

Über fluorsubstituierte Farbstoffe

Von H. HOPFF

Technisch-Chemisches Laboratorium, Eidgenössische Technische Hochschule, Zürich

In den letzten Jahren haben fluorsubstituierte organische Verbindungen steigendes Interesse gefunden. Insbesondere sind auf dem Gebiet der fluorsubstituierten Kunststoffe durch die Arbeiten von *Du Pont* große praktische Erfolge erzielt worden. Es sei in diesem Zusammenhang nur an das Tetrafluoräthylen (*Teflon*) und das neue Elastomer «*Viton*» aus Vinylidenfluorid und Perfluorpropylen erinnert.

Auf dem Gebiet der fluoraromatischen Verbindungen liegen bis jetzt bedeutend weniger Veröffentlichungen vor. Das Hauptinteresse hat sich auf seitenkettenfluorierte Farbstoffe konzentriert, welche die Polyfluoralkylgruppe (meist CF_3 -) enthalten. Dabei wurde eine wesentliche Verbesserung der Lichtechtheit und der Brillanz beobachtet, die bei einigen Farbstoffen praktisch ausgenützt wird. So sind Trifluormethylgruppen enthaltende Echtbasen für Naphthol-AS-Farbstoffe und einige trifluormethylierte Küpenfarbstoffe der Anthrachinonreihe seit einiger Zeit im Handel.

Analog kernfluorierte Verbindungen wurden zwar schon in größerer Anzahl dargestellt, doch ist über eine systematische Untersuchung bisher nichts bekanntgeworden. Kernfluorierte basische Farbstoffe der Malachitgrün- und Methylenblau-Reihe wurden von *Du Pont* bearbeitet, und auch eine Reihe von Thioindigoderivaten wurde patentiert. Fluorierte Anthrachinonküpenfarbstoffe, die in größerer Anzahl hauptsächlich von der CIBA geschützt wurden, sind in den letzten zehn Jahren mehrfach beschrieben worden.

Wir untersuchten hauptsächlich einfache Azofarbstoffe und einige Acylaminoanthrachinone und erhielten folgende Ergebnisse.

A. Fluorierte Azofarbstoffe

Auf diesem Gebiet liegen bereits Untersuchungen von *Du Pont* über fluorierte Naphthol-AS-Farbstoffe und der *Eastman Kodak Co.* über fluorierte Acetatseidefarbstoffe vor.

Von uns wurde besonders das Gebiet der Fluorpyrazolone studiert. Die zur Kondensation mit Acetessigester und Oxalessigester notwendigen Fluorphenylhydrazine konnten aus den Fluoranilinen über die Diazoniumsalze durch Reduktion mit Zinn(II)chlorid erhalten werden.

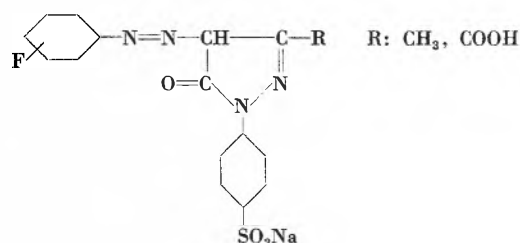
Bei den Farbstoffen der Reihe *1-Phenyl-3-methyl-4-phenylazo-pyrazolon-(5)* hängt der Einfluß des Fluors von seiner Stellung im Molekül ab. Befindet es sich in der Diazoniumkomponente, so ist im Vergleich zum unsubstituierten Farbstoff praktisch keine Änderung der

Nuance zu ersehen. Befindet sich das Fluoratom hingegen in *p*- oder *m*-Stellung des Pyrazolonkerns, so ist beim *p*-Isomeren ein stärker als beim *m*-Derivat in Erscheinung tretender bathochromer Effekt zu erkennen, wie dies allgemein bei Einführung eines Halogens in eine ungehinderte Stellung des Phenylkerns zu beobachten ist. Ein Fluoratom in *o*-Stellung wirkt sich aber in einem recht starken, hypsochromen Effekt aus, der so erklärt werden kann, daß die zwischen dem Phenylkern und dem Pyrazolonkern herrschende Konjugation wegen des sterisch hindernden Fluoratoms gestört ist. Das bei koplanarer Lage der beiden Systeme vorhandene π -Orbital kann also wegen der Verdrehung der beiden Ebenen gegeneinander weniger in Erscheinung treten, was eine höhere Anregungsenergie erfordert und einen hypsochromen Effekt zur Folge hat.

