

ÜBER DIE HERSTELLUNG SPALTBARER ACYLIUMVERBINDUNGEN  
UND VERSUCHE ZUR NACHBEHANDLUNG SUBSTANTIVER FÄRBUNGEN

Von der Technische Hochschule Stuttgart  
zur Erlangung der Würde eines Doktors der  
Naturwissenschaften (Dr.rer.nat) genehmigte

D i s s e r t a t i o n

von  
Dipl.Ing.für Chemie

Gülseren Akder

Türkei

Tag der Einreichung: 2 März 1966

Tag der mündlichen Prüfung: 25 März 1966

# I N H A L T S V E R Z E I C H N I S

Seite

## I. Einleitung

Konstitution und Substantivität	7
Die Art der Bindung zwischen substantivem Farbstoff und Cellulose	10
Die Echtheitsverbesserung bei substantiven Färbungen	12
Problemstellung	20

## II. Theoretischer Teil

Literatur über Acyloniumverbindungen	21
Die Existenzfähigkeit der Acyloniumverbindungen	24
Über die theoretischen Grundlagen der Bildung von Acyloniumverbindungen	25
Bildungsmechanismus der Acyloniumverbindungen	28
Bildung von Acyloniumverbindungen vom Gesichtspunkt einer Acylierungsreaktion aus betrachtet	32
Überblick über die Stabilitätsverhältnisse der Acylpyridiniumverbindungen vom Standpunkt der Elektronentheorie	37
Einige Bemerkungen zum Begriff Nukleophilie	42
Über die Acylierung substantiver Farbstoffe mit Acyloniumverbindungen zur Echtheitsverbesserung von Färbungen.	45

## III. Experimenteller Teil

Vorschrift für die Herstellung von Acylpyridiniumsalzen	47
---	----

	Seite
Bedienungsanweisung des Apparates nach E.Fischer	48
Abbildung I	49
Die Herstellung des Acetylpyridiniumchlorides	50
Die Herstellung von Cl-Acetylpyridiniumchlorid	51
Die Herstellung von Propionylpyridiniumchlorid	51
Die Herstellung von Lauroylpyridiniumchlorid	52
Die Herstellung des Oxalyl-1,2-bis-pyridiniumchlorides	53
Die Herstellung des Bernsteinsäuredipyridiniumchlorides	54
Die Herstellung des Adipinsäurechlorides	54
Die Herstellung von Adipinsäurepyridiniumchlorid	54
Die Herstellung von Benzoylpyridiniumchlorid	55
Die Herstellung von p-Nitrobenzoylpyridiniumchlorid	57
Die Herstellung von p-Nitrobenzoyltriäthylammoniumchlorid	57
Die Herstellung von p-Chlorbenzoesäurepyridiniumchlorid	58
Die Herstellung von Terephthalsäuredipyridiniumdichlorid	58
Die Herstellung von Zimtsäurepyridiniumchlorid	60
Die Herstellung von $\alpha$ -Furoylpyridiniumchlorid	60
Vorschrift für die Herstellung von Säureaniliden und Phenylestern aus Acylpyridiniumverbindungen und Anilin bzw. Phenol	61
Nachbehandlung von substantiven Färbungen mit Acyloniumsalsen	62
Durchführung der Nachbehandlung	63
Die Bewertung der Echtheiten	64
Acetylpyridiniumchlorid	66
Terephthalsäurepyridiniumchlorid	67
p-Nitrobenzoesäurepyridiniumchlorid	69
Zimtsäurepyridiniumchlorid	70
Auswertung der erhaltenen Ergebnisse	72
Zusammenfassung	78
Literaturverzeichnis	80

## I. Einleitung

Beim Färben der natürlichen und künstlichen Cellulosefasern nehmen die substantiven Farbstoffe einen wichtigen Platz ein, weil sie billig und einfach zu färben sind.

Konstitutionsmäßig gehören die substantiven Farbstoffe den Dis- und Polyazofarbstoffen an; einige von ihnen stammen aus den Gruppen der Monoazo-, Chinonimin- und Thiazolfarbstoffe.

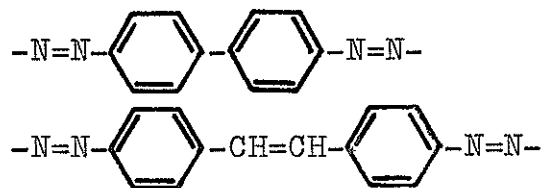
Ihr Name rührt daher, daß sich diese Farbstoffe in Wasser lösen und aus der Lösung ohne Beize selbstständig(substantiv) auf die Faser aufziehen. Als wasserlöslichmachende Gruppen kommen bei den Direktfarbstoffen die  $\text{SO}_3\text{H}$ -,  $\text{COOH}$ - und  $\text{OH}$ -Gruppen in Frage.

### Konstitution und Substantivität

Die Hydroxylgruppen der Cellulose sind für die Farbstoffbindung verantwortlich, was daraus hervorgeht, daß bei der Veresterung der Hydroxylgruppen der Cellulose die Substantivität verschwindet. So färbt sich Acetylcellulose mit den substantiven Farbstoffen nicht mehr an(1).

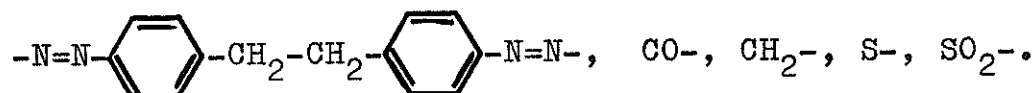
Viele wasserlöslichen Azofarbstoffe sind substantiv, aber die Substantivität kann durch keine wohldefinierte Zahl ausgedrückt werden, sondern ist abhängig von den Arbeitsbedingungen und der Art der Faser, mit der die Färbeversuche vorgenommen werden.

Die Substantivität ist auch an gewisse Gruppierungen des Farbstoffes gebunden. Die Farbstoffe, die eine lange ununterbrochene Kette von konjugierten Doppelbindungen besitzen(wie sie bei den Azofarbstoffen vorliegt), zeichnen sich durch eine besonders hohe Substantivität aus(2).



sehr gut substantiv.

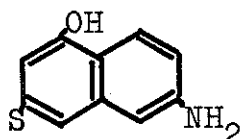
Eine Unterbrechung der Konjugation stört die Substantivität; dies ist z.B. bei folgenden Gruppen der Fall:



Die Konjugation wird dagegen nicht unterbrochen durch  $\text{NH-}$ ,  $\text{CO-NH}$  und  $\text{NH-CO-NH}$ .

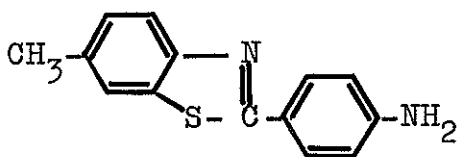
Substantivität erreicht man weiterhin mit den Derivaten von

J-Säure



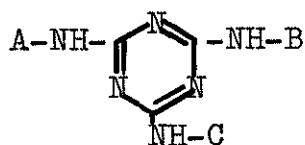
oder Dehydro-thio-p-toluidin und dessen

Sulfosäuren



Auch Phosgen liefert bei der Umsetzung mit Aminen substituierte Harnstoffe, mit deren Hilfe Farbstoffe von guter Substantivität hergestellt werden können.

Beim Cyanurchlorid lassen sich die drei Cl-Atome gegen drei Aminogruppen oder durch Farbstoffreste substituierte Aminogruppen austauschen(3). A,B,C = Azofarbstoffe.



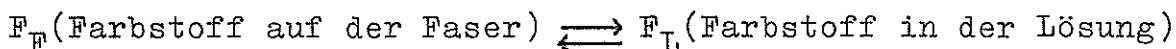
Der substantive Charakter der Farbstoffe kann auch durch äussere Einflüsse in ganz verschiedenartiger Weise beeinflusst werden.

a) Färben in kurzer Flotte: es wurde beobachtet, daß die substantiven Farbstoffe mit zunehmender Konzentration zu größeren Aggregaten, welche zehn bis vierzig Einzelmoleküle umfassen können, assoziieren. Der Assoziationsgrad nimmt mit steigender Temperatur stark ab. Die Farbstoffe von starker Assoziationstendenz zeigen eine gute Substantivität zur Cellulosefaser.

Assoziation und Substantivität sind also zwei Phänomene mit der gleichen Ursache. Daß aber nicht der eine Effekt die Folge des anderen ist, haben die Färbeversuche in Alkohol gezeigt. Die Assoziation ist also nicht unbedingt für den Aufziehvorgang notwendig(4).

b) Zusätze von NaCl und Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> drängen die elektrolytische Dissoziation der Farbstoffe zurück. Da die nicht dissoziierten Farbstoffteilchen von der Faser gebunden werden(5), erhöht diese Zugabe das Aufziehen des Farbstoffes auf die Faser.

c) Die Regulierung der Flottentemperatur: das Färben ist eine Gleichgewichtsreaktion.



Das Gleichgewicht befindet sich bei tiefen Temperaturen auf der Seite der Faser, bei hohen auf derjenigen der Lösung. Daß man trotzdem in der Praxis bei hohen Temperaturen färbt, hängt damit zusammen, daß die Erreichung des Gleichgewichtes bei 40°C tage- oder wochenlanges Färben erfordern würde und ein gutes Egalisieren nur bei höheren Temperaturen zu erreichen ist.

Das Färbesystem besteht aus zwei Phasen: die Lösung, die den Farbstoff und Salzionen enthält, und die gequollene Faser, die eine gewisse Zahl von Farbstoffionen fixiert hat, die im Gleichgewicht mit anorganischen Kationen und freien(d.h. im Quellwasser gelösten) Farbstoffionen stehen.

Gleichgewichtsbedingungen nach Donnan: 
$$\frac{F_F}{F_L} = \left( \frac{Na_L}{Na_F} \right)^Z \quad (I)$$

$$\frac{Cl_F}{Cl_L} = \frac{Na_L}{Na_F} \quad (II)$$

Z= Ladung des Farbstoffanions  
F= Aktivität des Farbstoffanions  
Na= Aktivität des Na Anions  
Cl= Aktivität des Cl Anions  
Die Indizes F und L beziehen sich auf die beiden Phasen Faser bzw. Lösung.

Für die Konzentrationsbestimmung muss man das Faservolumen kennen. Da die Faser wegen der Poren und der Unterschiede im Orientierungsgrad nicht homogen ist, kann man das Faservolumen nicht genau bestimmen. Trotzdem konnte man auf Grund umfassender Experimente einen brauchbaren Wert für Cellulose (0,22 l/kg) angeben.

Für den Aufziehvorgang ist die Kenntnis der inneren Oberfläche der Cellulosefasern wichtig, da die Menge Farbstoff, welche Cellulose binden kann, davon abhängt. Diese Fläche beträgt pro g Cellulose beispielsweise bei Baumwolle  $0,3 \cdot 10^6$  bis  $8 \cdot 10^6$  cm<sup>2</sup>, bei Ramie  $0,05 \cdot 10^6$  cm<sup>2</sup> bei Kupferseide  $0,4 \cdot 10^2$  cm<sup>2</sup> und bei Viscose je nach Streckungsgrad  $5,8 \cdot 10^6$  bis  $11,5 \cdot 10^6$  cm<sup>2</sup>.

Über die Größe der Poren in den Fasern können kaum sichere Angaben gemacht werden, die für Färbevorgänge direkt brauchbar wären, da die Quellung, die dem Färben parallel geht, auch die Porengröße beeinflusst. Die Werte sind zu 20-150 Å für Viscose bestimmt worden(4).

#### Die Art der Bindung zwischen substantivem Farbstoff und Cellulose

Bis vor kurzem nahm man an, daß die Direktfarbstoffe durch H-Brückenbindung an die Cellulose gebunden sind. Neuere Untersuchungen über die Dimension der Cellobioseeinheiten und die Atome des Farbstoffmoleküls, die die Wasserstoffbrücken bilden, haben gezeigt, daß eine derartige Bindung unmöglich ist(6). Auf der anderen Seite ist die Möglichkeit der Wasserstoffbrückenbildung noch nicht ganz auszuschließen, da die Zahl der an der Oberfläche des Fadensmoleküls der Cellulose liegenden Hydroxylgruppen so groß ist, daß alle Abstände möglich sind.

Wenn die Wasserstoffbrücken für die Bindung der Direktfarbstoffe nicht in Frage kommen sollten, bleiben nur die Van der Waals'schen Kräfte übrig. Solche Kräfte kommen sehr stark zur Wirkung, wenn sich die Moleküle auf sehr kleine Distanzen nähern können und wenn sie viele konjugierte Doppelbindungen (d.h. viele  $\pi$ -Elektronen) enthalten. So gewinnt die Schirm'sche Regel Bedeutung. Nach A.Schaeffer(7) ist bei der Substantivität eines Farbstoffes das Kräftespiel zwischen seinen Induktionskräften (Adhäsions-, Van der Waals'sche Kräfte) und den H-Brücken bildenden Atomgruppen von ausschlaggebender Bedeutung.

Das wirkt daher den Induktionskräften entgegen. Doch hat A. Schaeffer nachgewiesen, daß bei einem Monoazofarbstoff selbst fünf Sulfogruppen ein Ziehvermögen auf Baumwolle nicht ganz verhindern. Die Stellung der Sulfogruppen ist auch von Einfluß. Jeder Atomkern hat längs dieser konjugierten Doppelbindungen seine Elektronenschalen nicht mit

der vollen Zahl Elektronen aufgefüllt und bemüht sich daher, diese aus den benachbarten Atomkernen zu beschaffen. Das wirkt sich nach außen dadurch aus, daß das gesamte Molekül in seiner ganzen Länge nach Absättigung strebt. Liegen diese konjugierten Doppelbindungen in einer Ebene, dann wird eine Adsorption des Moleküls an ein anderes Molekül (Assoziation), oder Cellulosemolekül (Aufziehen des Farbstoffes auf Cellulose) stattfinden. Die Größe der Induktionskräfte ist abhängig von der Länge der konjugierten Doppelbindungen. Auch nach H. Zollinger liegt die Ursache der Substantivität in den Van der Waals'schen Kräften (6).



## Die Echtheitsverbesserung bei substantiven Färbungen

Die Anwendung der substantiven Farbstoffe spielt in der Textilindustrie eine große Rolle, weil sie billig und leicht anwendbar sind. Aber die meisten Direktfarbstoffe auf Cellulosefasern sind gegen die Wirkung des Wassers oder wäßriger Seifenlösung nur bis zu einem gewissen Grade beständig. Die nur locker an die Cellulose gebundenen Farbstoffmoleküle werden von der Faser abgelöst, treten in die Waschflotte ein und ziehen teilweise auf vorhandenes ungefärbtes Cellulosematerial auf. Manche Sorten der Direktfarbstoffe sind nicht ausreichend widerstandsfähig gegen feuchtes Bügeln, andere neigen beim Trocknen zu einem Wandern der Farbstoffe, so daß schattierte Färbungen entstehen. In vielen Fällen ist es nicht notwendig und aus preislichen Gründen auch nicht zweckmäßig, zu einer waschechteren Farbstoffklasse überzugehen. Man suchte deswegen geeignete Methoden, um die Nachteile dieser Farbstoffklasse zu verbessern und sie hinsichtlich Wasch-, Schweiß-, Lichtechtheit brauchbar zu machen. Alle diese Verfahren beruhen auf den vier Prinzipien:

- I) Molekülvergrößerung des auf der Faser befindlichen Farbstoffes.
- II) Blockierung der hydrophilen Gruppen des Farbstoffes; auch dadurch entsteht eine Molekülvergrößerung.
- III) Die Bildung eines Filmes auf dem gefärbten Gewebe.
- IV) Durch eine Metallsalznachbehandlung werden die Azofarbstoffe schwerer löslich gemacht. Die Metallionen werden unter Komplexbildung an das Farbstoffmolekül gebunden.

I) Zu dieser Gruppe gehören folgende Nachbehandlungsmethoden:

- a) Nachbehandlung mit Formaldehyd: Färbungen mit substantiven Farbstoffen bestimmter Konstitution werden durch eine Behandlung mit Formaldehyd aus saurem Bad in ihrer Wasser- und Waschechtheit verbessert. Dafür sind Farbstoffe mit folgenden Voraussetzungen geeignet(8).

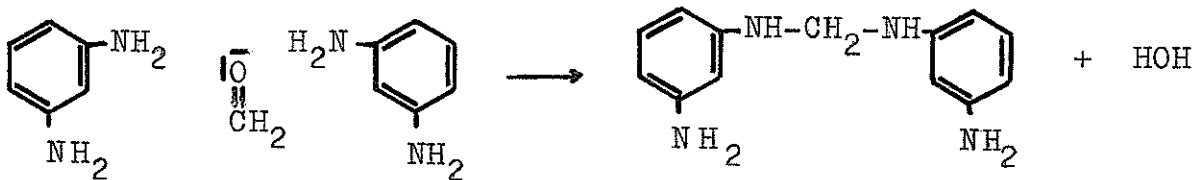
Farbstoffe, die Hydroxyl- und reaktionsfähige Aminogruppen tragen.

Farbstoffe, welche eine kupplungsfähige Stelle besitzen.

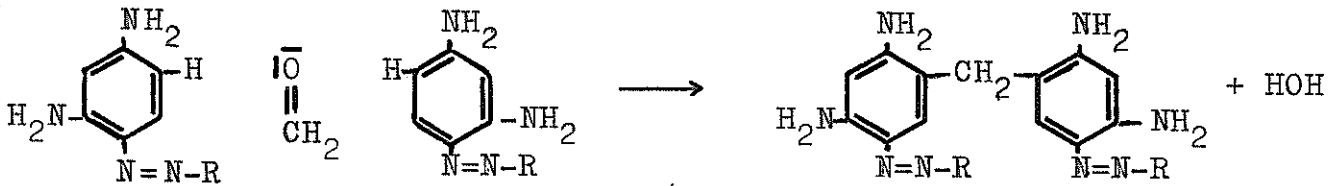
Die primären Disazo- oder Polyazofarbstoffe, welche eine der

folgenden Komponenten wie Resorcin, m-Phenylendiamin, m-Aminophenol oder m-Aminophenyl-methyl-pyrazolon im Molekül enthalten, erfahren eine beachtliche Verbesserung der Nassechtheit, ganz besonders, wenn sie eine dieser Komponenten zweimal im Molekül haben.

Das Reaktionsvermögen des Formaldehyds mit organischen Verbindungen, z.B. mit Casein, Harnstoff, Phenol, Cellulose usw. ist bekannt. Vermutlich treten hier die Amino- und Oxygruppen in Reaktion, so daß die Verknüpfung zweier Farbstoffmoleküle durch eine Methylenbrücke stattfindet.

