4	5	3	3-4	4	2	4-5	3-4	5	5	5-6	in den Sodakochechtheiten schwächer, sonst ähnlich wie Nr. 6
1-Amino-5-benzoyl-aminoanthrachinon 4-Fluorisophthalsäure	11	merklich schlechter	merklich grüner, wenig reiner	T 2	1,2	5	5	3-4	5	3	3	4	2-3	5	3-4	5	5	5-6	in den Sodakochechtheiten schwächer, sonst ähnlich wie Nr. 6

Kondensationsprodukt von (Handelsname)	Nr.	Ziehvermögen	Nuance	Färbeverfahren	Stärke in %	Waschechtheit c		Sodakochechtheit a		Sodakochechtheit b		Hypochloritechtheit 2g/L Chlor	Alkaliechtheit Soda 1:10	Säureechtheit Weinsäure 1:10	Bügelechtheit		Reibechtheit	Lichtechtheit	Charakteristik
						ändern	bluten BW	ändern	bluten BW	ändern	bluten BW				sofort	nach 2 h			
Tinongelb 2GW	--	---	rötliches Gelb	T 2 (T 3)	3,6	5	5	4R	5	4HR	3-4	4G	4GT	3-4R	4G	4-5	4-5	6-7	
1-Amino-6,7-dichlor-anthrachinon 1-Amino-5-benzoyl-aminoanthrachinon 5-Fluorisophthalsäure	27	merklich besser als 2GW	wesentlich grüner und eine Spur reiner	T 2 (T 3 und T 1 +Salz)	0,8	4-5	5	4R	5	4H	3	5	4R	4R	3G	3-4G	5	6	gutes Ziehvermögen und günstige Stärke, mit Ausnahme der Sodakochechtheit b durchwegs gute Nassechtheiten, ausgezeichnete Chlorechtheit, in der Lichtechtheit etwas schwächer
Tinongelb 2GL-F	--	---	rotstichiges Gelb	T 2 (T 1)	1,6	5	5	4-5	5	4	3	4-5	4	3-4R	3G	4 G	5	6-7	
1,5-Diamino-anthrachinon p-Fluorbenzoesäure	19	viel schlechter als 2GL-F	wenig grüner, etwas reiner	T 3	2,8	4-5	5	4	5	3-4RH	4	4	4	4	3-4G	4G	4-5	6	Kaltfärber mit reiner Nuance und guten Nassechtheiten, im Ziehvermögen aber dem Vergleichsprodukt stark unterlegen
1-Amino-5(m-fluor)-benzoylamino-anthrachinon Fluorterephthalsäure	29	wesentlich schlechter als 2GL-F	wesentlich grüner	T 2 (T 3 und T 1 +Salz)	0,8	4-5	4-5	3-4R	4	4-5	3	4	3RT	3-4R	3-4G	4-5G	5	6	Warmfärber mit schlechtem Ziehvermögen und geringer Sodakochechtheit
Tinongoldgelb GK	--	---	goldgelb	T 3	2,24	4H	4	4H	3-4	3H	1-2	4-5	4R	4R	4	5	4	6	
1,5-Diamino-anthrachinon m-Fluorbenzoesäure	20	ähnlich wie GK	wesentlich grüner	T 3	1,6	4-5	5	5	4	4-5	2-3	5	4-5	4-5	4	5	4	7	Kaltfärber mit interessanter Nuance, ist dem Vergleichsprodukt besonders in der Waschechtheit c sowie in beiden Sodakochechtheiten deutlich überlegen, wesentlich bessere Lichtechtheit