Bezüglich der Echtheiten ist zu bemerken, daß Fluor in der Diazokomponente praktisch keine Änderung des koloristischen Verhaltens zeigt, ein deutlicher Einfluß jedoch durchwegs vorhanden ist, wenn der Substituent in der Kupplungskomponente steht. In Druckversuchen bei *Pigmenten* zeigen die *p*-fluorierten Derivate die höchste Lichtechtheit auf und können diesbezüglich mit handelsüblichen Produkten konkurrieren. Diese Azopigmente sind auch als Dispersionsfarbstoffe für Acetatseide und Nylon brauchbar, wobei das Ziehvermögen speziell bei Verwendung von 1-(*m*-Fluorphenyl)-3-methyl-pyrazolon-(5) erhöht ist.

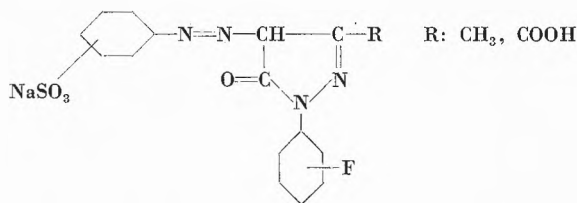
Die Sulfogruppen enthaltenden Pyrazolonfarbstoffe stellen *saure Wollfarbstoffe* dar. Wird dabei als Diazoniumverbindung ein *o*-Aminophenol verwendet, so ist die Bildung von Chromkomplexen möglich, wie das Beispiel der *Neolan*- und *Palatinecht*-Farbstoffe zeigt.

An sauren Wollfarbstoffen stellten wir folgende Kombinationen dar:



Weder in der Nuance noch im koloristischen Verhalten sind bei diesen Farbstoffen größere Unterschiede gegenüber den nichtsubstituierten Derivaten festzustellen.

Analoge Verbindungen mit Fluor in der Kupplungskomponente wurden ebenfalls untersucht:



In einigen Fällen traten hier größere Unterschiede zum unsubstituierten Farbstoff auf. Ein *o*-ständiges Fluoratom hat auf das Egalisierungsvermögen und die Lichtechtheit einen günstigen Einfluß, was wir auf die sterischen Verhältnisse zurückführen. Die Sodakochechtheit ist bei den meisten Verbindungen jedoch etwas verschlechtert. Die Farbe verschiebt sich auch hier beim Übergang vom *para*- über das *meta*- zum *ortho*-Derivat hypsochrom. Während das *p*-fluorierte Produkt ein schwach rotstichiges Gelb ergibt, färbt die *m*-Verbindung ein reines und die *o*-Verbindung ein mäßig grünstichiges Gelb.

Gleiche Verhältnisse fanden wir auch in der Reihe der nachchromierbaren Wollfarbstoffe, von welchen wir die aus 1-Amino-2-naphthol-4-sulfosäure und 1-Fluorphenyl-3-methyl-pyrazolon-(5) abgeleiteten Farbstoffe untersuchten.

Bei den fluorierten Acetessigarylid-Pigmenten untersuchten wir die Kupplungsprodukte mit einigen Acetessigfluoraniliden, -fluortoluididen und -fluorxylylididen. Als Basen kamen dabei in 4-Stellung chlor-, fluor- und methoxysubstituierte 2-Nitraniline zur Verwendung. In allen Fällen war in den Lösungsmittlechtheiten ein Abfall gegenüber den unsubstituierten Verbindungen zu erkennen. Über die Lichtechtheiten können noch keine Angaben gemacht werden.