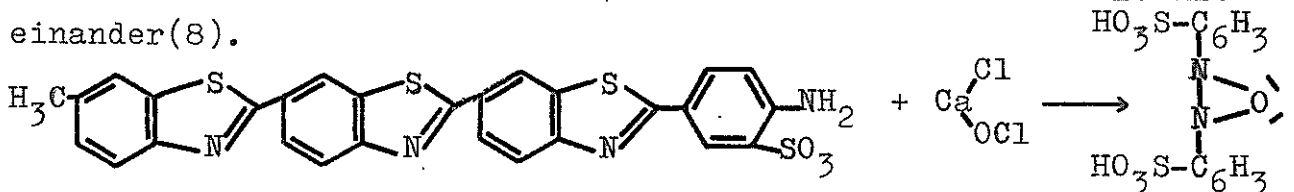


Whittaker und Fournes (9) nehmen an, daß aufgelockerte Wasserstoffatome an der Reaktion beteiligt sind. Nach dieser Ansicht entspricht ein mit Formaldehyd nachbehandelter Farbstoff folgendem Formelbild:



Die einfache und wirtschaftliche Nachbehandlung mit Formaldehyd/Essigsäure bringt aber keine allzugute Waschechtheit mit sich. In vielen Fällen resultiert nur eine Waschechtheitserhöhung von einem halben Echtheitsgrad. So ist es nicht verwunderlich, daß diese Farbstoffklasse in der Praxis keine große Bedeutung hat.

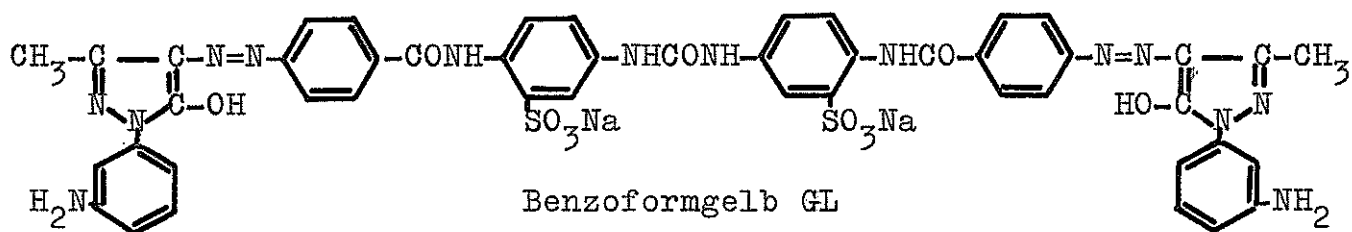
b) Nachbehandlung mit Chlorkalk: Primulin O erfährt dadurch eine günstige Veränderung des Farbtons, der Nass-, und Lichtechtheit. Nach Schäffer verbinden sich hier vermutlich zwei Moleküle miteinander (8).



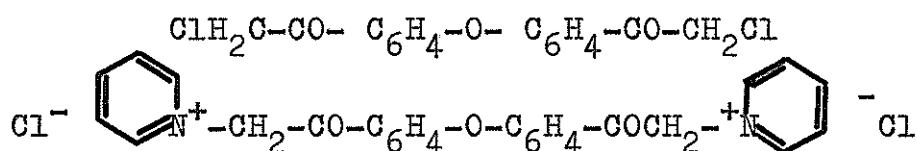
c) Nachbehandlung mit Alkylloniumverbindungen (13): Oniumverbindungen sind Komplexverbindungen, in denen das Zentralatom über die Zahl seiner Valenzelektronen hinaus noch eine weitere Bindung betätigt:  $\text{H}_3\text{N} + \text{Cl}^- \text{H}^+ \longrightarrow \text{N}^+ \text{H}_4 \text{Cl}^-$  (10)

Das Anion ist durch eine Ionenbeziehung mit dem Kation verbunden. Der Wasserstoff kann in den Oniumkomplexen teilweise oder ganz durch organische Reste ersetzt sein. Wasser- und Waschechtheitseigenschaften der substantiven Farbstoffe können durch Oniumverbindungen verbessert werden, wie es H. Bühner(11) und G. Weckler(12) bewiesen haben. Die Blockierung der den Farbstoff wasserlöslichmachenden Sulfogruppen wird mittels stabiler Oniumsalze durchgeführt, wie es bei den kationaktiven Nachbehandlungsmitteln der Fall ist. Liegen die Bedingungen bei der Nachbehandlung so, daß die Oniumverbindung aufspaltet, dann wird zusätzlich auch eine Alkylierung von Hydroxyl- oder Aminogruppen eintreten. Diese Alkylierung kann im Falle der Verwendung eines bifunktionellen Oniumsalzes ein- oder beidseitig vonstatten gehen, wobei im letzten Fall eine Vernetzung zweier Amino- bzw. Oxygruppen stattfindet. Wie es die Versuche bewiesen haben, wirkt sich die neben der Salzbindung eintretende zusätzliche Alkylierung vorteilhaft auf die Verbesserung der Echtheiten aus. Die vernetzende Alkylierung ist der einfachen Alkylierung überlegen. Die doppelseitige Salzbindung bewirkt auch eine wesentliche Verbesserung der Echtheiten. Erst bei Anwendung der polyquartären Ammoniumverbindungen verwischen sich die Unterschiede zwischen stabilen und instabilen Produkten, was vermutlich damit zusammenhängt, daß durch die erfolgende Salzbindung das Molekulargewicht des Farbstoffes beträchtlich erhöht und damit eine Wasserlöslichkeit merklich vermindert wird.

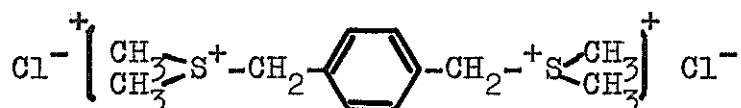
Ein Hinweis für die Tatsache, daß die aromatischen Aminogruppen von auf der Faser befindlichen substantiven Farbstoffen bei einer Behandlung in wässrigem Medium substituiert werden können, ist die Nachbehandlung einer mit Benzoformgelb GL hergestellten Färbung mit Ninhydrin. Hier wurde eine Waschechtheitsverbesserung um 2 Stufen ohne die Möglichkeit einer Salzbindung mit den hydrophilen Gruppen des Farbstoffes erzielt(11). Ninhydrin reagiert nicht salzartig; es setzt sich mit freien Aminogruppen enthaltenen Körpern um: z.B. kondensiert es sich mit Harnstoff in wässriger Lösung, und Benzoformgelb GL ist ein Harnstoffabkömmling. Mit andersartig gebauten Farbstoffen konnte man durch Ninhydrin keine Erhöhung der Waschechtheiten beobachten.



Ein anderer Hinweis dafür ist die Nachbehandlung der verschiedenen substantiven Farbstoffe mit 4,4'-Bis-chloracetyldiphenyläther, einmal in Cyclohexanon gelöst, einmal in Form des Pyridiniumsalzes. Man erhält im ersten Fall wesentlich bessere Werte, da die Pyridiniumverbindung nur unvollkommen oder gar nicht spaltet. Daher reagiert die Verbindung wie ein kationaktives Nachbehandlungsmittel, während die freie Halogenverbindung alkylierend bzw. vernetzend wirken kann(14).

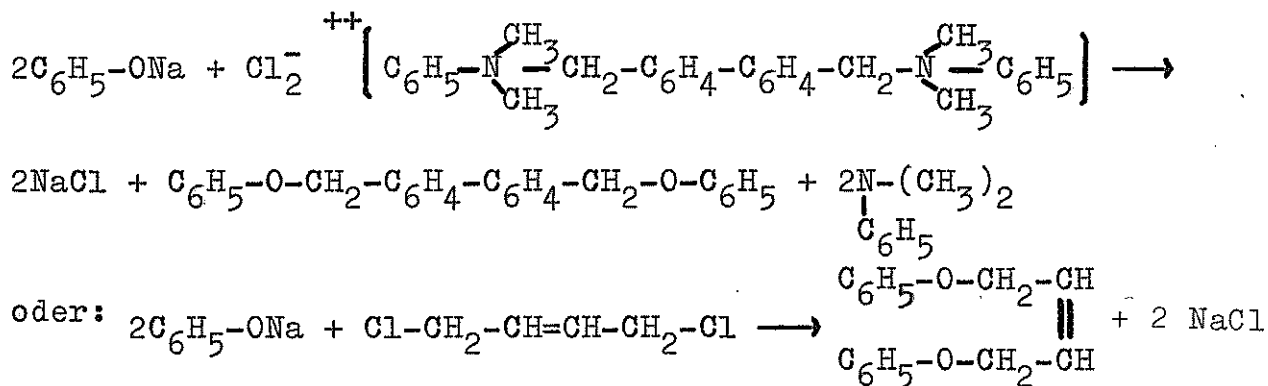


Ein dritter Hinweis dafür ist die Nachbehandlung einer 3% igen Färbung von Kongorot mit einer Sulfoniumverbindung von folgendem Aussehen:



Die behandelten und unbehandelten Färbungen wurden diazotiert und einerseits mit Resorcin, andererseits mit H-Säure gekuppelt. Nach einer Alkylierung der Aminogruppen ist deren Diazotierung und Kupplung mit einem Naphtol oder Amin nicht mehr möglich. Es zeigte sich ein deutlicher Farbunterschied zwischen den behandelten und unbehandelten Proben. Die unbehandelte Färbung wurde blauviolett, die kochend nachbehandelte Färbung aber nahm eine dunkelrote Farbe an. Wahrscheinlich waren nur wenige, der Alkylierung nicht unterworfenen Aminogruppen diazotiert und gekuppelt worden.

Die Alkylierung der Hydroxylgruppen in wässrigem Medium wird durch folgende Versuche bewiesen: Phenolnatrium und ein Überschuß an Dimethylaniliniumsals des 4,4'-bis-Chlormethyldiphenyls ergeben 4,4'-Dimethylen-diphenyl-bis-Phenyläther.

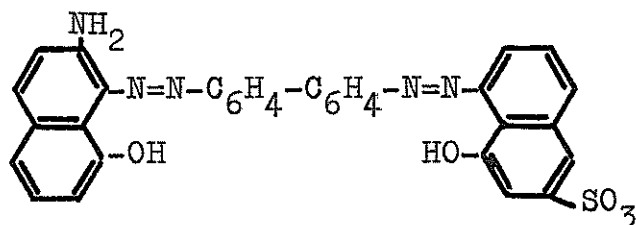


Man könnte sich zwar auch denken, daß die Arbeitsbedingungen der Nachbehandlung auf der Faser weniger intensiv sind als beim Arbeiten in Substanz, aber der Farbstoff liegt auf der Faser in sehr feiner Verteilung vor, und deswegen ist eine gewisse Alkylierung möglich.

Die Versuche zeigten, daß die Produkte, welche sich günstig auf die Nassechtheiten auswirken, die Lichtechtheit nachteilig beeinflussen. Manche Färbungen erlitten dabei einen Farbtonumschlag, ein Zeichen dafür, daß die auxochromen Hydroxyl-, Sulfo-, und Aminogruppen eine Änderung erfahren haben. Darum sind die Anwendungsmöglichkeiten solcher Produkte beschränkt.

d) Die Diazotierung von substantiven Farbstoffen: substantive Azofarbstoffe mit diazotierbaren freien Aminogruppen werden durch Diazotieren und Kuppeln auf der Faser weitgehend waschecht und schweißecht. Die Aminogruppen, die sich in Orthostellung zur Azogruppe befinden, sind nicht diazotierbar(8).

z.B. Diaminviolett N



Als Kupplungskomponenten, die unter der Bezeichnung "Entwickler" im Handel sind, finden vor allem  $\beta$ -Naphthol für orange, rote, blaue und schwarze Töne, sowie Phenylmethylpyrazolon für gelbe, orange und grüne Nuancen Verwendung(15). Bei dieser Methode muss eine beträchtliche Verschiebung der Nuancen in Kauf genommen werden.

II) Nachbehandlung mit kationaktiven Hilfsmitteln: sie sind unter den üblichen Bedingungen nicht spaltbare Oniumverbindungen. Es kommen hier Produkte in Frage, welche im Kation einen hydro-

phoben Rest enthalten und welche mit den anionischen Farbstoffen unter Bildung schwerlöslicher bzw. hydrophober Verbindungen reagieren nach dem Schema:

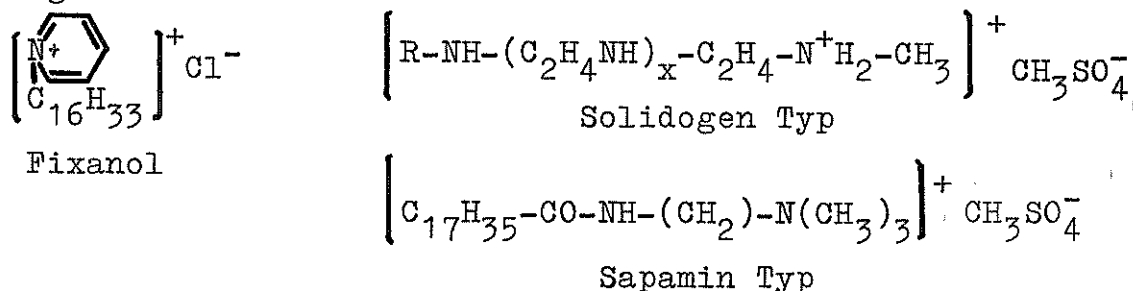


Fb = Farbstoffrest

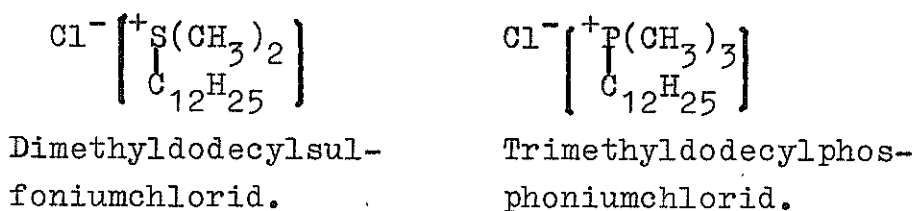
R = längere aliphatische Kette mit mindestens sieben Kohlenstoffatomen.

Dadurch wird einerseits die löslichmachende  $\text{SO}_3^- \text{H}^+$  Gruppe ausgeschaltet, andererseits wird das Farbstoffmolekül auf diese Weise bedeutend vergrößert. A.Chwala (16) teilt die kationaktiven Nachbehandlungsmittel in zwei Gruppen ein:

a) Durch Umsetzung mit stickstoffhaltigen Basen (aliphatische, cyclische und heterocyclische) entstehende Salze. Als Beispiele für solche Produkte seien Sapamine, Fixanol, Repellat und die Solidogen - Marken erwähnt.



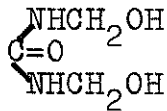
b) Durch Umsetzen mit schwefel- und phosphorhaltigen Basen entstehende Salze. Beispiele:



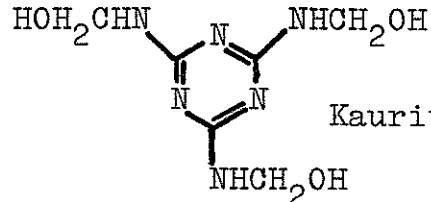
Diese Salzbindungen sind aber gegen  $\text{OH}^-$  oder  $\text{H}^+$ - Ionen, die von anorganischen Basen und Säuren herrühren, nicht beständig. Die Auflösung wird auf eine Verdrängungsreaktion des schweren  $\text{RN}^+\text{R}'_3$  Restes durch die kleinen und schnelleren  $\text{H}^+$ - Ionen zurückgeführt. Diese Nachbehandlungsmittel verlieren an Wert, weil sie nur gute Wasserechtheiten liefern, aber keine in der Praxis angewandte alkalische Wäsche überstehen.

III) Durch die Bildung eines Filmes auf dem gefärbten Gewebe erzielt man bei den substantiven Farbstoffen bessere Nassechtheiten. Folgende Versuche führen zu ziemlich guten Ergebnissen:

a) Nachbehandlung mit Kunstharzen(17): Präparate auf Basis Harnstoff/Formaldehyd(Kaurit KF) oder Melamin/Formaldehyd(Kaurit MKF) sind günstig für diesen Zweck.



Kaurit KF

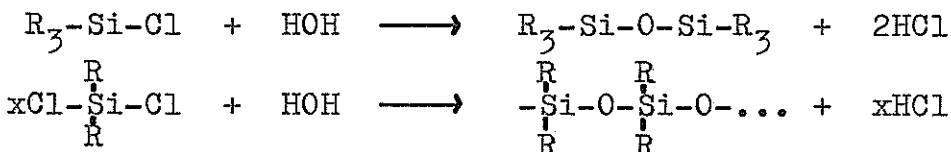


Kaurit MKF

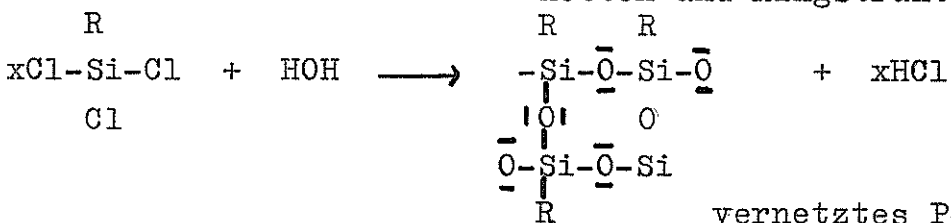
Die gefärbten Gewebe werden mit dem wasserlöslichen Vorkondensat des Harzes getränkt, abgequetscht, anschließend getrocknet und kondensiert. Die erzielten Effekte sind gegenüber heißen Wäschen nicht besonders beständig. Die Ablagerung des Harzes auf der Faser führt allgemein zu einer schlechten Scheuer- und Biegefestigkeit.

b) Die Verbesserung der Nassechtheiten durch Siliconfilme(18):

J.Thimm hat verschiedene Direktfarbstoffe(z.B. Siriuslicht-, Coprantin-, Resofixmarken, Benzoforngrün FFL, Benzoparagelb GG) mit verschiedenen Organosiliciumhalogeniden wie Methyltrichlorsilan, Brommethyl-methyldichlorsilan, p-Chlormethyl-phenyltrichlorsilan, p-Xylyl-2-trichlorsilan, 1,4-Bis(chlormethyl)phenyl-2-trichlorsilan nachbehandelt. Die Organosiliciumhalogenide sind gegen Feuchtigkeit empfindlich. Je nachdem ob eine mono-, di-, oder trisubstituierte Verbindung hydrolysiert wird, erhält man verschiedenartig gebaute hochpolymere Silicone.



Hochmolekulare Polymere mit Ketten und Ringstruktur.



vernetztes Polysilicon.