Kondensationsprodukt von: (Handelsname)	Nr.	Ziehvermögen	Nuance	Färbeverfahren	Stärke in %	Waschechtheit c		Sodakochechtheit a		Sodakochechtheit b		Hypochloritechtheit 2g/L Chlor	Alkaliechtheit Soda 1:10	Säureechtheit Weinsäure 1:10	Bügelechtheit		Reibechtheit	Lichtechtheit	Charakteristik
						ändern	bluten BW	ändern	bluten BW	ändern	bluten BW				sofort	nach 2 h			
Tinongoldorange 2R-F	--	---	goldorange	T 1 (T 2)	2	4-5	5	4-5	5	4HR	2-3	4H	3-4G	3-4R	3G	5	4-5	6	
1-Amino-4- 1-Amino-5- und benzoylaminoanthrachinon 5-Fluorisophthalsäure	22	wesentlich schlechter als 2R-F	merklich gelber als 2R-F	T 2 (T 1 +Salz)	2,24	5	5	3T	4-5	3-4BT	3	4-5	4T	4-5	4-5	5	4-5	6-7	rotstichiges Orange, ist in der Sodakochechtheit a, in Bezug auf Nuancenänderung, ungenügend; in der Lichtechtheit etwas besser wie 2R-F
Tinongoldorange 2R-F	--	---	---	T 1 (T 2)	1,8	4	5	4	5	3-4H	2-3	4	3-4HT	3-4R	3G	5	5	6	
1-Amino-4- 1-Amino-5- und benzoylaminoanthrachinon Fluorterephthalsäure	33	wenig schlechter als 2R-F	wesentlich gelber als 2R-F	T 2 (T 3 und T 1 +Salz)	2	4	5	3T	5	3-4T	4	4	3-4HT	4-5	4	5	5	6-7	blutet in der Sodakochechtheit b wesentlich weniger stark als das Vergleichsprodukt, wird dagegen in der Sodakochechtheit a wesentlich trüber, bessere Lichtechtheit
Tinongoldorange GN-F	--	---	goldorange	T 1 (T 2)	1,6	4-5	5	4-5	5	4G	4	4-5	3-4G	4-5	4G	5	4-5	5-6	
4-Amino-1-methoxyanthrachinon 5-Fluorisophthalsäure	24	etwas schlechter als GN-F	etwas röter und wenig reiner als GN-F	T 2 (T 1 +Salz)	2,8	4-5	5	4-5	4-5	4-5	3-4	4F	3GT	4-5	3G	5	5	7	reines, gelbstichiges Orange von grosser Brillanz; besitzt gute Gesamtechtheiten und besonders eine ausgezeichnete Lichtechtheit

Kondensationsprodukt von: (Handelsname)	Nr.	Ziehvermögen	Nuance	Färbeverfahren	Stärke in %	Waschechtheit c		Sodakochechtheit a		Sodakochechtheit b		Hypochloritechtheit 2g/L Chlor	Alkaliechtheit Soda 1:10	Säureechtheit Weinsäure 1:10	Bügelechtheit		Reibechtheit	Lichtechtheit	Charakteristik
						ändern	bluten BW	ändern	bluten BW	ändern	bluten BW				sofort	nach 2 h			
Tinongoldorange 3G-F	--	---	gold-orange	T 2 (T 3)	1,6	4-5	5	4-5	4-5	4	4	4-5	4	3RH	3-4G	5	4-5	6	
4-Amino-1-methoxy-anthrachinon Fluorterephthalsäure	34	merklich besser wie 3G-F	etwas röter wie 3G-F	T 3	2,8	4-5	5	4	5	4	3-4	4-5	2T	3-4RH	4	5	4-5	7	Kaltfärber mit reiner Orangenuance, in der Alkaliechtheit dem 3G-F unterlegen, besitzt Nr. 34 eine wesentlich bessere Lichtechtheit
4-Amino-1-methoxy-anthrachinon 2-Fluorisophthalsäure	39	etwas schlechter als 3G-F	etwas röter wie 3G-F	T 3	5	4-5	5	4	5	3-4H	3-4	4	2T	3-4RH	4	5	4-5	6-7	ähnliche Nassechtheiten, aber geringeres Ziehvermögen als Vergleichsprodukt
Tinonrot G	--	---	orange-rot	T 2 (T 3)	2	4-5	4	4HG	5	4HG	3-4	2-3G	4B	3G	2-3G	5	4	5-6	
1-Amino-4-benzoyl-aminoanthrachinon Fluorterephthalsäure	23	merklich schlechter als G	wesentlich gelber, wenig trüber	T 3 (T 2)	4	4R	5	3B	5	2-3B	3	3-4F	3-4B	4B	3G	3G	4	6-7	in Bezug auf Nuancenänderung in der Sodakochechtheit a und b unterlegen, besitzt aber bessere Chlor- und Säureechtheit und klar überlegene Lichtechtheit
Tinonviolett 2BW	--	---	violett	T 1 (T 2)	3	4	5	2-3R	4-5	2R	2-3	4-5	4	3B	3R	4 R	4-5	5-6	
Tinonviolett 6B-F	--	---	violett	T 1	1,8	5	5	3-4R	5	2-3R	2-3	3-4R	3R	2R	3B	4B	4	5-6	
Diaminoanthrarufin m-Fluorbenzoesäure	41	schlechter wie 2BW und 6B-F	etwas blauer wie 2BW, merklich blauer und etwas trüber wie 6B-F	T 3	2,5	3-4R	5	4	5	3-4B	3-4	4	5	4	4-5	5	4-5	7	Kaltfärber mit stark rotchichiger Blaunuance, ist beiden Vergleichsprodukten in den Nassechtheiten klar überlegen und hat auch eine ausgezeichnete Lichtechtheit, beim Seifen allerdings starke Blaunuance

3. Faserschädigungsprüfung

Der Farbstoff Nr. 1 - 5013 wurde wegen seiner ausgezeichneten Echtheiten in Hinblick auf eine ev. industrielle Verwertung einer Faserschädigungsprüfung unterzogen.