Bei den fluorierten Naphthol-AS-Farbstoffen verwendeten wir als Diazokomponente *Echtrot-TR-Base* (5-Chlor-*o*-toluidin) und *Echtrot-ITR-Base* (N',N'-Diäthyl-4-methoxy-metanilamid), die wir auf der Faser mit folgenden Naphtholen kuppelten:

- 2-Oxy-3-naphthoesäure-anilid
- p*-fluoranilid
- m*-fluoranilid
- o*-fluoranilid
- 2-methyl-4-fluoranilid
- 3-methyl-4-fluoranilid
- 4-methyl-3-fluoranilid
- 6-methyl-3-fluoranilid
- 2,5-dimethyl-4-fluoranilid

Dabei zeigte sich wieder der schon früher erwähnte Effekt, daß ein *o*-ständiges Fluor einen hypsochromen, ein

p-ständiges einen bathochromen Effekt verursacht. Bei der Methylgruppe ist diese Erscheinung umgekehrt, wie die gegenüber den *p*-methylierten Farbstoffen stark bläustichigeren *o*-Isomere zeigten.

Die koloristische Prüfung zeigt, daß durch die Einführung des Fluors die Reibechtheit und Chlorechtheit sowie die Sodakochechtheit verschlechtert werden. In der Lichtechtheit bringt das *p*-ständige Fluor eine deutliche Verbesserung, in *m*- und *o*-Stellung hingegen eine Verschlechterung.

Auf dem Gebiet der substantiven Baumwollfarbstoffe untersuchten wir den Einfluß des Fluors an 2,2'- und 3,3'-Difluorbenzidin, welches wir mit Chicagosäure SS kuppelten. Über die Echtheiten liegen noch keine Ergebnisse vor, doch zeigten Derivate des 2,2'-Difluorbenzidins eine recht beachtliche Substantivität.

B. Fluorierte Küpenfarbstoffe

Auf diesem Gebiet untersuchten wir *Acylaminoanthrachinone* aus fluorierten Mono- und Dicarbonsäuren.

Der Farbstoff aus 1,5-Diaminoanthrachinon und 2 Mol *p*-Fluorbenzoesäure weist gegenüber dem nichtfluorierten Derivat eine nur geringe Verbesserung der Lichtechtheit auf. Dagegen zeigen die *Acylaminoanthrachinone* aus den fluorierten Iso- und Terephthalsäuren eine deutliche Verbesserung der Lichtechtheit auf, wie dies z. B. für die Umsetzungsprodukte von 5-Fluor-isophthaloylchlorid mit 1-Aminoanthrachinon, 1-Amino-4-benzamido-anthrachinon, 1-Amino-5-benzamidoanthrachinon und 1-Amino-4-methoxy-anthrachinon zutrifft. Den gleichen Effekt zeigt auch Fluorterephthaloylchlorid mit der letzteren Komponente auf, wobei ein sehr schönes und lichtechtes Rotbraun erhalten wurde.

In den vielen von uns untersuchten *Acylaminoanthrachinonen* bewirkt die Fluorsubstitution meist eine deutliche Erhöhung der Lichtechtheit, was jedoch auffallenderweise bei den Derivaten des 4-Amino-1,9-Anthrapyrimidins nicht der Fall ist.

Die *Phthalocyanine* aus 3- und 4-Fluorphthalsäure zeigen gegenüber den nichtfluorierten Produkten eine geringe Nuancenverschiebung nach Grün, wie aus dem Verhalten anderer halogenierter Phthalocyanine zu erwarten war.

Wir glauben, daß die systematische Untersuchung der Fluorsubstitution bei verschiedenen Farbstoffklassen noch manche interessante Zusammenhänge ergeben wird, über die wir gelegentlich wieder berichten werden.