Das gefärbte Gewebe wurde in die das Silan enthaltende Tetra-chlorkohlenstofflösung getaucht, abgequetscht, anschließend in wässrigem Ammoniak neutralisiert und bei 120°C getrocknet. Eine Umsetzung mit dem substantiven Farbstoff findet nicht statt, da sich in jedem Fall bei der Umsetzung einer Halogen-silanverbindung mit der Luftfeuchtigkeit die energetisch be-günstigten Siloxane ausbilden werden. Aus den Tabellen ersieht man, daß tatsächlich die sich auf dem Gewebe ausbildenden Siloxane die Farbstoffe unterschiedlich und bis zu einem ge-wissen Grade (besonders bei Temperaturen unter 40°C) gegen Wasser- und Waschwirkungen schützen. Diese Schutzwirkung hängt von der jeweiligen Verbindung und in starkem Maße auch von der Konzentration des Siloxans auf dem Gewebe ab. Die er-zielten Effekte sind bei einem, ein vernetzendes Siloxan bil-denden Methyltrichlorsilan schon besser als die mit dem bi-funktionellen Dimethyldichlorsilan erhaltene Ausrüstung. Die Versuche zeigten, daß je höher die Temperatur der Flotte ist, desto unwirksamer die dünne Schicht wird. Es tritt also durch das Kochen eine Durchnetzung und eine teilweise Zerstörung des Polysiloxanfilmes ein. Außerdem sinken manche der mit sili-ciumorganischen Verbindungen nachbehandelten Färbungen in ihrer Lichtechtheit ab.

IV) Zu einer Metallsalznachbehandlung sind nicht alle Direkt-farbstoffe befähigt. Wenn die verwendeten Farbstoffe o-Oxyazo, o-Carboxyazo, o-Methoxyazo-Gruppierungen im Molekül enthalten, oder Hydroxyl-, Carbonyl-, oder Ketogruppen einer Hydroxyl-gruppe im Farbstoff benachbart sind, werden sie durch eine Metallsalznachbehandlung in ihren Nahechtheitseigenschaften verbessert. Auch o-Aminoazokörper sind zur Komplexbildung fähig.

Die in Frage kommenden Salze sind Chrom-, Kobald-, und Kupfer-salze. Bei der Chromierung des Farbstoffes tritt leider auch ein beträchtlicher Farbumschlag ein. Es gibt auch Chromkomplex-farbstoffe, die den Farbton während des Färbens nicht ändern; diese haben aber den Nachteil, daß sie keine so besonderen Echt-heiten wie die anderen aufweisen. Außerdem sind ihre Nuancen nicht sehr klar. Mit den Kupferkomplexfarbstoffen werden be-trächtliche Verbesserungen der Lichtechtheit (bis sechs) er-zielt. Kobaltkomplexfarbstoffe besitzen klarere und hellere Farbtöne(19).



### Problemstellung

Aus den vorstehenden Betrachtungen geht hervor, daß nach wie vor ein Interesse dafür besteht, Nachbehandlungsmittel zu finden, die es ermöglichen, substantive Farbstoffe bzw. Färbungen und Drucke so nachzubehandeln, daß nicht nur die Wasserechtheit, sondern daß auch die Waschechtheit eine entsprechende Verbesserung erfährt.

Auf Grund von an unserem Institut durchgeführten Arbeiten ist es bekannt, substantive Färbungen mit alkylierend wirkenden, spaltbaren Oniumverbindungen so nachzubehandeln, daß eine Verbesserung der Waschechtheit resultiert. Auf die vorgeschlagenen Produkte sprechen aber nur einige wenige Farbstoffe an, so daß versucht werden sollte, die Nachbehandlungsbasis wesentlich zu verbreitern.

Es war daher von großem Interesse, zu klären, ob auch eine Acylierung zu einer Waschechtheitsverbesserung führen würde. Da die meist verwendeten Acylierungsmittel, die Säurechloride, wasserunlöslich sind, sollte versucht werden, durch Quarternierung mit tertiären Aminen Acyloniumverbindungen herzustellen und ihre Eigenschaften zu untersuchen. Die Acyloniumverbindungen dürften sehr instabil sein, doch hatte sich bei den Alkyloniumverbindungen gezeigt, daß besonders die instabilen Verbindungen gute Verbesserungen ergaben. Schließlich sollte experimentell geklärt werden, ob Nachbehandlungen von substantiven Färbungen mit den hergestellten Acyloniumverbindungen zu Waschechtheitsverbesserungen führen.

## II. Theoretischer Teil

### Literatur über Acyloniumverbindungen

M. Dennstedt und J. Zimmermann(20) berichteten über die Einwirkung von Acetylchlorid auf Pyridin und beschrieben das dargestellte Acetylpyridiniumchlorid, ohne aber seine Konstitution durch Analysen zu bestätigen.

G. Minunni(21) nahm an, daß sich beim Zusammenbringen sowohl von Benzoylchlorid als auch von Acetylchlorid mit Pyridin Anlagerungsprodukte bilden, jedoch nur unter wasserfreien Bedingungen; sonst zerfallen die Addukte in die entsprechenden Anhydride. Auch er gab keine Analysenwerte an.

L. Hartung(22) versuchte Addukte von Benzoyl- und Acetylchloriden mit Hexamethylentetramin herzustellen. Nur mit Benzoylchlorid gelange er zum Ziel, doch war das Produkt wasserempfindlich und zersetzlich. Das Acetylchlorid-Hexamethylentetramin-Addukt war jedoch noch zersetzlicher und ergab kein faßbares Produkt.

A. Denninger(23) berichtete, daß eine lebhafte Reaktion eintritt und sich dabei das Anhydrid der Benzoesäure bildet, wenn er Benzoylchlorid in wässrigem Medium nur mit Spuren Pyridin umsetzte. Deswegen nahm er an, daß hier ein Additionsprodukt als Zwischenstufe eine Rolle gespielt haben müsse. Er konnte jedoch dieses Zwischenprodukt nicht isolieren.

E. Einhorn und F. Hollandt(24) behaupteten in einem Artikel über die Acylierung der Alkohole und Phenole in Pyridin-Lösung, daß charakteristische, sehr reaktionsfähige Additionsprodukte dieser Art existieren müssen. Einhorn hat beobachtet, daß sich sowohl Alkohole wie Phenole nicht nur in Pyridin-Lösung, sondern auch in Gegenwart anderer tertiärer Basen benzoylieren lassen. Zur Acylierung wurden die Alkohole und Phenole in der Regel in der 5 - 10-fachen Gewichtsmenge Pyridin gelöst und das Säurechlorid unter Kühlung allmählich hinzugefügt; anschließend wurden die

Reaktionsansätze nach mehreren Stunden in kalte verdünnte  $H_2SO_4$  getropft. Von einer kristallisierten Verbindung aus Phosgen und Pyridin, welche sich mit Wasser unter Bildung von  $CO_2$  und Pyridiniumhydrochlorid zersetzt, wird in einem Patent der Firma Heyden(25) berichtet.

Dagegen gelangte Wedekind(26) zu der Meinung, daß solche Additionsprodukte überhaupt nicht existieren, sondern daß sich direkt die Anhydride der betreffenden Säuren bildeten. Es handle sich hier um eine Erweiterung der Schotten-Baumannschen Reaktion. Als Beispiel gab er seine eigenen Versuche an, welche er offenbar nicht ganz vorsichtig ausgeführt hatte und deren Ergebnisse deshalb nur mit Vorbehalt zu betrachten sind.

Diese Anschauung stieß aber bei D. Vorländer(27) auf Widerspruch. H.O. Jones und H.S. Tasker(28) berichteten zum erstenmal von der Existenz der Oxalylchlorid-Pyridin-Verbindung von der Zusammensetzung  $C_2O_2Cl_2 \cdot 2C_5H_5N$ , welche sich mit Wasser zu  $C_5H_5N \cdot HCl$ ,  $CO$  und  $CO_2$  umsetzte. Kurz danach beschrieben H. Staudinger und H. Stockmann(29) ein äußerst unbeständiges Anlagerungsprodukt aus 2 Mol Chinolin und 1 Mol Oxalylchlorid vom Smp.  $45^\circ - 47^\circ C$ .

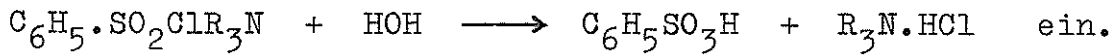
W.M. Dehn(30) beschrieb Versuche, welche er mit  $CH_3COCl$  und verschiedenen tertiären Basen(wie z.B. Dimethylanilin, Diäthylanilin, Diäthyl-p-toluidin, Pyridin, Chinolin etc.) in wasserfreiem Äther ausgeführt hat. Die Analysenergebnisse an Chlor der dabei erhaltenen festen Produkte entsprechen mit Ausnahme des Acetylchlorid-Pyridinium-Salzes, nicht den Anlagerungsprodukten der erwähnten tertiären Basen, sondern eher den Hydrochloriden.

In einem Artikel von W.M. Dehn und A. Ball(31) wurden Versuche beschrieben, welche mit Benzoylchlorid und Triäthylamin, Dimethyl-, Diäthylanilin, Chinolin, Pyridin usw. ausgeführt wurden. Auch hier entsprechen die Cl-Werte nicht ganz den erwarteten Produkten.

Nach einem Bericht von D. Vorländer und O.H. Nolte(32) kann man annehmen, daß sich auch aus Trimethylamin und Benzolsulfochlorid in wasserfreiem Äther eine feuchtigkeitsempfindliche Kristallmasse bildete.

G.L. Schwarz und W.M. Dehn(33) beschrieben die Einwirkung von Benzolsulfochlorid auf organische Basen( wie Tripropylamin, Tri-

äthylamin, Pyridin, Chinolin usw.) in wasserfreiem Äther. Die daraus entstehenden Produkte sind feuchtigkeitsempfindlich. Schon bei Gegenwart von Spuren Feuchtigkeit treten Umsetzungen nach der Gleichung



Ferner entsprechen die Cl-Werte der betreffenden Additionsverbindungen nicht ganz den Cl-Werten der berechneten Additionsprodukte.

K.Freudenberg und D.Peters(34) erwähnten die Oxalyl-, Acetylpyridiniumchloride und das Hexamethylentetramin-Benzoylchlorid-Addukt. Aus den Cl-Werten ist ersichtlich, daß er nur die beiden ersten Salze rein darstellen konnte.

B.M.Bogosslofsky(35) teilte mit, daß er die o-, m-, und p-Nitrobenzoylchlorid-Pyridin-Salze hergestellt habe. Seine Behauptung wurde jedoch von V.Prey(36) widerlegt und gezeigt, daß er an Stelle von p-Nitrobenzoylpyridiniumchlorid aus Versehen p-Nitrobenzoesäure bekommen hatte.

In einer Mitteilung von V.N.Ipatieff und B.S.Friedman(37) wird kurz von einer Reaktion zwischen p-Brombenzoylchlorid und Pyridin berichtet, wobei p-Brombenzoesäureanhydrid als Endprodukt entsteht.

In Organic Synthesis Vol.26(1946) S.1 wurden die Darstellungen von p-Chlorbenzoesäureanhydrid und Önanthsäureanhydrid aus den entsprechenden Säurechloriden und Pyridin in Gegenwart von Feuchtigkeit als präparative Methode angegeben.

W.E.Hanford und J.C.Sauer(38) beschrieben eine allgemeine Darstellungsmethode für Ketene aus Säurechloriden mit starken Aminen in inerten trockenen Lösungsmitteln.

Ein schönes Beispiel für diese Methode ist die Lauroylketen-Herstellung von J.C.Sauer(39).

Bei H.Adkins und Q.E.Thompson(40) werden die Darstellung einiger Acylpyridinium- und Acyltriäthylammoniumsalze und damit ausgeführte Acylierungen von Wasser und Hydrogensulfiden besprochen. Von diesem Artikel wird im praktischen Teil nochmals die Rede sein.

H.E.Baumgarten(41) beschreibt besonders die Herstellung von Zimtsäurepyridiniumchlorid und einige mit diesem Salz ausgeführte Acylierungen.

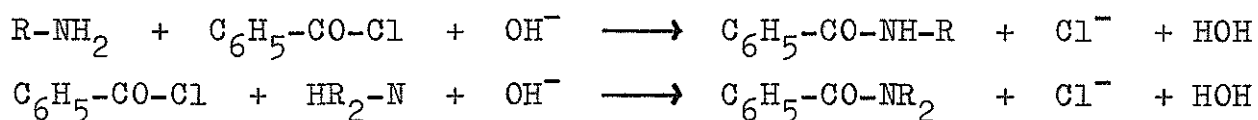
N.O.V. Sonntag(42) gibt einen allgemeinen Überblick über dieses Gebiet.

Nach diesen ausführlichen, aber sehr widerspruchsvollen Arbeiten auf dem Gebiet der Acyloniumhalogenide sei noch die moderne Ansicht, formuliert, von F. Arndt, wiedergegeben.

### Die Existenzfähigkeit der Acyloniumverbindungen

Meine erste indirekte Begegnung mit Acyloniumverbindungen hatte ich durch das Buch "Angewandte Organische Chemie" von Prof. Dr. Fritz Arndt und Dr. L. Ergener, die in der 1950 erschienenen türkischen Ausgabe auf S. 164-165 die Schotten-Baumannsche Reaktion wie folgt beschrieben:

"Wie Benzoylchlorid mit Ammoniak Benzamid, d.h. benzoiliertes Ammoniak gibt, gibt es ebenso mit primären und sekundären Aminen ein alkyliertes Benzamid:



Die tertiären Amine geben keine Schotten-Baumannsche Reaktion, weil sie am Stickstoff keinen Wasserstoff haben, den man durch Benzoyl ersetzen kann. Zwar hat auch dieses Stickstoffatom ein freies Elektronenpaar, an welches ein Alkyl angelagert werden kann, nicht aber ein Acylrest. Begründung: wenn am Ammoniakstickstoff von Anfang an ein Acylrest anwesend ist, dann verhindert die acidifizierende Wirkung<sup>x)</sup> des Acylrestes die Bildung eines positiv geladenen vierbindigen Ammoniumkations, denn die Elektronen dieses Stickstoffatoms sind sehr stark zu ihm hingezogen. Deswegen ist die Anlagerung der Acylgruppe an das Elektronenpaar des Stickstoffatoms der primären und sekundären Amine erst bei gleichzeitiger Abspaltung eines Protons möglich. Die tertiären Amine besitzen aber am Stickstoffatom kein Proton und die anwesenden drei Alkylgruppen trennen sich nicht vom Stickstoff. Das

x) Bei der acidifizierenden Wirkung spielen drei Effekte, nämlich der elektrostatische, der induktive und der elektromere Effekt eine Rolle.

freie Elektronenpaar des Stickstoffatoms kann einen Acylrest nicht fest binden. Mit anderen Worten: ein quarternäres Ammoniumkation, welches Acyl enthält, ist nicht stabil."

Trotz dieser Behauptung, welche die Instabilität der Acyloniumverbindungen fordert, kann man aber nicht behaupten, daß solche Verbindungen überhaupt nicht existieren.

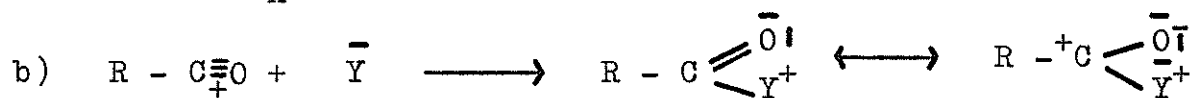
Es ist schon lange bekannt, daß z.B. eine Lösung von konzentrierter Schwefelsäure in Eisessig den elektrischen Strom leitet, was nach Brönstedt auf die Bildung von "Acidium-Ionen" zurückzuführen ist, die als Säurederivate vom Amidtypus zwischen den folgenden beiden Formeln tautomer sind(43).



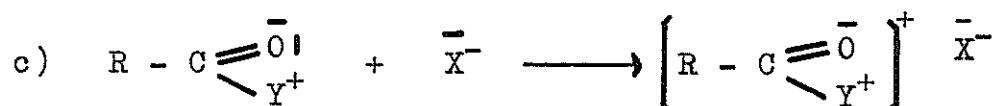
Obwohl diese Acidiumverbindungen sich trotz zahlreicher Bemühungen ebensowenig wie die Oxoniumsalze der Alkoholreihe isolieren lassen, erscheint doch eine nähere Untersuchung der Existenzmöglichkeit dieser Verbindungen erforderlich, vor allem weil bisher nur wenige Arbeiten auf diesem Gebiet erschienen sind.

### Über die theoretischen Grundlagen der Bildung von Acyloniumverbindungen

Die Bildung einer Acyloniumverbindung kann man sich schematisch so vorstellen:



$\bar{Y}$  ist ein neutrales Molekül mit freiem Elektronenpaar wie Pyridin, welches eine größere Basizität aufweist als der Ligand  $X^-$ , der sich als Anion aus obiger Oxoverbindung ablöst.



Der Vorgang a - b ist eine normale Acylierung nur mit dem Unter-







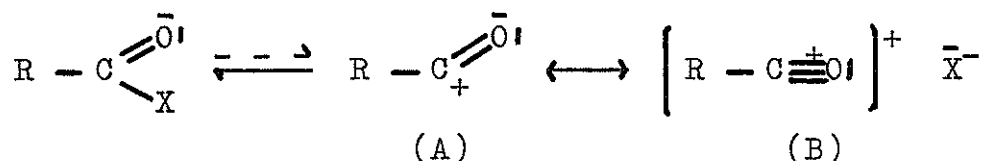
dem extremen Fall einer  $S_N2$ -Reaktion), um so leichter bewirkt es die Abspaltung des Liganden  $\bar{X}$ .

1. Bildungsmechanismus der Acyloxoniumverbindungen.

a) Die Möglichkeit einer direkten Dissoziation der Carbonylverbindung.

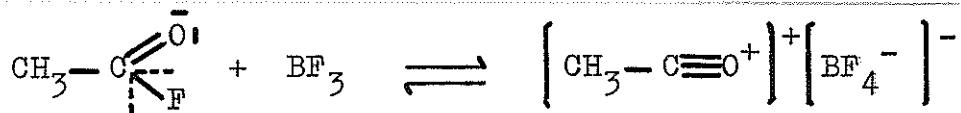
Ist eine Dissoziation, wie bei Stufe a (S.25) gezeigt wurde, überhaupt möglich, oder ist mit einem Reaktionsmechanismus zu rechnen, der über eine Polarisierung der Carbonylgruppe und das Auftreten von Zwischenprodukten verläuft?