Die umstehenden Resultate können folgendermassen zusammengefasst werden: die beiden Muster 2 und 3 erleiden denselben Festigkeitsabfall von ca. 40%, bezogen auf die Werte des unbelichteten Garnes. Der Abfall bei Muster 4 beträgt dagegen nur 30%, während das ungefärbte Material ca. 10% an Festigkeit verliert.

Demnach verhält sich Nr. 1 - 5013 nicht besser als Tinongelb 5 GK und ist ebenfalls als Faserschädiger zu bezeichnen.

	1) gebleicht, mit blinder Küpe behandelt		2) gefärbt mit Paste 5013		3) gefärbt mit Tinongelb 5 GK-F f. Plv.		4) gefärbt mit Indanthrengelb 6 GK	
	Mittl. Festigkeit g	Bruchdehnung %	Mittl. Festigkeit g	Bruchdehnung %	Mittl. Festigkeit g	Bruchdehnung %	Mittl. Festigkeit g	Bruchdehnung %
I. Garn-Nummer engl. eff.	31,8/2-fach		31,0/2-fach		31,8/2-fach		30,0/2-fach	
II. Prüfung im Originalzustand								
lufttrocken	760	9,1	700	9,3	735	9,2	860	9,1
nass	725	11,6	715	12,4	680	12,4	800	12,1
rel. Nassfestigkeit in %	95		102		93		93	
III. Prüfung nach Belichtung								
entsprechend Stufe 6 des Blaumassstabes								
lufttrocken	680	6,4	420	4,7	435	5,0	610	5,9
nass	550	9,4	300	7,0	305	7,1	465	9,3
rel. Nassfestigkeit in %	81		71		70		76	
IV. Festigkeitsabfall durch die Belichtung in % des unbelichteten Materiales								
lufttrocken	-11%		-40%		-41%		-29%	
nass	-24%		-58%		-55%		-42%	

4. Diskusion der Prüfungsbefunde und der pK-Wert-Titrationen

Bei den untersuchten Farbstoffen handelt es sich im wesentlichem um drei Nuancen, nämlich:

grünlich-gelb, rötlich-gelb und orange.

Die Verbindungen sind gut verküpbar und besitzen mit wenigen Ausnahmen auch ein zufriedenstellendes Ziehvermögen.

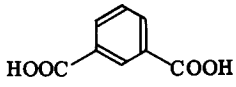
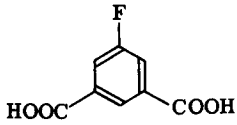
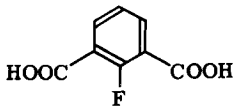
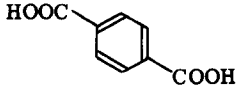
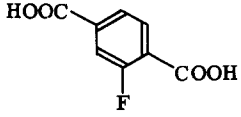
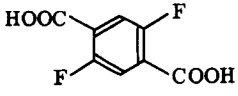
Die grünlich-gelben Farbstoffe sind Kaltfärber und zeichnen sich durch gute Gesamtechtheiten aus, wobei besonders die Lichtechtheiten (mit Ausnahme der Verbindungen von chlorierten Aminoanthrachinonen) durchwegs um 1/2 bis eine Stufe besser sind, wie bei den Vergleichsprodukten.

Die Farbstoffe mit rötlich-gelber Nuance sind Warmfärber von auffallender Stärke. In den Nassechtheiten sind auch sie den Vergleichsprodukten gleichwertig, dagegen konnten in den Lichtechtheiten keine wesentlichen Unterschiede festgestellt werden.

Die orangen Acylaminoanthrachinone sind ebenfalls Warmfärber, können aber auch kalt oder heiss (unter Zusatz von Salz) gefärbt werden. Bemerkenswert ist ihre Brillanz. Die Gesamtechtheiten sind gut, wobei auch hier der Einfluss des Fluorsubstituenten auf die Lichtechtheiten besonders auffällt.

In Uebereinstimmung mit den Resultaten der Farbstoffprüfung, wonach der günstige Einfluss des Fluorsubstituenten in der m-Position am stärksten ist, in der p-Stellung etwas abgeschwächt wird, während er in der o-Stellung kaum mehr erkennbar ist, steht der Befund der pK-Wert-Titrationen.

Tabelle der pK-Werte*)

Verbindung	$pK_{1,2}$	1. Stufe	2. Stufe
	6,45	5,79	7,05
	6,15	5,41	6,80
	5,85	5,17	6,52
	6,32	5,63	6,98
	5,86	5,10	6,61
	5,34	4,55	6,12

*) Siehe S. 42 - (37).