Eine nähere Betrachtung der Carboxoniumsalze zeigt, daß sie ihrer ganzen Natur nach die Dissoziationsprodukte der normalen Carbonsäurederivate  $R-CO-X$  darstellen, deren primär entstehende Carbeniumkationen (A) sich sofort durch eine mesomere Elektronenverschiebung zu den wesentlich energieärmeren Carboxoniumionen (B) stabilisieren:



Man muss daher aus der Tatsache, daß selbst die Carbonsäureanhydride, -chloride und sonstigen Derivate starker Säuren keine erkennbare Tendenz zur Dissoziation in Ionen zeigen, schließen, daß das "Dissoziationsgleichgewicht" der meisten Säurederivate vollständig zugunsten der nicht dissoziierten Verbindungen verschoben ist. Mit anderen Worten, die Tendenz des Carboxoniumions zur Anlagerung basischer Reagentien an die äußerst aktive  $-C \equiv O^+$  Dreifachbindung ist so groß, daß auch die nur sehr schwach basischen Anionen der starken Mineralsäuren noch vollständig angelagert werden. Erst die Anionen der noch stärkeren komplexen Säuren, wie z.B. das Fluoborat-Ion, die keinerlei Tendenz zur Bildung nicht dissoziierter Derivate mehr aufweisen, bilden daher stabile Carboxoniumsalze. So kann man z.B. nach Seel(1943) das Acetyl-fluoborat durch folgende Umsetzung wiedergeben:

Nicht über diese Linie hinaus schreiben.



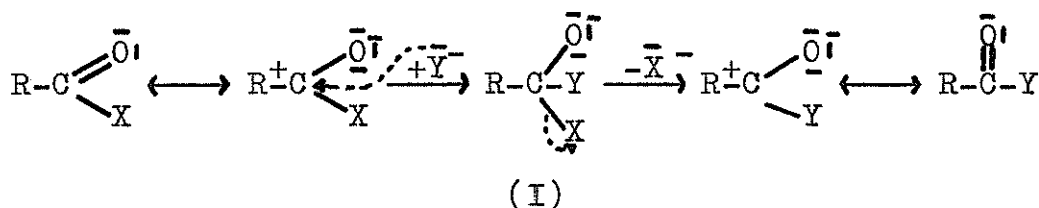
Die Reaktion ist trotz der großen Bildungstendenz des Fluorborations ein reversibler Vorgang, der bei Atmosphärendruck nur unterhalb 0° in der gewünschten Richtung verläuft, während oberhalb +20° bereits der Zerfall in die Ausgangskomponenten überwiegt(47).

Der Extremfall einer Dissoziation ist daher kaum anzunehmen.

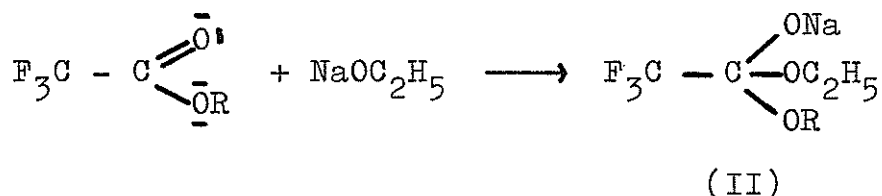
b) Reaktionsverlauf über die polarisierte Carbonylgruppe.

α) Bildung orthoesterartiger Zwischenprodukte.

Eine andere von a) abweichende Vorstellung über den Verlauf der Acylierung zeigt das folgende Schema einer anionoiden Substitution:



Die als Primärprodukt angenommene orthoesterartige Verbindung I ist in Ausnahmefällen beständig, wenn sie ähnlich wie die Aldehydhydratgruppierung im Chloral durch den starken F-Effekt von drei β-ständigen Halogenatomen stabilisiert wird. So kann man z.B. das bei der Umesterungsreaktion entstehende Anlagerungsprodukt von Natriumalkoholat an Trifluoressigester II in kristallisiertem Zustand isolieren(48):

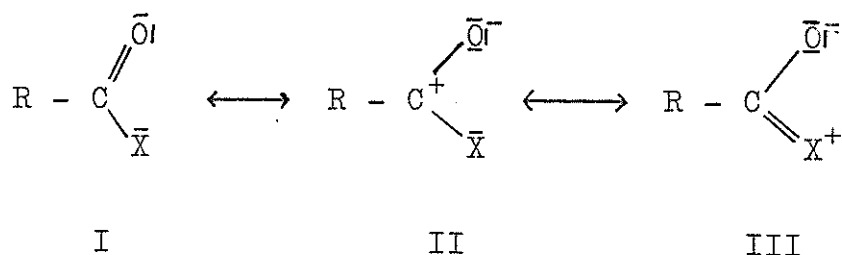


Der Substituentenaustausch geht infolge dieser "Ausweichmöglichkeit" des einen Bindungselektronenpaares im Rahmen einer Mesomerie wesentlich leichter vor sich als bei sämtlichen Alkylierungsreaktionen.

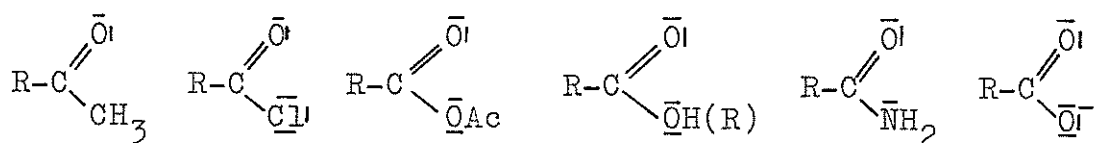
Nicht über diese Linie hinaus schreiben.

β) Einfluß der Basizität des Substituenten X auf die Polarisation der Carbonylgruppe.

Besitzt der Substituent X ein einsames Elektronenpaar, dann ist eine Mesomerie zwischen den folgenden Grenzstrukturen möglich:



Man kann sich nun leicht vorstellen, daß die Beteiligung von III an der Mesomerie mit der Basizität des Substituenten X, d. h. mit seiner Tendenz, ein ungebundenes Elektronenpaar unter Übergang in den Oniumzustand an einer Bindung zu beteiligen, parallel geht. Man sollte daher erwarten, daß der Mesomerieeffekt von den Ketonen ausgehend, in denen der "Substituent X" noch kein einsames Elektronenpaar besitzt, in folgender Reihe zunimmt:



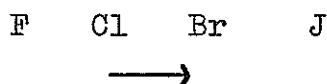
Das ist in der Tat der Fall und zwar äußert sich diese Mesomerie hauptsächlich in den folgenden Effekten:

- I. Die Neigung, typische Carbonylreaktionen einzugehen, nimmt in obiger Reihe von links nach rechts ab, und zwar deshalb, weil bei der Mesomerie zwischen II und III die Oktettlücke des Carbonylkohlenstoffatoms in II, über die sämtliche Carbonylreaktionen verlaufen, zu einem gewissen Grade aufgefüllt wird.
- II. Auch die Ketofunktion im Bereich  $1600 - 1900 \text{ cm}^{-1}$  zeigt dieselbe Reihenfolge; ihre Intensität nimmt mit zunehmender Substitution durch elektronegative Gruppen ab(49).
- III. Die Basizität des Substituenten X geht gegenüber mesomeriefreien Derivaten von X ebenfalls deutlich

zurück, weil das einsame Elektronenpaar durch Beteiligung von (III) an dieser Mesomerie zu einem gewissen Grade beansprucht wird.

So besitzt die Carbonylgruppe in den Säurechloriden, noch ungefähr die gleiche Reaktionsfähigkeit wie in den aliphatischen Ketonen. Beim Übergang über die Carbonsäureanhydride zu den Carbonsäureestern nimmt die Reaktionsfähigkeit der möglichen Carbonylreaktionen deutlich ab, und bei den Carbonsäureamiden, besonders aber bei den Carboxylat-Ionen, verschwindet der Charakter einer Carbonylverbindung schließlich vollkommen(48).

Mit anderen Worten: die Polarisierung der Oxoverbindung geht mit zunehmender Mesomerie, d.h. mit abnehmender Elektronenaffinität des Liganden X zurück, da mesomere Systeme energieärmer und deswegen stabiler sind.



Bei obiger Reihe nimmt die Elektronenaffinität in der Pfeilrichtung ab. Deswegen eignen sich als Ausgangsverbindung für Acyloniums Salze Säurefluoride und Säurechloride, von denen aber erstere aus preislichen Gründen nicht in Frage kommen.

### γ) Polarisierende Wirkung des Lösungsmittels.

Um die Polarisierung der Carbonylgruppe zu erleichtern, sollte man möglichst solche Lösungsmittel wählen, die eine hohe Dielektrizitätskonstante besitzen. Die Auflösung eines Ionenkristalls hängt stark von der Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels ab. Sie ist der Faktor, um den die Wechselwirkung zwischen elektrischen Ladungen durch das Medium verringert wird.

Die Dielektrizitätskonstanten der verwendeten Lösungsmittel stehen in folgender Tabelle:

Nicht über diese Linie hinaus schreiben.

T a b e l l e I

Werte für Zimmertemperatur(50)

für Vacuum	1
Aceton	21,5
Nitrobenzol	36,45
Benzol	2,24
Chloroform	5,14
Methyläthylket.	18
Diäthyläther	4,4
Wasser	81,1

In wässriger Lösung ist also die Anziehung entgegengesetzt geladener Ionen praktisch nur 1/80 der Anziehung im Vakuum. In unserem Fall ist die Verwendung von Wasser natürlich ausgeschlossen, weil sowohl die Säurehalogenide als auch die Acyloniumverbindungen extrem feuchtigkeitsempfindlich sind.

Wie sich im Verlaufe der Arbeit herausstellte, spielt die Dielektrizitätskonstante doch keine so überragende Rolle wie zunächst angenommen wurde, so daß in der Hauptsache mit Äther gearbeitet wurde. Das kommt wahrscheinlich daher, daß die Lösungsmittel, welche größere Dielektrizitätskonstanten haben, zwar die Polarisation der Säurechloride erleichtern, dagegen aber die Kristallbildung zum Acyloniumsalz verhindern.

2. Bildung von Acyloniumverbindungen vom Gesichtspunkt einer Acylierungsreaktion aus betrachtet.

Wie schon angedeutet, kann die Bildung von Acyloniumverbindungen als Acylierung betrachtet werden. Deswegen sollte man die Reaktion auch noch von dieser Seite her näher berücksichtigen.

Andererseits läßt sich erwarten, daß die Acyloniumverbindungen selbst starke Acylierungsmittel darstellen, weil in ihnen das Acylkation ( $R-C \equiv O^+$ ), welches das stärkste bekannte Acylierungsmittel darstellt, schon vorgebildet ist.

Nicht über diese Linie hinaus schreiben.

tionsträge Benzolkern angegriffen wird. In diesem Fall ist  $R-CO ]^+ AlCl_4^-$  der acylierend wirkende Komplex und  $H^+AlCl_4^-$  die zugehörige komplexe Säure.

c) Die Bedeutung des Acylierungspotentials.

Die Übertragung des Acylrestes kann ebenfalls nur auf basische Verbindungen, die ein einsames Elektronenpaar besitzen, erfolgen und geht um so leichter vor sich, je stärker basisch die zu acylierende Substanz ist. Man wählt daher nicht die zu substituierende H-Verbindung, sondern deren Metallsalze, d.h. deren stärker basisches Anion(43). Mit anderen Worten: das Acylierungspotential hängt von dem Basizitätsunterschied zwischen  $\bar{X}^-$  und  $\bar{Y}$  ab. Ein Maß dafür ist der  $P_K$ -Wert. Unter dem  $P_K$ -Wert ist der negative dekadische Logarithmus der Dissoziationskonstante, welche die betreffende Verbindung als Säure bzw. als Base zeigt, zu verstehen. Nach der modernen Säure-Basen-Theorie gibt es keine absolute Base, d.h. eine Verbindung mit höherem  $P_K$  spielt einer Verbindung mit niedrigem  $P_K$ -Wert gegenüber die Rolle einer Base. Die wichtigsten Verbindungen sind in der folgenden Tabelle II nach steigendem  $P_K$ -Wert geordnet. Die schwächsten Basen sind die Halogenionen, denen Anilin, Pyridin, die Amine und das  $OH^-$  Ion als starke Basen gegenüber stehen. Je größer also dieser Unterschied zwischen  $\bar{X}^-$  und  $\bar{Y}$  ist, desto leichter und schneller sollte also die Reaktion(a,b) ablaufen.

T a b e l l e II

$P_K$ - Werte | verschiedener Ionen und Verbindungen  
bei 25°C(51)

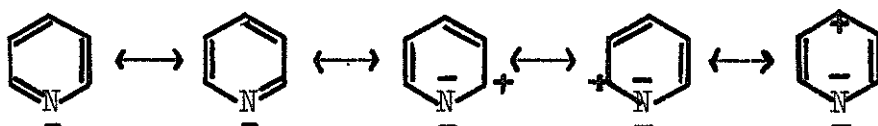
$J^-$	-9
$Br^-$	-6
$Cl^-$	-3
$F^-$	3,14
Anilin	4,58
Pyridin	5,19
Dimethylanilin	5,21
Hexamethylentetramin	8,85
Trimethylamin	9,8
Triäthylamin	10,72
$OH^-$	15,72

Aus diesen Betrachtungen geht hervor, daß die Säurechloride auch hinsichtlich einer Acylierung als Ausgangsverbindungen für Acyloxoniumprodukte am günstigsten sind, da durch Quarternierung ihr Acylierungspotential noch erhöht wird.

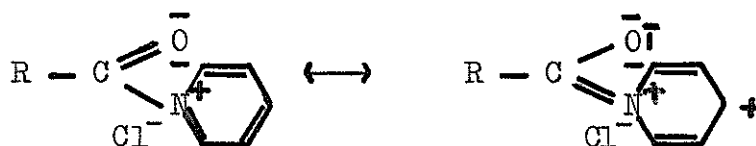
Bei der Herstellung der Acyloxoniumverbindungen wurde als Quarternierungsmittel Pyridin gewählt und zwar aus folgenden Gründen:

Pyridin ist eine tertiäre Base. Als Basen kommen für unseren Zweck nur tertiäre Stickstoffderivate in Frage, die nicht mehr unter HCl-Abspaltung acylierbar sind, wie es in der Schotten - Baumannschen Reaktion der Fall ist.

Außerdem ist das freie Elektronenpaar am Stickstoff nicht an der Mesomerie des Kerns beteiligt, und da die Elektronegativität des Stickstoffatoms größer ist als die der benachbarten Kohlenstoffatome im Ring, ist nun folgende Mesomerie möglich:



Deshalb ist in den Acyloxoniumverbindungen eine Mesomeriestabilisierung durch Pyridin möglich:



Im Bezug auf die verwendete Base sind bei der Bildung der Acyloxoniumverbindungen noch folgende Gesichtspunkte zu berücksichtigen.

Wie aus der Tabelle II ersichtlich ist, wären Trimethylamin wegen seiner größeren Basizität als Pyridin und Dimethylanilin wegen seiner ungefähr gleichen Basizität wie Pyridin für die Umsetzung zu Acyloxoniumverbindungen ebenfalls in Frage gekommen.

Aber einerseits sind die sterischen Verhältnisse bei Trimethylamin(bzw. Triäthylamin) und Dimethylanilin viel ungünstiger als bei Pyridin; andererseits ist die Möglichkeit einer Abschirmung des freien Elektronenpaares am tertiären Stickstoffatom durch die Methyl- oder Äthylgruppen beim Trimethyl-, Triäthylamin und Dimethylanilin größer als beim Pyridin. Außerdem stehen am Stickstoffatom des Pyridins auf Grund der Mesomerie sogar zwei Elek-

tronenpaare zur Verfügung.

Zur Herstellung von Acyloniumverbindungen scheint Pyridin das geeignetste Amin zu sein, weil es genügend basisch ist, um die Additionsverbindung mit Säurechloriden zu bilden und weil es nicht genügend basisch ist, um aus dem Säurechlorid HX abzuspalten, wie es bei den stärker basischen tertiären Aminen der Fall ist.

W.E. Hanford und J.C. Sauer(38) entwickelten sogar eine Methode zur Herstellung von Ketenen durch HX-Abspaltung aus Säurehalogeniden mittels stark basischer tertiärer Aminen. Die Ketene, die nach dieser Methode hergestellt wurden, sind in einer Tabelle aufgeführt. Es zeigte sich, daß die Ausbeute an Keten mit Tripropylamin quantitativ, mit Chinolin beträchtlich weniger ist, während die thermische HCl-Abspaltung sehr niedere Ausbeuten gibt. Unter normalen Bedingungen spaltet man dabei aus den Säurechloriden das HX mit einem leichten Überschuß tertiärer aliphatischer Amine ab und zwar in inerten Lösungsmitteln wie Äther,  $\text{CCl}_4$ , Benzol, Toluol, usw. Trimethylamin scheint die geeignetste Verbindung zu sein, weil sein Hydrochlorid in den erwähnten Lösungsmitteln schwer löslich ist. Zur Herstellung läßt man die Mischung stehen, filtriert ab und destilliert das Keten bei möglichst niederem Druck. Dimethylanilin und Pyridin sind für diesen Zweck schlecht geeignet. Im Falle der Mesitylphenyllessigsäure vermuten die Autoren, daß die Entstehung von Keten bei der thermischen Zersetzung durch katalytische Wirkung von Spuren Pyridinhydrochlorid verursacht wird <sup>x)</sup>.

Wegen dieser Möglichkeit einer HCl-Abspaltung bei der Einwirkung von Pyridin auf Säurechloride wurde in vorliegender Arbeit bei möglichst tiefen Temperaturen gearbeitet. Das war auch deshalb erforderlich, weil die meisten Acyloniumverbindungen so reaktionsfähig waren, daß sie sich teilweise schon bei Zimmertemperatur zersetzten. Nur im Falle des Benzoylpyridiniumchlorids wurde eine Ausnahme gemacht.

---

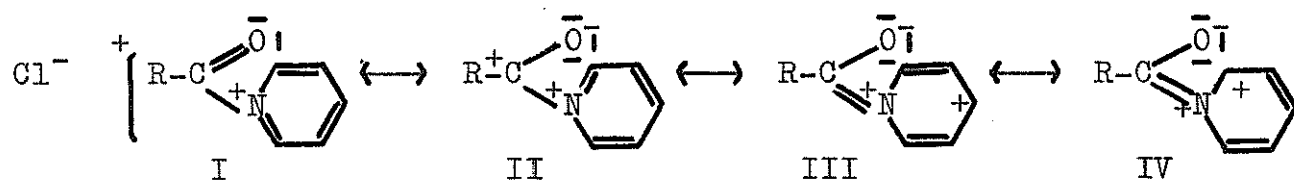
x) Mesitylphenyllessigsäure wird zunächst durch  $\text{SOCl}_2$  ins Säurechlorid übergeführt, und zwar in Benzol, das wenig Pyridin enthält. Das entstehende Pyridinhydrochlorid wird abfiltriert und das Filtrat wird destilliert, wobei thermische Zersetzung eintritt.



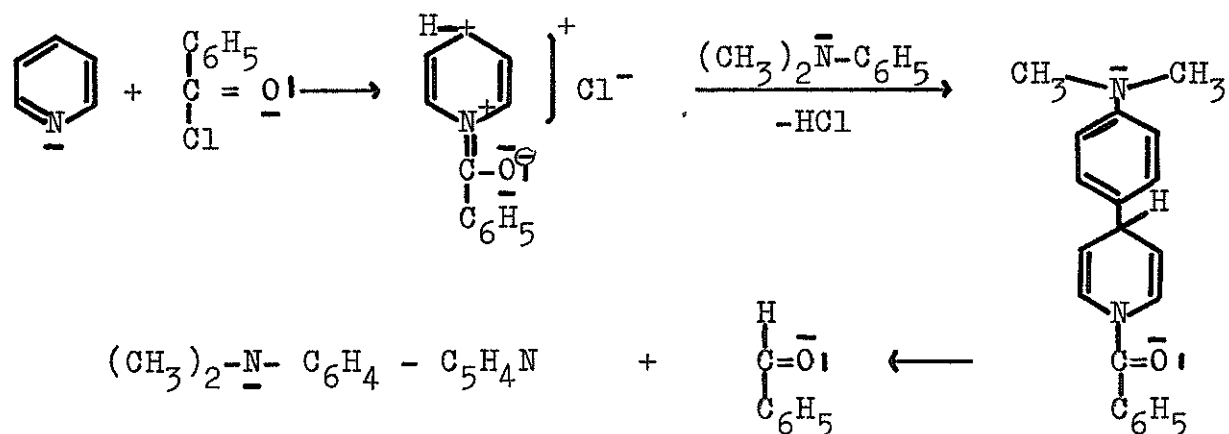
Um eine systematische Untersuchung durchzuführen, ist es erforderlich, eine größere Anzahl von Säurechloriden einzusetzen. In der vorliegenden Arbeit wurden mono- und bifunktionelle Verbindungen aliphatischer, aromatischer und gemischt aromatisch-aliphatischer Natur verwendet. Im Fall der aromatischen Säurechloride kommt noch die Möglichkeit dazu, kernsubstituierte Verbindungen zu verwenden. Doch zuvor sei eine kurze Diskussion der sich dabei ergebenden Möglichkeiten und Stabilitätsverhältnisse vom Standpunkt der modernen Elektronentheorie aus erlaubt.

Überblick über die Stabilitätsverhältnisse der Acylpyridiniumverbindungen vom Standpunkt der Elektronentheorie.

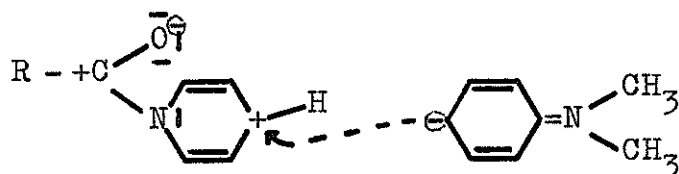
Die Konstitution der Acylpyridiniumverbindungen kann am besten mit folgenden Formeln erläutert werden:



Hierbei geht das einsame Elektronenpaar am Stickstoff eine semi-polare Atombindung ein. Das Chlorid-Ion ist durch eine Ionenbeziehung gebunden(I). Die Elektronegativitätsunterschiede zwischen Kohlenstoff und Sauerstoff haben zur Folge, daß der Carbonylkohlenstoff eine positive Ladung annimmt(II). Schon diese Formulierung ist ein Anhaltspunkt dafür, daß derartige Verbindungen stark labil sind, weil zwei positive Atome in unmittelbarer Nachbarschaft stehen. Das Bindungselektronenpaar zwischen Kohlenstoff und Stickstoff sitzt allerdings mehr auf der Seite des Stickstoffatoms, weil dieses elektronegativer ist. Deshalb sind die Formeln III-IV nur zu einem geringen Prozentsatz an der Mesomerie beteiligt und es besteht sogar umgekehrt die Tendenz, das Bindungselektronenpaar vom Carbonylkohlenstoffatom abzuziehen, sobald ein nucleophiler Partner es ersetzen kann. Eine gewisse Wahrscheinlichkeit für das Vorhandensein der Grenzformen III und IV bietet die von E.Koenigs und E.Ruppelt gefundene Reaktion(52), bei der aus Benzoylchlorid, Pyridin und Dimethylanilin unter Feuchtigkeitsabschluß und mit Kupfer als Katalysator das 4-(p-Dimethylamino-phenyl)-Pyridin mit guter Ausbeute entsteht:

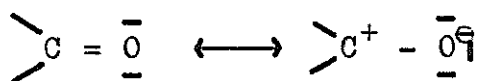


Eine andere Erklärung, welche die Formel III und IV nicht benötigt, geht dahin, daß der Elektronenmangel im Pyridinkern, der durch die Carbonylverbindung noch verstärkt wird, dafür verantwortlich ist, daß das Dimethylanilin in der p-Stellung des Pyridins nucleophil angreift:



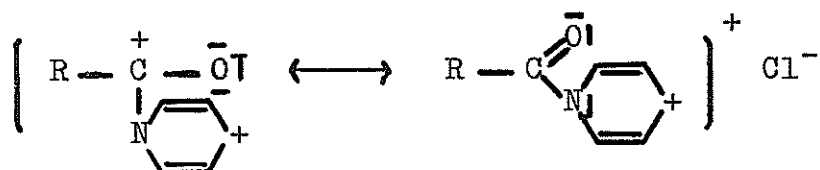
Eine große Rolle zur Stabilisierung von Acyloniumverbindungen spielt der Rest R.

Jeder Struktureinfluß, durch den Elektronen vom Carbonylkohlenstoffatom abgezogen werden, drängt nun die Beteiligung der polaren Struktur zurück,



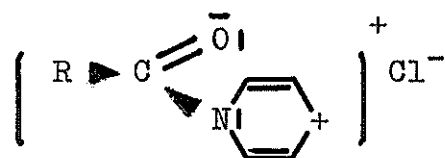
weil die Elektronegativität des Kohlenstoffs bei einer Verarmung an Elektronen erhöht wird. Es kommt daher zu einer Erhöhung der Kohlenstoff-Sauerstoff-Bindungsordnung, mit der die Vergrößerung der Kraftkonstanten der Carbonylvalenzschwingung parallel läuft. Alle Substituenten also, die durch ihren mesomeren und induktiven Effekt von dem Carbonylkohlenstoffatom Elektronen abziehen, erhöhen die Carbonylfrequenz, während alle Substituenten, die Elektronen abgeben, die Carbonylfrequenz wegen der Verminderung der Carbonylbindungsordnung herabsetzen(49).

Falls der Rest R einen Elektronenacceptor darstellt, ist die Beteiligung der polaren Struktur der Carbonylgruppe zurückgedrängt:



Das führt zu folgenden Schlüssen:

- 1) Die mesomeren Grenzstrukturen III und IV sind noch mehr zurückgedrängt, d.h. sie spielen keine Rolle mehr.
- 2) Der Elektronenzug aus dem Pyridinkern ist nicht mehr so stark d.h. das Bindungselektronenpaar zwischen Carbonylkohlenstoffatom und dem Stickstoffatom des Pyridins wird nicht mehr so wie vorher vom Carbonylkohlenstoffatom beansprucht werden, und mehr auf der Seite des Stickstoffatoms sein:



Das bedeutet aber noch nicht, daß Pyridin abgespalten wird, da das Carbonylkohlenstoffatom:

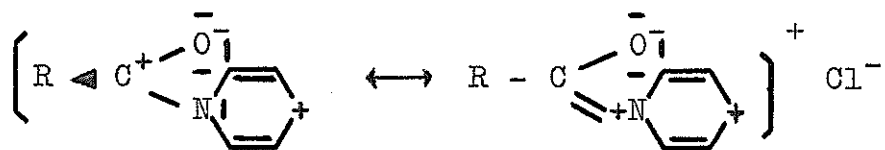
- durch den Rest R,
- durch die höhere Elektronegativität des Sauerstoffatoms,
- durch das quaternierte Stickstoffatom und
- durch den Elektronenmangel im Pyridinring

positiviert wird. Deswegen soll das Carbonylkohlenstoffatom doch einen bestimmten Anspruch auf das C-N-Bindungselektronenpaar haben. Die Abspaltungstendenz des Pyridinkerns wird deshalb erst durch einen nucleophilen Angriff ausgelöst werden.

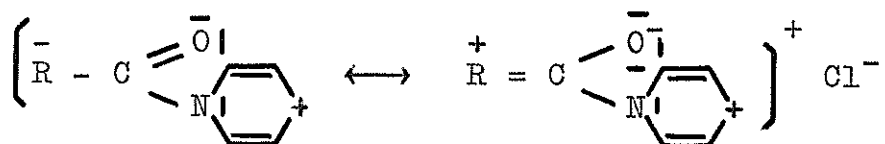
- 3) Andererseits ist die Positivierung des Carbonylkohlenstoffatoms durch Zurückdrängung der polaren Struktur zum Teil aufgehoben. Mit anderen Worten: das Carbonylkohlenstoffatom hat keine Elektronenlücke.

Erst wenn der Rest R in der Lage ist, Elektronen an das Carbonylkohlenstoffatom abzugeben, kann sich die polare Grenzstruktur der Carbonylgruppe ausbilden. Das hat zur Folge, daß das Carbonylkohlenstoffatom eine Elektronenlücke erhält. Nun spielen aber auch die Grenzstrukturen III und IV eine Rolle.

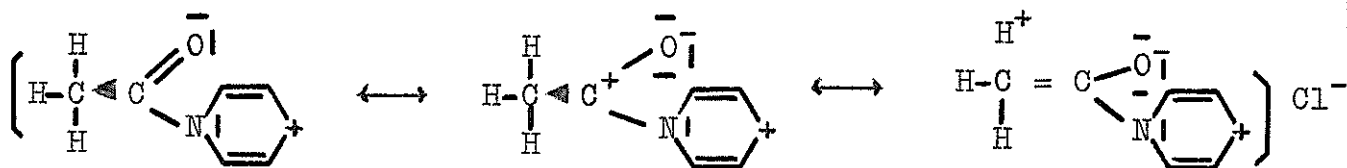
Durch die Elektronenverschiebung aus dem Pyridin kann diese Oktettlücke beseitigt werden. Außerdem steigt mit der Zahl der Grenzstrukturen die Stabilität eines Moleküls. Dadurch aber wird der Elektronenmangel im Pyridinkern erhöht.



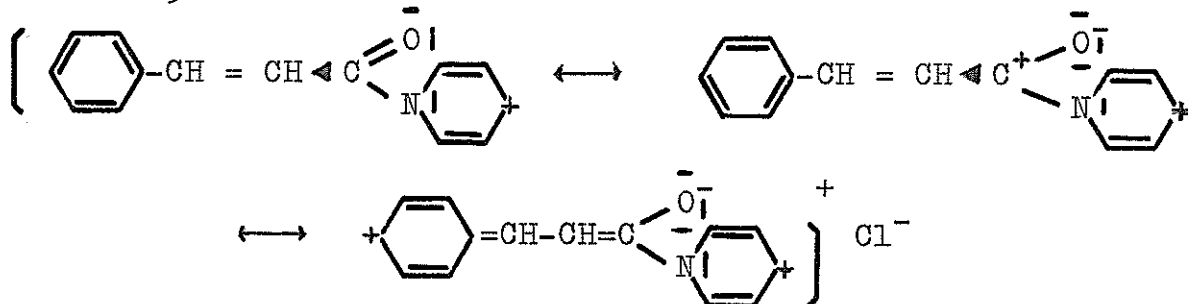
Wenn nun der Rest R dem Carbonylkohlenstoffatom ein Elektronenpaar zur Verfügung stellt, kann der Pyridinstickstoff sein Elektronenpaar wieder an sich ziehen und nun spielen Grenzstruktur III und IV keine Rolle mehr. In diesem Fall sieht die Resonanzstabilisierung des Moleküls wie folgt aus:



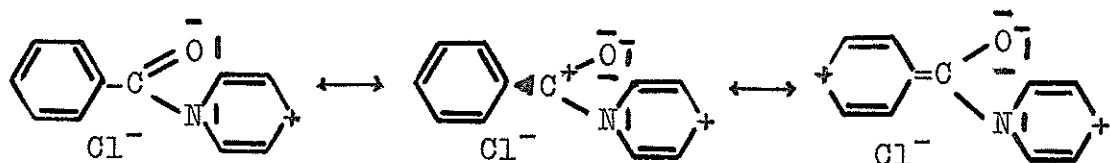
Zusammenfassend lässt sich also sagen, daß die stabilisierende oder labilisierende Wirkung des Restes R auf die Acyloniumverbindung nicht grundsätzlicher sondern gradueller Art ist. Es besteht ein Kräftespiel zwischen der Carbonylgruppe, dem Rest R und dem Pyridinkern. Genauere Angaben darüber lassen sich nur durch physikalische Messungen (Dipolmomente, IR-Spektren) erhalten. Wenn  $\text{R} = \text{CH}_3$  ist, sind diese Grenzfälle als Folge der Hyperkonjugation verständlich:



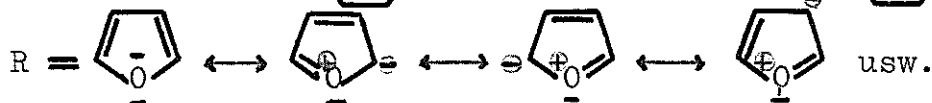
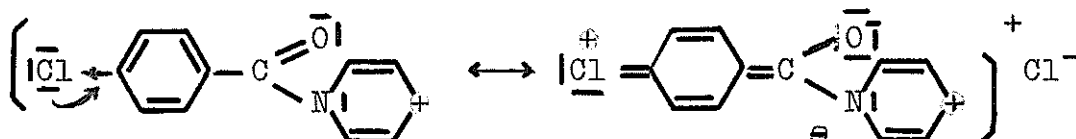
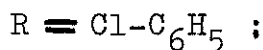
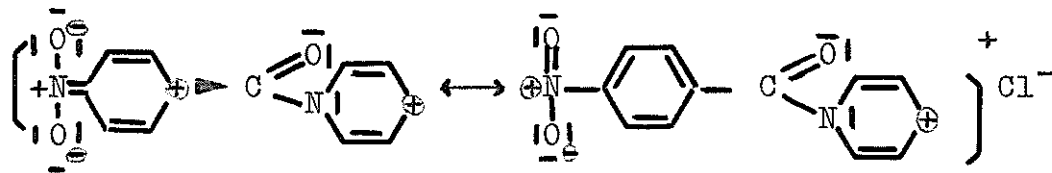
$\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5\text{-CH=CH-}$ ; hier kommt folgende Mesomerie in Frage:



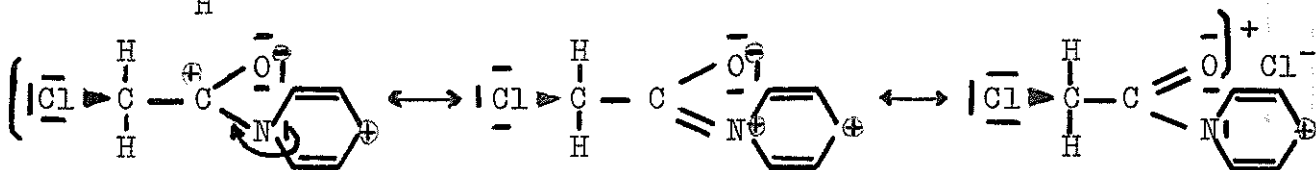
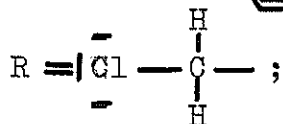
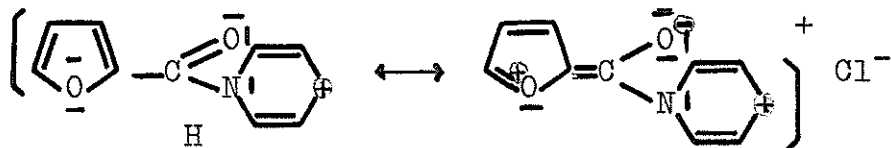
$\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$ ;



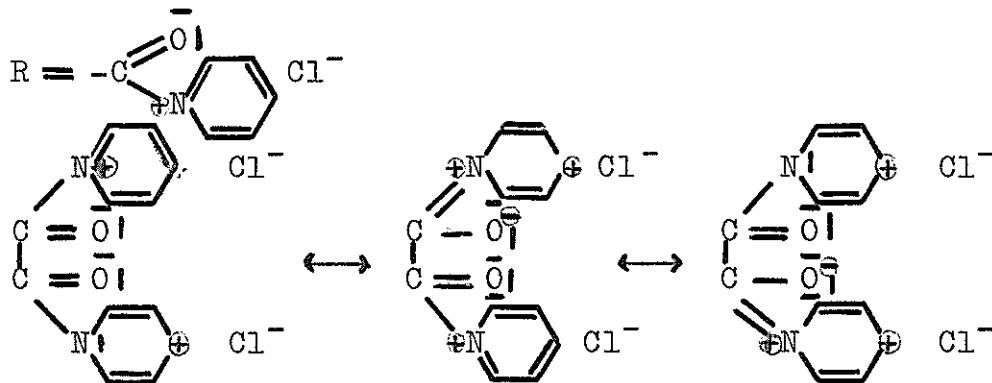
Der Benzolkern kann, wenn er an ein elektronenziehendes System gebunden ist, als Elektronendonator dienen, wie es z.B. bei Nitrobenzol der Fall ist.  $R = O_2N - C_6H_5$ :

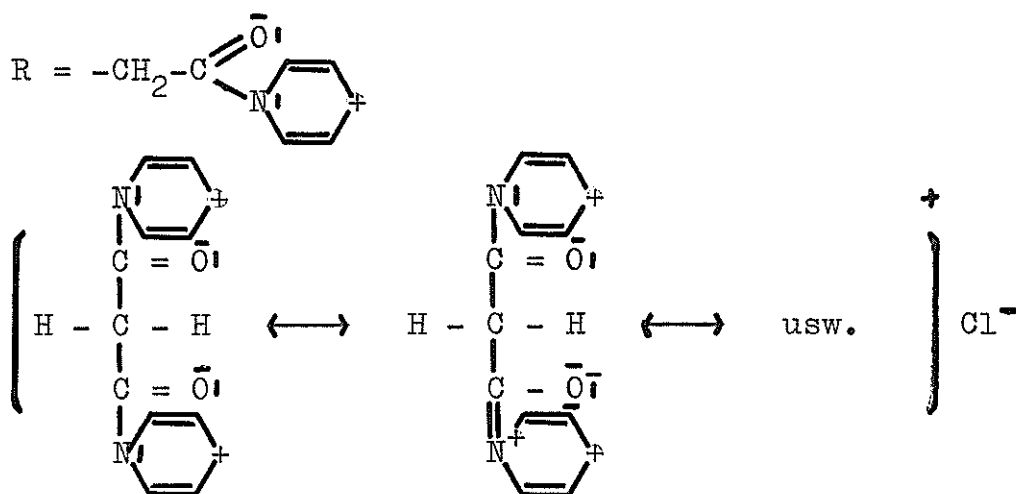


Alle vier Kohlenstoffatome am Furan nehmen im Rahmen dieser Mesomerie Carbeniat-Charakter an. Damit zusammenhängend kann man sich beim  $\alpha$ -Furoylpyridiniumchlorid folgende Mesomerie denken:



Der zweite Grenzfall soll wenig an der Mesomerie beteiligt sein:

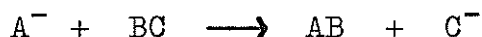




Wegen der Vinylogieregel sieht die Mesomerie beim Terephthalsäurepyridiniumchlorid wie beim Oxalsäurepyridiniumchlorid aus.