Die pK-Wert-Titrationen ergaben also die erwartete Erhöhung der Acidität. Die Erniedrigung des pK-Wertes betrug im Vergleich zu den unfluorierten Derivaten bei

5-Fluorisophthalsäure	0,30	pH-Einheiten,
Fluorterephthalsäure	0,46	
2-Fluorisophthalsäure	0,60	und
2,5-Difluorterephthalsäure	0,98	pH-Einheiten.

Errechnet man aus den gefundenen Zahlen den Einfluss der einzelnen Stellungen, so ergibt sich folgendes:

Eintritt des Fluoratoms in m-Stellung zu einer Carboxylgruppe bringt eine pK-Erniedrigung von 0,15

in p-Stellung von 0,19 und

in o-Stellung von 0,30 .

Diese Werte geben recht gut die Tatsache wieder, dass der p-Substituent in seinem Einfluss auf die Farbstoffeigenschaften dem m- wesentlich näher als dem o-Substituenten steht.

III. Zusammenfassung

Es wurden kernfluorierte Acylaminoanthrachinone hergestellt und der Einfluss von Fluorsubstituenten auf die färberischen Eigenschaften untersucht.

Dabei wurde festgestellt, dass sich der Eintritt von Fluor, besonders in die m-Stellung der Dicarbonsäurekomponente (5-Fluorisophthalsäure, Fluorterephthalsäure), bemerkenswert positiv auf die Licht- und auch Gesamtechtheiten auswirkt.

Das Produkt aus 1-Aminoanthrachinon und 5-Fluorisophthalsäure (Nr. 1) zeichnete sich durch sehr hohe Nassechtheiten und eine ausgezeichnete Lichtechtheit von 6-7 aus. Es ist dem unfluorierten Vergleichsprodukt Tinongelb 5GK in nahezu allen Prüfungsbefunden deutlich überlegen. Wie das Tinongelb 5GK ist das Produkt ein Faserschädiger. Unter den orangen Farbstoffen besitzen Nr. 22 und 33, Produkte von 5-Fluoriso-, bezw. Fluorterephthalsäure mit 1-Amino-4- und 1-Amino-5-benzoylaminoanthrachinon, Lichtechtheiten von 6-7. Die Stärke der Farbstoffe und wichtige Nassechtheiten sind dem vergleichbaren Handelsprodukt, Tinongoldorange 2R, ebenfalls überlegen.

Die entsprechenden Kondensationsprodukte mit 1-Methoxy-4-aminoanthrachinon übertreffen mit Lichtechtheit 7 die Vergleichsprodukte um mehr als eine Stufe. Zudem haben sie brillante und reine Nuancen.

Bemerkenswert sind die Resultate der Farbstoffe Nr. 20 und 41. Der Einfluss des m-ständigen Fluorsubstituenten zeigt sich besonders deutlich bei der Kondensation von m-Fluorbenzoesäure mit Diaminoanthrachinonen. In beiden Fällen (Nr. 20 - 1,5-Diaminoanthrachinon, Nr. 41 -Diaminoanthrarufin) sind die fluorierten Farbstoffe den Handelsprodukten in den Nassechtheiten und den Lichtechtheiten deutlich überlegen.

Tritt ein Fluoratom in o-Stellung zu Carboxylgruppen ein, so wurde keine Verbesserung der Eigenschaften festgestellt.

Auch die Verwendung von Monofluoraminoanthrachinon hatte keinen wesentlichen Einfluss.

Mehrfache Fluorsubstitution brachte weder in der Aminoanthrachinon- noch in der Carbonsäurekomponenten günstigere Resultate.

Die hier feststellbare grössere Löslichkeit bewirkt eine geringere Affinität zur Faser.

Lebenslauf

Ich wurde am 9.9.1934 in Wien geboren.

Nach Absolvierung der Volksschule (1940-1945) und des humanistischen Gymnasiums (1946 - 1952), legte ich im Sommer 1952 die Maturitätsprüfung ab.

Das Chemiestudium begann ich an der TH Wien im Herbst 1952, übersiedelte 1953 an die Universität Wien und wurde schliesslich im Herbst 1954 bei meiner Immatrikulation an der Eidgenössischen Technischen Hochschule in das 3. Semester eingestuft, wobei ich die Aufnahmeprüfung in Form des 1. Vordiploms im Frühjahr 1955 ablegte. Im Herbst 1957 erwarb ich das Diplom eines Ing.-Chem. und begann im Januar 1958 unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. H. Hopff die vorliegende Arbeit, welche ich im Frühjahr 1960 abschloss.