Einige Bemerkungen zum Begriff Nukleophilie

Entsprechend der Elektronentheorie werden die chemischen Reaktionen als Redoxreaktionen in dem Sinne betrachtet, daß ein System mit Elektronenüberschuß und genügend niedriger Elektronegativität mit einem System reagiert, das Elektronenmangel und ausreichend hohe Elektronegativität besitzt. Eine Reaktion kann also nicht stattfinden, wenn die Nucleophilie bzw. Elektrophilie nicht genügend hoch ist. Nach der Definition von Ingold sind Reagenzien, welche Elektronen an ein anderes Atom abgeben oder mit ihm teilen können, nucleophil. Da eine Verbindung ein freies Elektronenpaar besitzen muss, um ein Proton aufnehmen zu können, sind auch alle basischen Reagenzien nucleophil (Lowry-Bronsted-Lewis). Sowohl "nucleophil" wie "basisch" bedeutet also, daß ein Bestreben vorhanden ist, ein freies Elektronenpaar zur Verfügung zu stellen, um eine neue kovalente Bindung zu bilden. Nach einem Vorschlag von Swain und Scott (58) wird im Zusammenhang mit den Reaktionsgeschwindigkeiten der Begriff "nucleophil" verwendet, während "basisch" sich auf die Gleichgewichtsbedingungen bezieht: z.B. soll die Reaktion



eine größere Geschwindigkeitskonstante besitzen als die Reaktion



bei einer bestimmten Temperatur und in einem bestimmten Lösungsmittel. Man sagt dann, daß das  $A^-$  - Ion gegenüber BC stärker nucleophil ist, als das  $A'^-$  - Ion. Andererseits wird die Tatsache, daß das Gleichgewicht in der zweiten Reaktion weiter rechts liegt, dadurch ausgedrückt, daß man sagt, das  $A'^-$ -Ion sei unter diesen Bedingungen basischer als das  $A^-$ -Ion. Mit anderen Worten: auch der Ablauf einer Reaktion mit großer Triebkraft braucht nicht einzutreten, wenn die Reaktion gehemmt ist. Diese Frage läßt sich auf thermodynamischen Wege jedoch nicht klären, sondern erfordert kinetische Betrachtungen, wie es bei der Diskussion der Reaktionsgeschwindigkeiten der Fall ist. Bis jetzt steht lediglich fest:

- A) die Nucleophilie wird in allen Fällen durch elektronenabgebende Substituenten erhöht.
- B) in einer bestimmten Gruppe des Periodensystems steigt die Nucleophilie mit dem Atomgewicht.
- C) Nucleophilie und Basizität sind in vielen Fällen einander proportional; in manchen Fällen aber genau entgegengesetzt:

	$F^-$	$Cl^-$	$Br^-$	$I^-$	
Basizität( $pK_a$ )	3,14	-3	-6	-9	
Nucleophilie	2,0	3,04	3,89	5,04	nach Swain(59)
	-0,27	1,24	1,51	2,06	nach Edwards(60)

Die erwähnte Zunahme der Nucleophilie wird im allgemeinen auf die Zunahme der Polarisierbarkeit zurückgeführt, die von einer Vergrößerung des Abstandes zwischen Kern und äußerer Elektronenschale herrührt. In neueren Arbeiten von J.O.Edwards(61) wird erklärt, daß zwischen Polarisierbarkeit, Basizität und Nucleophilie eine Beziehung besteht, aber auch seine Theorie ist im Entwicklungsstadium begriffen und kann zur quantitativen Erklärung der Reaktionen der Acyloniumverbindungen noch nichts beitragen. Bei den Reaktionsgeschwindigkeiten spielen sowohl der Einfluß der Struktur A im Molekül AB wie auch der Einfluß der Gruppe B, welche substituiert wird, eine Rolle. Auch die Empfindlichkeiten der Reaktionspartner gegenüber Änderungen der Nucleophilie bzw. Elektrophilie sollen bei den quantitativen Betrachtungen der Reak-

tionsgeschwindigkeiten bekannt sein. Eine quantitative Beschreibung unserer Reaktion, welche den nucleophilen Angriff des Lösungsmittels Wasser bei Acylierungen mit Acyloniumverbindungen darstellt, war deshalb leider nicht möglich. Obwohl zwar die Gleichung Swain's

$$\log \frac{k}{k_0} = sn + s'e \quad \begin{array}{l} n = \text{Nucleophilie} \\ e = \text{Elektrophilie} \end{array}$$

unabhängig davon ist, ob der Reaktionsmechanismus  $S_N1$  oder  $S_N2$  ist, und sie für quantitative Beschreibungen aller nucleophilen Substitutionen am Kohlenstoff, einschließlich der Solvolysen vorgeschlagen worden ist, fehlen die Werte für  $s$  und  $s'$  (die Empfindlichkeiten der Reaktionspartner gegenüber Änderungen der Nucleophilie bzw. der Elektrophilie) in unserem Fall.

Die Spezialfassung von obiger Gleichung

$$\log \frac{k}{k_0} = sn$$

ist ebenfalls unbrauchbar, da hier das Wasser als Standard verwendet wird ( $n=0$ ,  $e=0$ ).

Die Gleichung von Edwards

$$\log \frac{k}{k_0} = E_n + BH \quad \begin{array}{l} E_n = E^0 + 2,6 \\ H = pK_a + 1,74 \end{array}$$

ist ebenfalls nicht zu gebrauchen, da auch hier die  $E^0$ - (Oxydationspotential des nucleophilen Partners) und  $pK_a$  - Werte (die Dissoziationskonstante der konjugierten Säure des nucleophilen Partners) für die hier beschriebenen Verbindungen unbekannt sind.



Über die Acylierung substantiver Farbstoffe mit Acyloniumverbindungen zur Echtheitsverbesserung von Färbungen.

Das Ziel dieser Arbeit war es, die Hydroxyl-, Carboxyl- und Aminogruppen der substantiven Farbstoffe mit Acyloniumverbindungen zu acylieren und dadurch eine Waschechtheitsverbesserung zu erreichen.

Bei der Acylierung handelt es sich um eine Substitution an der Carbonylgruppe. Infolge der höheren Elektronegativität des Carbonylsauerstoffes kann die Anlagerung des neuen Substituenten leichter stattfinden. Deswegen ist die Zahl der Acylierungsreaktionen größer als die der Alkylierungsreaktionen. Die Acylierung verläuft schneller als die Alkylierung. Acylverbindungen sind aber auch meist viel weniger stabil. Esterverseifungen, Umesterungen, Verseifung der Säureamide sind auch Acylierungsreaktionen.

Die Acylierung der Amine geht infolge ihrer basischen Natur im allgemeinen leicht vor sich und kann außer mit den typischen Acylierungsmitteln auch mit Estern und sogar mit freien Carbonsäuren durchgeführt werden. Die Acylierung mit Säurechloriden erfordert zur Bindung der entstehenden Säure ein zweites Mol Amin oder Pyridin oder Alkali.

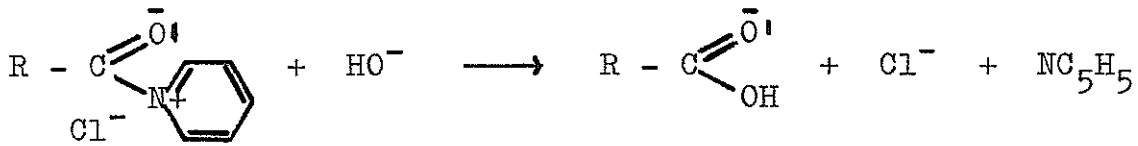
Die Acylierung von Carbonsäuren erfolgt am besten durch die Umsetzung der Säurechloride mit den Salzen der betreffenden Carbonsäuren:



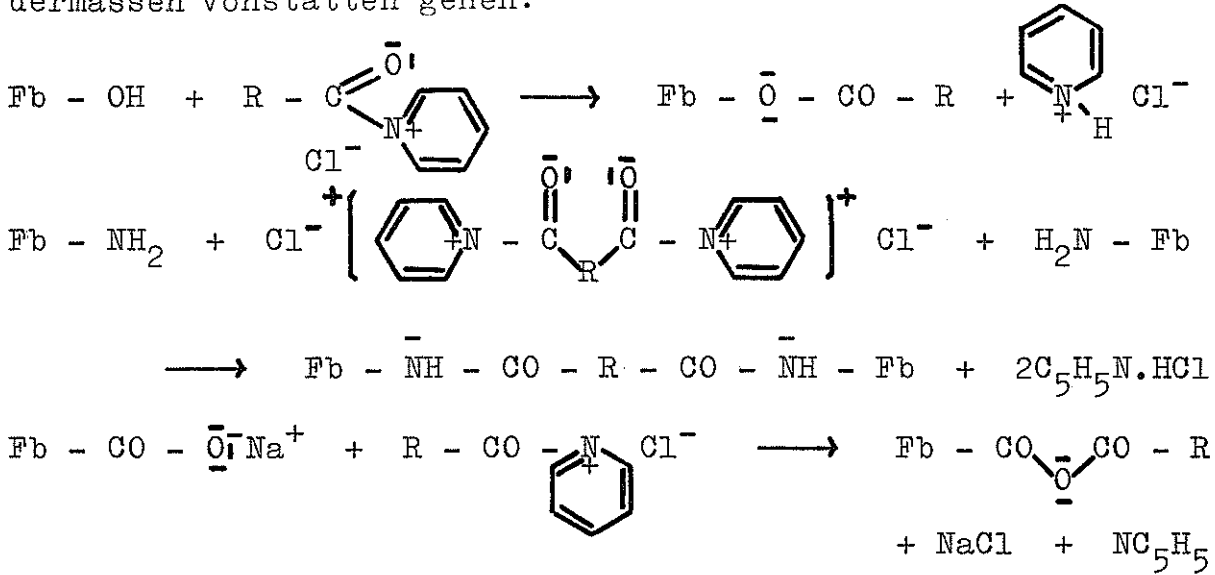
Die Säurechloride reagieren mit den Alkoholen unter HX-Entwicklung. Pyridin oder Alkali wird hier für die Bindung des HX verwendet.

Bei der Acylierung von substantiven Farbstoffen mit Acyloniumverbindungen ist die Zugabe von Alkali zur Bindung von HX nicht erforderlich, da im Verlaufe der Acylierung das freiwerdende Quaternierungsmittel (Pyridin) diese Aufgabe übernimmt. Außerdem würde sonst als Nebenreaktion eine Acylierung des OH<sup>-</sup>- Ions erfolgen, dessen Basizität größer ist als die der Hydroxyl-,

Amino- und Carboxylgruppen der Farbstoffe:



In unserem Fall sollte die Acylierung der funktionellen Gruppen der substantiven Farbstoffe durch Acyloxoniumverbindungen folgendermassen vonstatten gehen:



Wie aus den obigen Gleichungen ersichtlich ist, erfolgt dadurch eine Vernetzung oder Molekülvergrößerung der substantiven Farbstoffe. Man hoffte damit eine Erhöhung der Naßechtheitseigenschaften der substantiven Farbstoffe zu erzielen, wie es bei den anderen Arbeiten teilweise gelungen ist. (s. Einleitung!)

Da der Farbstoff auf der Faser in sehr feiner Verteilung vorliegt, ist diese Acylierung nicht ausgeschlossen, obwohl die Arbeitsbedingungen bei der Nachbehandlung auf der Faser weniger günstig sind als bei einem Reagenzglasversuch, bei welchem die beiden Reaktionskomponenten in homogener Phase vorliegen.

### III. Experimenteller Teil

#### Vorschrift für die Herstellung von Acylpyridiniumsalzen

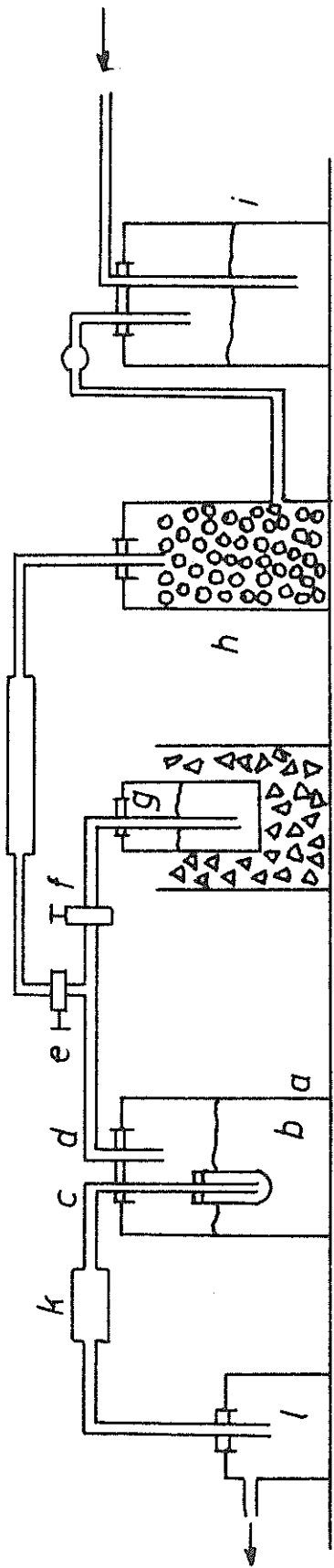
0,1 Mol frisch destilliertes Säurechlorid wurde in einer ausreichenden Menge absolutem Äther gelöst. Dieser Lösung, welche sich in der geschlossenen Flasche des Apparates, der auf S. 48 beschrieben ist, oder in einem mit einem Trockenrohr versehenen Erlenmeyerkolben befand, wurden 30 ml ätherische Lösung von 0,1 Mol (bei bifunktionellen Säurechloriden 0,2 Mol) Pyridin zugefügt. Die beiden Lösungen werden, bevor sie zusammengebracht wurden, in einer Eis-Kochsalz-Mischung auf  $10^{\circ}$ - $15^{\circ}$ C gekühlt. Tritt dabei Abscheidung von Säurechlorid ein, so wird mit weiterem Äther verdünnt. Außerdem ist stets ein vorsichtiges und schnelles Arbeiten nötig, weil die meisten Acyloniums Salze äußerst hygroskopisch sind und schon während der Darstellung, beim Filtrieren oder beim Einwiegen zerlaufen. Das Zusammengeben der Lösungen muss so erfolgen, daß die Temperatur von  $0^{\circ}$ C nicht überschritten wird, da die Reaktion stark exotherm ist. Es scheiden sich bald Kristalle ab; unter Umständen erstarrt die ganze Mischung zu einem festen Brei. Nach Beendigung der Reaktion wurde die Masse möglichst schnell abfiltriert und kurz mit absolutem Äther gewaschen. Sie wird schnell in einen Exsikkator gebracht und über  $P_2O_5$  aufbewahrt. Die quantitativen Analysen können, wenn überhaupt, nur mit ganz frischem Produkt ausgeführt werden.

Bedienungsanweisung des Apparates nach E. Fischer

Für manche Präparate ergab der von E. Fischer(54) empfohlene Apparat gute Ergebnisse. Die Sauggeschwindigkeit war nicht besonders hoch, trotzdem erwies sich diese Vorrichtung wegen des sicheren Feuchtigkeitsausschlusses als gut brauchbar.

Abb. I

Bedienungsanweisung: a ist ein am Boden runder Glaszylinder, in welchem die Reaktion vorgenommen wurde und b der Tonfilter, in den mittels eines Gummistopfens das Rohr c, das fast bis zum Boden reicht, eingesetzt ist. Die Flasche a ist mit einem doppelt durchbohrten Gummistopfen verschlossen, durch den die Röhren c und d führen. Diese Flasche sitzt in der Kältemischung. d verzweigt sich in e und f, die beide mit Gashähnen versehen sind; f dient dazu, die Waschflüssigkeit aus der Flasche g zu entnehmen, e führt zu dem mit Calciumchlorid (besser mit  $P_2O_5$ ) gefüllten Turm h und der mit Schwefelsäure gefüllten Flasche i, die dazu dienen, einen trockenen Luftstrom in a hineinzuleiten. Das Rohr c steht durch den Gummischlauch k mit der Saugflasche l in Verbindung. Wird bei l evakuiert, so geht die in der Flasche a enthaltene Flüssigkeit durch die Tonzelle und das Rohr c dorthin. Gleichzeitig läßt man durch e einen langsamen, getrockneten Luftstrom in das Gefäß eintreten. Um zu waschen, schließt man den Hahn bei e und öffnet bei f, worauf die Waschflüssigkeit aus der Flasche g nach a übertritt. g enthält frischen getrockneten Äther. Damit das Übersteigen des Waschmittels erleichtert wird, ist es ratsam, die Flasche a, durch ein drittes Rohr mit Hahn direkt mit der Saugpumpe zu verbinden. Zum Schluß wird abgesaugt unter gleichzeitigem Zutritt des getrockneten Luftstromes, dann der Niederschlag möglichst rasch in einen Vakuumexsikkator überführt und hier getrocknet.



Die Herstellung des Acetylpyridiniumchlorides

Diese Verbindung wurde erstmalig von M.Dennstedt und J.Zimmermann(20) erwähnt. Nach ihren Angaben ist die Substanz in Form hygroskopischer weisser Kristalle erhältlich, welche man im Exsikkator unzersetzt aufbewahren kann. W.M.Dehn(30) gibt den Schmelzpunkt( $F = 118^{\circ}\text{C}$ ) und Cl-Werte dieser Substanz an. Ebenso berichteten K.Freudenberg und D.Peters(34) über Analysenergebnisse dieser Substanz auch mit der Bemerkung, daß sie sowohl in Wasser als auch für sich allein wenig beständig sei, was gegen die Behauptungen von Dennstedt und Zimmermann spricht. D.M.Smith und W.M.D.Bryant(53) sind der Meinung, daß Acetylpyridiniumchlorid für Alkoxy- oder Hydroxylbestimmung brauchbar sei, weil es sich mit Wasser oder Alkohol in  $\text{CH}_3\text{COOH}$  oder  $\text{CH}_3\text{COOR}$  überführen lässt. Meiner Ansicht nach ist die Brauchbarkeit dieser Methode stark anzuzweifeln. V.Prey(36) berichtet auch von dieser Verbindung, jedoch mit einigen kleinen Unterschieden. Seine Cl-Bestimmung entspricht der theoretischen Cl-Menge der Substanz. Aber der Schmelzpunkt der Substanz liegt tiefer als bei W.M.Dehn. Bei  $90^{\circ}\text{C}$  tritt Schwärzung ein, bei  $100^{\circ}\text{C}$  schmolz die Substanz unter Zersetzung. Nach seinen Beobachtungen ist das Präparat ein rosa-rotes kristallines Pulver, welches sich am Licht dunkel färbt und gegen Feuchtigkeit sehr empfindlich ist. Auch für sich allein ist diese Verbindung, wie es auch W.M.Dehn berichtete, unbeständig und zersetzt sich unter Bräunung. Von diesem Präparat sprechen auch H.Adkins und Q.E.Thomson(40). Ihre Analysenwerte für Cl-Bestimmungen weichen jedoch um  $\pm 2\%$  von den berechneten Werten ab.

Diese Berichte stimmen also nicht in allen Punkten überein. Deshalb wurde der Versuch unternommen, diese Verbindung nochmals zu isolieren. Die Reaktion trat unter heftiger Wärmeentwicklung ein, und bald schieden sich weisse Kristalle ab. Die Ausbeute war  $100\%$  der Theorie. Die Kristalle lösten sich unter Zersetzung leicht in Wasser. In der Lösung wurde Pyridiniumhydrochlorid festgestellt. Das Präparat war im Exsikkator nur für kurze Zeit beständig. Mit der Zeit trat jedoch unter rötlich-brauner Verfärbung und stechendem Geruch Zersetzung ein. Das Schmelzverhalten stimmt mit V.Prey überein.

### Die Herstellung von Cl-Acetylpyridiniumchlorid

Die Herstellung wurde nach dem allgemeinen Rezept ausgeführt. Bald fiel ein weisser Niederschlag aus. Cl-Acetylchlorid- und Pyridingeruch waren verschwunden. Die Substanz wurde abfiltriert. Schon beim Filtrieren auf der Nutsche bekam sie erst eine gelbliche und dann aber dunkelgelbe Farbe und schrumpfte in kurzer Zeit zusammen. Deshalb wurde bei einem zweiten Ansatz, die noch ätherfeuchte Substanz in den Exsikkator verbracht und durch Evakuieren von dem restlichen Äther befreit. Dieses Produkt war unbeständiger als Acetylpyridiniumchlorid und verhielt sich in dieser Hinsicht wie Propionylpyridiniumchlorid. In Wasser reagierte es stark sauer. Obwohl es beim Einwiegen zerlief, wurden die C,H-Bestimmungen doch ausgeführt. Die Substanz enthielt Halogen und Stickstoff.

	gefunden	berechnet	berechnet für Säure	berechnet für Anhydrid
für C	39,5	43,75	25,39	28,0
für H	4,24	3,64	3,14	2,33

Die gefundenen Werte lassen immerhin ein stark verunreinigtes Cl-Acetylpyridiniumchlorid vermuten.

### Die Herstellung von Propionylpyridiniumchlorid

Der nächste Vertreter dieser Reihe ist das Propionylpyridiniumchlorid. Es wird in einem Artikel von H.Adkins und Q.E.Thompson(40) kurz erwähnt. Die Verfasser stellten fest, daß Propionylchlorid mit Pyridin ein festes Addukt bildet. Das erhaltene Produkt war nicht rein. Die Analysenergebnisse für Chlorid-Werte variierten um  $\pm 2\%$ . Weitere Angaben werden nicht gemacht.

Das Produkt wurde nach dem allgemeinen Rezept hergestellt. Der Inhalt des Kolbens erstarrte in kurzer Zeit zu weissen Kristallen, welche leicht und flockig waren. Schon während des Filtrierens wurden die Kristalle auf dem Filter dunkelgelb und schrumpften zusammen. Den Versuch wiederholte ich deshalb in dem Apparat nach E.Fischer(54). Das ätherfeuchte Produkt, welches in den Exsikkator verbracht und dort vorsichtig getrocknet wurde, zersetzte sich weiter. Selbst hier blieb nach einiger Zeit eine ver-

harzte, gelbe, klebrige Masse zurück. Sobald sie mit Luft in Berührung kam, erlitt sie dieselbe, dieses Mal schnellere Zersetzung. Außerdem war sie sehr hygroskopisch. Das Produkt enthielt Stickstoff und Halogen. C-H-Bestimmungen waren wiederum unmöglich. Die Lösung reagierte sauer. Der Schmelzpunkt zeigte, daß die deutlichste Zersetzung bei 75°C eintritt.

Aus dem Äther-Filtrat fielen Pyridiniumhydrochloridkristalle aus.

### Die Herstellung von Lauroylpyridiniumchlorid

Das Präparat, welches nach dem allgemeinen Rezept hergestellt wurde, war, solange es noch frisch war, sowohl in Äther als auch in Methanol nicht löslich, wurde aber mit der Zeit löslich. Die Ausbeute betrug hier 82% der Theorie. Es zersetzte sich ungefähr bei 65° - 75°C. Das Präparat war sehr hygroskopisch; eine Zersetzung an der Luft war aber mit blossen Auge nicht festzustellen. Die Substanz wurde in kaltem Wasser sofort unlöslich. Dagegen löste sie sich in heißem Wasser auf. Diese Lösung reagierte sauer. Das Präparat selbst war geruchlos; beim Behandeln mit Bicarbonat-Lösung war starker Pyridingeruch feststellbar. Die Analyse des frisch hergestellten Produktes ergab

		gefunden	berechnet	berechnet f.Säure	berechnet f.Anhydrid
für	C	64,19	68,53	72,00	75,39
für	H	9,42	9,41	12,00	12,04

Als die Bestimmungen nach kurzer Zeit wiederholt wurden erhielt man ständig sinkende Werte:

für	C	63,06	54,98	53,98	52,88
für	H	9,37	7,36	7,61	7,66

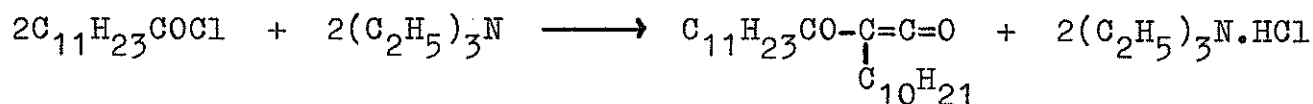
Die Werte entsprechen also am ehesten noch einem verunreinigten Lauroylpyridiniumchlorid.

Aus dem Filtrat fiel nach kurzer Zeit Laurinsäureanhydrid mit dem Smp. 40° - 41°C (aus Alkohol) aus, das nach kurzem Kochen mit Wasser in Laurinsäure vom Smp. 43° - 44°C übergang.

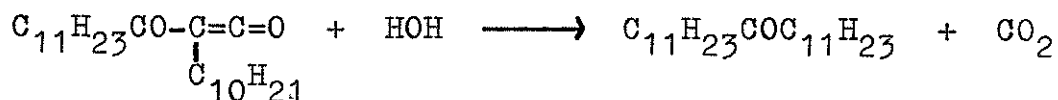
J.C.Sauer(39) beschreibt die Lauron(12-Tricosanon)-Herstellung aus Lauroylchlorid und Triäthylamin: in der ersten Stufe der Re-



aktion, welche unter strengem Feuchtigkeitsausschluß durchführt wurde, bildet sich Lauroylketen:



Durch Behandlung der Mischung mit 2% iger Schwefelsäure bildet sich Lauron



Die Reaktion läuft also zwischen molaren Mengen Säurechlorid und Amin ab, ohne daß die Bildung eines Adduktes beobachtet wurde.

#### Die Herstellung des Oxalyl-1,2-bis-pyridiniumchlorid

Die erste Beschreibung dieses Produktes stammt von H. Owen Jones und H.S. Tasker(28) als weisse feste Verbindung von der Zusammensetzung  $C_2O_2.Cl_2.2C_5H_5N$ . Mit Wasser soll es sich zu  $C_5H_5N.HCl$   $CO$  und  $CO_2$  umsetzen, ohne daß die Bildung von Oxalsäure beobachtet wird. H. Staudinger und H. Stockmann(29) erwähnten die Existenz einer solchen Verbindung, ohne nähere Angaben darüber zu machen. K. Freudenberg und D. Peters(34) beschrieben ziemlich ausführlich die Herstellung der genannten Substanz. Nach ihren Beobachtungen ist diese Verbindung ein gelber sandiger Niederschlag von kugelig angeordneten Kristallen. Die erhaltenen Analysenwerte(C,H und Cl) entsprechen ziemlich gut der erwarteten Zusammensetzung. Die Verbindung zieht die Luftfeuchtigkeit sehr stark unter Erwärmung an und zerläuft zu einer Flüssigkeit. Der Oxalsäurerest zersetzt sich dabei zu Kohlenoxyd und Kohlensäure.

Die Herstellung wurde nach dem allgemeinen Rezept der Acylpyridiniumsalze wiederholt. Es fiel tatsächlich alsbald ein weiß-gelblicher Niederschlag aus. Die Ausbeute betrug 88% der Theorie. Eine Schmelzpunktsuntersuchung war leider nicht möglich, da diese Verbindung zu schnell zerfloß. Mit Wasser zersetzte sie sich sofort unter lebhafter Gasentwicklung. Aus der Lösung wurde nur  $C_5H_5N.HCl$ (Pyridinhydrochlorid) isoliert.

### Die Herstellung des Bernsteinsäuredipyridiniumchlorides

Das nach der allgemeinen Vorschrift erhaltene Produkt färbte sich schnell tief violett. Es wurde schnell abfiltriert und mit getrocknetem Äther gewaschen. Das Filtrat war ebenfalls violett gefärbt. Trotz mehrmaligem Waschen mit absolutem kaltem Äther blieb die Masse violett. Obwohl das Produkt sofort in den Exsikkator verbracht wurde, schrumpfte es zusammen, zerfloß mit der Zeit auch im Vakuum und bekam eine bräunliche Farbe. Es löst sich schnell in Wasser mit tief roter Farbe, unter Zersetzung, welche durch Blasen- und Wärmeentwicklung leicht bemerkbar wurde. Diese Lösung reagiert sauer. Zwischen  $70^{\circ}$ - $90^{\circ}\text{C}$  begann die Substanz sich zu zersetzen und schmolz bei ungefähr  $100^{\circ}\text{C}$ . Vermutlich war das Erzeugnis das gewünschte Additionsprodukt von Pyridin und Bernsteinsäuredichlorid. Es war aber nicht möglich, dies durch eine Analyse zu bestätigen. An der Luft entstand in kurzer Zeit eine klebrige, dunkle Masse. Die Anwesenheit von Stickstoff und Halogen wurde nachgewiesen. Wenn ohne Feuchtigkeitsabschluß gearbeitet wurde, entstand Bernsteinsäureanhydrid ( $F = 119^{\circ}$ - $120^{\circ}\text{C}$ ).

### Die Herstellung des Adipinsäurechlorides

In einem 2 Liter Kolben wurde zu 100 g Adipinsäure allmählich 1200 g Thionylchlorid zugefügt. Der Kolben wurde unter Rückfluß mit einer Heizhaube erhitzt. Als die Säure ganz im  $\text{SOCl}_2$  gelöst war, wurde das überschüssige Thionylchlorid im Vakuum abdestilliert. Der Rückstand wurde unter weiterem Erhitzen in einem Ölbad vorsichtig fraktioniert. Da Adipinsäurechlorid sich während der Fraktionierung zersetzte, war die Ausbeute sehr gering. Adipinsäurechlorid zersetzte sich allmählich auch in geschlossener Flasche, die man im Dunkeln aufbewahrte.  $K_{p_{11-18}} = 125^{\circ}$ - $132^{\circ}\text{C}(55)$ . Die farblose Flüssigkeit wurde mit der Zeit dunkler und bekam einen üblen Geruch.

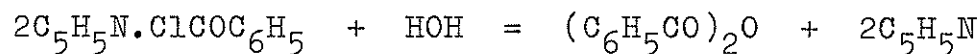
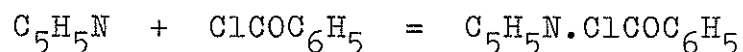
### Die Herstellung von Adipinsäurepyridiniumchlorid

0,1 Mol frisch hergestelltes Adipinsäurechlorid wurde in 30 ml Äther unter Ausschluß von Luftfeuchtigkeit gelöst und in Eis-Kochsalz-Mischung gekühlt. In diese Lösung wurden 0,2 Mol getrocknetes Pyridin in 50 ml absolutem Äther unter Kühlung zugegeben.

Bald schied sich ein farbloser Niederschlag ab. Er wurde abfiltriert und mit trockenem kaltem Äther gewaschen. Auch dieses Produkt ist zersetzlich und reagiert sauer. Das Produkt änderte mit der Zeit seine Farbe auch im Exsikkator. Da die Ausbeute an Adipinsäurechlorid schlecht war und das Addukt sich schnell zersetzte, wurde diese Verbindung nicht näher untersucht.

#### Die Herstellung von Benzoylpyridiniumchlorid

Zum erstenmal berichtete G. Minunni(21) von der Existenz dieser Verbindung. Er behauptete, daß aus zwei Mol von diesem Produkt und einem Mol Wasser Benzoessäureanhydrid entsteht. Er beschreibt das aus äquimolaren Mengen Benzoylchlorid und Pyridin erhaltene Benzoylpyridiniumchlorid als rot violette Flüssigkeit, die langsam kristallisiert.



Auch W.M. Dehn und A. Ball(31) arbeiteten über diese Verbindung. Sie haben aber an Stelle von  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO} \cdot \text{NC}_5\text{H}_5\text{Cl}$  Pyridiniumhydrochlorid-Kristalle bekommen, wie auch das Analysenergebnis bestätigte. Wahrscheinlich waren ihre Ätherlösungen nicht wasserfrei. V. Prey bemühte sich(36) ebenfalls, diese Verbindung in Kristallform zu bekommen. Er arbeitete sowohl ohne Lösungsmittel als auch in Benzol. Er erhielt dieselbe tiefrote Flüssigkeit wie Minunni, aber keine Kristalle. Bei Zugabe von Äther fiel lediglich Pyridiniumhydrochlorid aus. H. Adkins und Q.E. Thompson(40) behaupteten u.a. auch das Benzoylpyridiniumchlorid als festes Additionsprodukt hergestellt zu haben. Sie erklärten jedoch, daß der gefundene Cl-Wert sich  $\mp 2\%$  vom berechneten Wert unterscheidet. Näheres über dieses Produkt wird nicht berichtet.

Ich versuchte dieses Produkt nach dem allgemeinen Rezept herzustellen. In frischem trockenem Zustand war die Lösung hellgelb und keine Kristalle schieden sich aus. Beim Stehenlassen unter gelegentlichem Umschütteln der Lösung schieden sich weisse Kristalle aus. Sie wurden abfiltriert; Schmelzpunktsuntersuchung und Analysenwerte identifizierten die Verbindung als Pyridiniumhydrochlorid. Gefunden Cl = 30,56; berechnet Cl = 30,73.

0,1 Mol frisch destilliertes Benzoylchlorid wurde unter Feuchtigkeitsabschluß mit 0,1 Mol trockenem Pyridin gemischt. Die Mischung war erst gelblich, mit der Zeit färbte sie sich tief rot, jedoch fielen keine Kristalle aus. Nach mehreren Tagen im Kühlschrank waren wenige weisse Kristalle entstanden. Auch hier hatte sich nur Pyridiniumhydrochlorid gebildet. Ein letzter Versuch wurde mit absolutem Nitrobenzol unternommen. Das Nitrobenzol wurde nach C. Weygand(56) getrocknet: es wurde 8 Std. unter Rückfluß über KOH unter zeitweisem Umschütteln bei 100°C erhitzt, dekantiert und über frischem KOH im Vakuum abdestilliert. In 40 ml Nitrobenzol wurden je 0,1 Mol frisch destilliertes Benzoylchlorid und Pyridin unter Feuchtigkeitsabschluß eingerührt. Der Kolben wurde mit einem  $\text{CaCl}_2$ -Rohr verschlossen und bei 60°C fünf Wochen stehen gelassen. Die Mischung färbte sich mit der Zeit tief rot bis bräunlich. Nach einigen Tagen waren am Boden dunkle Kristalle zu erkennen. Parallel dazu wurde ein gleicher Ansatz im Kühlschrank aufbewahrt. Auch in diesem Gefäß schieden sich einige dunkle Kristalle ab, allerdings erst nach drei Wochen. Sie waren außerordentlich hygroskopisch. Die braunrote Färbung war durch Auswaschen mit trockenem Äther nicht zu entfernen. Selbst im Exsikkator zerfloßen die Kristalle weiter und bildeten nach kurzer Zeit ein dunkelbraunes stechendes Öl, das Stickstoff und Halogen enthielt. Eine C,H-Bestimmung war aus den erwähnten Gründen unmöglich. Im Filtrat fiel bei Zugabe von trockenem Äther Pyridiniumhydrochlorid aus.

Nach diesen Experimenten ist es meine Meinung, daß diese dunkelrote Flüssigkeit, welche schwer kristallisierbar und deswegen nicht leicht in fester Form zu erhalten war, das gesuchte Benzoylpyridiniumchlorid ist, wie es Minunni behauptete und V. Prey bestätigte.

Die Behauptung von H. Adkins und Q.E. Thompson, ein festes Produkt erhalten zu haben, erscheint deshalb äußerst zweifelhaft, vor allem, weil keine nähere Angaben darüber gemacht werden. Meine Versuche haben damit die Ergebnisse von Minunni und V. Prey vollauf bestätigt.

### Die Herstellung von p-Nitrobenzoylpyridiniumchlorid

Zuerst wurde dieses Produkt von B.M. Bogossowsky(35) zitiert. Er beschreibt es als gelbliche Blättchen mit dem Schmelzpunkt  $228^{\circ}$ - $230^{\circ}\text{C}$ . Die Substanz sei leicht löslich in Alkohol, löslich in Aceton und schwerlöslich in Benzol, Chloroform und Ligroin. V. Prey (36) dagegen behauptete, daß es sich bei diesem Produkt nicht um p-Nitrobenzoesäurepyridiniumchlorid, sondern um p-Nitrobenzoesäure handelte. Nach seiner Beschreibung ist das p-Nitrobenzoesäurepyridiniumchlorid ein weisser Niederschlag mit dem Schmelzpunkt  $175^{\circ}\text{C}$  und einem Chlor-Gehalt von 13,45%(ber. 13,36).

Dieses Produkt wurde unter Ausschluß von Feuchtigkeit hergestellt. Meine Feststellungen stimmen mit denen Prey's überein. Das Produkt wurde mit 95,4% iger Ausbeute erhalten und zeigte den Schmelzpunkt  $175^{\circ}$ - $176^{\circ}\text{C}$ (roh), aus Benzol  $175^{\circ}$ - $177^{\circ}\text{C}$ , aus Ligroin  $176^{\circ}$ - $177^{\circ}\text{C}$ . Auch diese Substanz ist feuchtigkeitsempfindlich. Dieses Produkt war direkt aus den Komponenten herstellbar, ohne daß eine Zersetzung oder Verfärbung eintrat. Im Wasser reagierte es stark sauer. Beim Behandeln mit Soda-Lösung wird Pyridin unter Gasentwicklung in Freiheit gesetzt. Die Substanz ist in kaltem und warmem Äther, Aceton und Petroläther unlöslich, in Chloroform, Ligroin und Benzol löslich. Das Präparat ergibt mit Wasser p-Nitrobenzoesäure und p-Nitrobenzoesäureanhydrid. Das Präparat ist stabiler als die meisten Acylpyridiniumchloride und ebenfalls einige Tage haltbar. Mit Phenol wurde in 82% iger Ausbeute der p-Nitrobenzoesäurephenylester(Smp =  $130^{\circ}$ - $132^{\circ}\text{C}$ ) erhalten.

### Die Herstellung von p-Nitrobenzoyltriäthylammoniumchlorid

Aus Triäthylamin und p-Nitrobenzoesäurechlorid wurde nach der gleichen Vorschrift p-Nitrobenzoesäuretriäthylammoniumchlorid hergestellt. F =  $173^{\circ}$ - $180^{\circ}\text{C}$ . Dieses Präparat(Ausbeute 80,5% der Theorie) ist in Äther, Aceton, Petroläther unlöslich, in Chloroform, Benzol und Ligroin dagegen löslich. Der weisse kristalline Niederschlag ist sehr hygroskopisch und weniger stabil als p-Nitrobenzoesäurepyridiniumchlorid. Im Wasser zeigte er den pH-Wert 2-2,5. Mit Soda-Lösung wird Pyridin entwickelt und aus der wässrigen Suspension wurde p-Nitrobenzoesäure und p-Nitrobenzoesäureanhydrid isoliert.

### Die Herstellung von p-Chlorbenzoesäurepyridiniumchlorid

Nach der allgemeinen Vorschrift wurde auch die Herstellung von p-Chlorbenzoesäurepyridiniumchlorid unternommen. Bei diesem Produkt war eine besonders starke Wärmeentwicklung zu beobachten. Das Produkt war so hygroskopisch, daß es fast unmöglich war, trotz schnellster Arbeit ein völlig trockenes Produkt zu erhalten. Die ursprünglich gelbstichige Farbe veränderte sich bald nach braun und reagierte stark sauer. Auch nach der Herstellung im Apparat nach E. Fischer war das Präparat nicht stabil. Es begann sich ab  $125^{\circ}\text{C}$  zu zersetzen. Die Ausbeute war nahezu quantitativ. Der Schmelzpunkt stieg langsam an ( $150^{\circ}$ ,  $180^{\circ}$ ,  $187^{\circ}$  usw.) und schließlich wurde nach Umkristallisieren aus Alkohol p-Chlorbenzoesäureanhydrid mit dem Smp =  $195^{\circ}\text{C}$  erhalten. Stickstoff und Chlor-Nachweis waren beim frischen Produkt positiv. Die Analyse ergab:

	gefunden	berechnet	berechnet f. Säure	berechnet f. Anhydrid
für C	55,92	56,68	53,67	56,91
für H	2,78	3,54	3,18	2,67
für Cl	23,96	27,9	22,3	24,0

Die Werte entsprechen also etwa beiden Möglichkeiten, so daß hier keine genaue Unterscheidung getroffen werden kann. Immerhin aber deuten die gefundenen Werte für C, H und Cl auf ein stark verunreinigtes p-Chlorbenzoesäurepyridiniumchlorid hin; mit Wasser entstand unmittelbar p-Chlorbenzoesäureanhydrid vom Schmelzpunkt  $194^{\circ}$ - $195^{\circ}\text{C}$  (aus Äthanol).

Ähnlich lautet die Vorschrift zur Herstellung von p-Chlorbenzoesäureanhydrid nach C.H. Allen (57). Die Zwischenstufe des Acylpyridiniumchlorides wird von ihm nicht erwähnt.

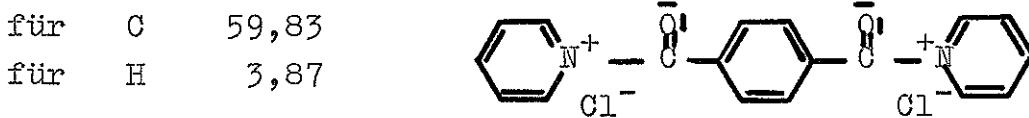
### Die Herstellung von Terephthalsäuredipyridiniumdichlorid

Die Herstellung dieses Präparates wurde zunächst in Abwesenheit von Lösungsmitteln versucht. 0,1 Mol frisches Terephthalsäurechlorid wurde unter Feuchtigkeitsabschluß mit 0,2 Mol getrocknetem Pyridin gemischt. Man beobachtete eine Wärmeentwicklung. Mit der Zeit verfärbte sich die ganze Masse im Exsikkator gelb bis bräunlich und verklumpte. Sie war hygroskopisch, verlor an der Luft

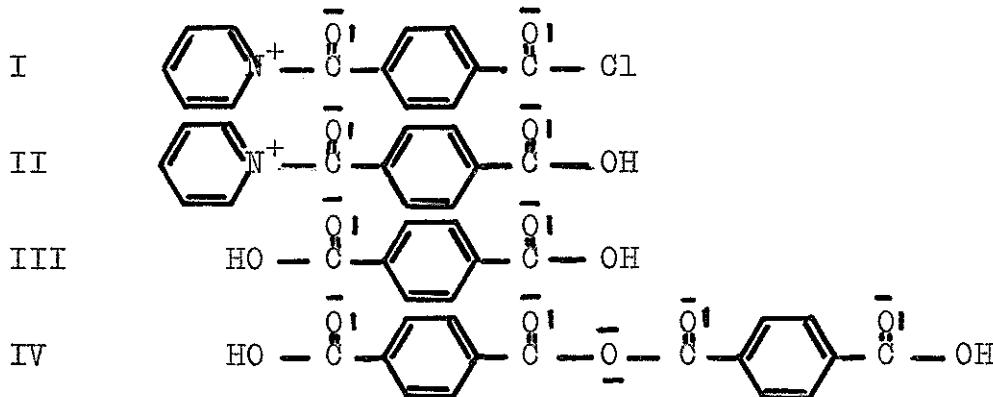
ihre gelbstichige Farbe und bildete in wenigen Minuten Klumpen. Sie reagierte sauer. Der Versuch wurde in getrocknetem Äther wiederholt. 0,1 Mol frisches Terephthalsäurechlorid wurde in 250 ccm absolutem Äther gelöst und im Apparat nach E. Fischer mit 0,2 Mol Pyridin in 50 ccm absolutem Äther langsam umgesetzt. Als bald schied sich unter Wärmeentwicklung ein gelbstichiger Niederschlag ab, der nach einer halben Stunde abfiltriert und mit absolutem Äther gewaschen wurde. Die noch ätherfeuchte Substanz wurde in den Exsikkator verbracht und im Vakuum über  $P_2O_5$  aufbewahrt. Die Ausbeute betrug 86% der Theorie. Das Präparat entwickelte beim Befeuchten mit verdünnter Schwefelsäure Pyridin. Der Schmelzpunkt betrug annähernd  $138^{\circ}-140^{\circ}C$ (korr.); Nachweis von Stickstoff und Chlor war positiv. Die gefundenen Werte der Kohlenstoffmenge schwankten in weiten Grenzen, weil das Präparat sehr feuchtigkeitsempfindlich war. Die gefundenen C,H-Werte waren je nach dem Alter des Präparates:

für	C	47,02	45,08	42,09
für	H	3,52	3,59	3,44

Die berechneten Werte von C und H für das Terephthalsäuredipyridiniumchlorid sind:



Dabei sind folgende Nebenprodukte denkbar:



Die für die einzelnen Verbindungen berechneten Werte sind in der folgenden Tabelle mit den gefundenen verglichen:

	gefunden	berechnet	berechnet für			
			I	II	III	IV
für C	42,09-47,02	59,83	55,31	59,20	57,83	61,14
für H	3,44- 3,52	3,87	3,19	3,79	3,61	3,18

Das erhaltene Ergebnis entspricht also keiner der erwähnten Verbindungen. Wie die Eigenschaften dieses Produktes zeigen, deuten diese Werte höchstens auf ein Zersetzungsprodukt des erwähnten Salzes hin.

#### Die Herstellung von Zimtsäurepyridiniumchlorid

Nach der allgemeinen Vorschrift hergestelltes Zimtsäurepyridiniumchlorid (Ausbeute 82,0 %) zeigte dieselben Eigenschaften wie das von H. E. Baumgarten (41) beschriebene Produkt. Nach meinen Feststellungen ist dieses Produkt stabiler als die meisten anderen Acylpyridiniumsalze. Es konnte 2 - 3 Tage ohne nennenswerte Zersetzung aufbewahrt werden. Der Schmelzpunkt betrug  $122^{\circ}\text{C}$ , sank aber bei Berührung mit Luftfeuchtigkeit in kurzer Zeit auf  $110^{\circ}\text{C}$ - $108^{\circ}\text{C}$  ab. Das Produkt war in frischem Zustand gelbstichig und ergab in Wasser sofort Zimtsäureanhydrid, das aus Äthanol in weißen Nadeln von Smp  $136^{\circ}\text{C}$  kristallisierte. Auch E. Wedekind (26) beschrieb die Herstellung von Zimtsäureanhydrid aus Zimtsäurechlorid durch Digerieren mit Pyridin, ohne die Entstehung von Zimtsäurepyridiniumchlorid bemerkt zu haben, da er die Anwesenheit von Wasser bei der Reaktion nicht völlig ausgeschaltet hatte.

Das frische Zimtsäurepyridiniumchlorid setzte sich leicht mit Anilin zum Anilid und mit Phenol zum Zimtsäurephenylester um. Die Ausbeuten betragen beim Anilid (Smp  $150^{\circ}\text{C}$ - $151^{\circ}\text{C}$  aus Alkohol) 70 % der Theorie und beim Phenylester (Smp  $75^{\circ}\text{C}$ - $76^{\circ}\text{C}$  aus 50%igem Äthanol) 82 % der Theorie.

#### Die Herstellung von -Furoylpyridiniumchlorid

Von dieser Verbindung berichteten H. Adkins und Q.E. Thompson (40). Nach ihren Angaben entspricht die Analyse einem Additionsprodukt im Verhältnis 1:1. In diesem Artikel wird ferner angedeutet, daß diese festen Produkte kräftige Acylierungsmittel darstellen.



Auf Grund der guten Hydrolysebeständigkeit und der konstitutionellen Eigenschaften des  $\alpha$ -Furoylchlorids wurden von dieser Verbindung bessere Ergebnisse erwartet.

Das weiße Produkt, das mit 57% iger Ausbeute erhalten wurde, war aber sehr hygroskopisch und zersetzte sich selbst im Exsikkator über  $P_2O_5$  unter rosa, dann unter rot-brauner Verfärbung. Eine exakte Schmelzpunktsuntersuchung war deswegen nicht möglich; bei langsamem Erwärmen schmolz die Substanz bei annähernd  $60^\circ C$  völlig und zersetzte sich bei  $90^\circ-100^\circ C$ . Das Produkt enthielt Stickstoff und Chlor und reagierte stark sauer. Die gefundenen Werte von Kohlenstoff und Wasserstoff schwankten etwas:

		gefunden	berechnet		berechnet f. Säure	berechnet f. Anhydrid
für C	53,0	54,43	54,9	57,2	53,57	58,25
für H	3,68	4,2	4,2	3,81	3,57	2,91

Die obigen Werte entsprechen also einem etwas verunreinigten Acylpyridiniumhalogenid. An der Luft entstand bei Einwirkung von Luftfeuchtigkeit Brenzschleimsäureanhydrid  $73^\circ C$  (aus Alkohol).

Trotz dieser recht unbefriedigenden Ergebnisse wurde mit den einigermaßen isolierbaren Acylpyridiniumverbindungen Nachbehandlungen von substantiven Färbungen durchgeführt.

Vorschrift für die Herstellung von Säureaniliden und Phenylestern aus Acylpyridiniumverbindungen und Anilin bzw. Phenol

0,1 Mol frisches Acylpyridiniumsalz wird mit 0,1 Mol frisch destilliertem Anilin oder Phenol in einem mit  $CaCl_2$ -Rohr (besser  $P_2O_5$ ) versehenen Kolben zusammengebracht. Im Interesse einer guten Ausbeute ist unbedingt wasserfrei zu arbeiten. Der Inhalt des Kolbens wird unter gelegentlichem Umschütteln etwa  $1/2$  Std. stehen gelassen, oder in einer Heizhaube 5 bis 10 Minuten auf  $80^\circ-90^\circ C$  erhitzt. Nach dem Erkalten der Masse wird die Substanz in Wasser eingerührt, abfiltriert, einige Male mit Wasser gewaschen und aus einem geeigneten Lösungsmittel umkristallisiert.

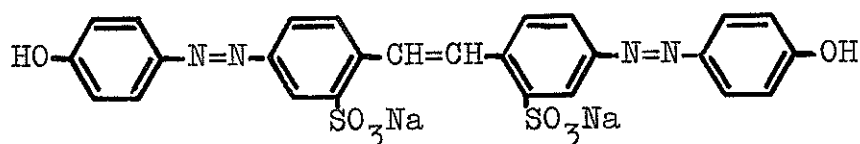
Dieses Verfahren erwies sich als eine günstige und schnelle Darstellungsmethode der erwähnten Präparate.

Wenn bei der Umsetzung mit Anilin oder Phenol Wasser zugegen war, oder wenn das Acyloniumsalz zuvor der Luftfeuchtigkeit ausgesetzt wurde, entstand nahezu quantitativ das dem Acyloniumsalz zugrunde liegende Säureanhydrid oder die Carbonsäure selbst.

### Nachbehandlung von substantiven Färbungen mit Acyloniumsalzen

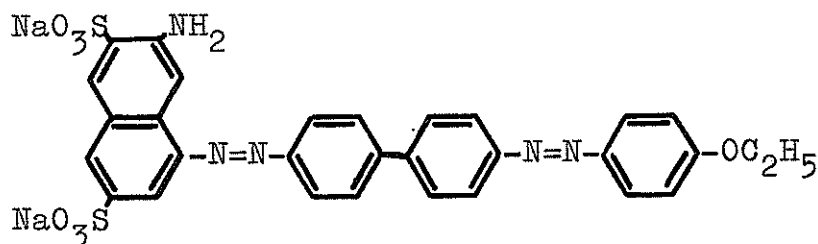
Von den substantiven Farbstoffen sind viele, die sich im Handel befinden, Mischungen und deswegen sind ihre genauen Formeln nicht bekannt. Es war daher wichtig, solche zu wählen, die acylierbare Gruppen enthalten und deren genaue Formeln bekannt sind. Folgende Farbstoffe wurden ausgewählt:

#### 1) Benzobrillantgelb



Colour Index: Nr.24890 Bd.3 S.3194

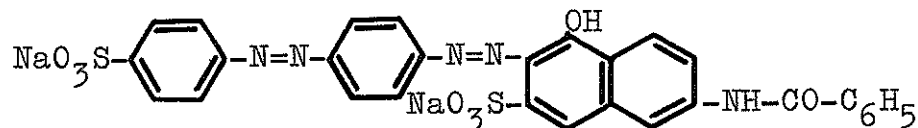
#### 2) Benzoorange CG (Congoorange G)



Musterkarte: Substantive Farbstoffe Bd.I v.Bayer S.23

Colour Index: Nr.22190 Bd.3 S.3151

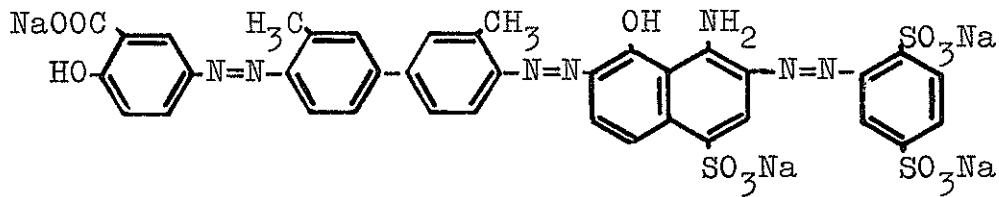
#### 3) Siriusrot 4B (Benzolichtrot 8BL)



Musterkarte: Siriuslicht- und Siriusfarbstoffe v.Bayer S.135

Colour Index: Nr.28160 Bd.2 S.2104 Bd.3 S.3236

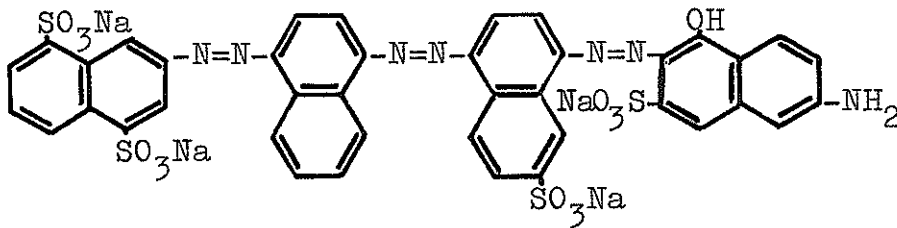
4) Benzogrün FF



Musterkarte: Substantive Farbstoffe von Bayer Bd.I S.115

Colour Index: Nr.30380 Bd.2 S.2244 Bd.3 S.3265

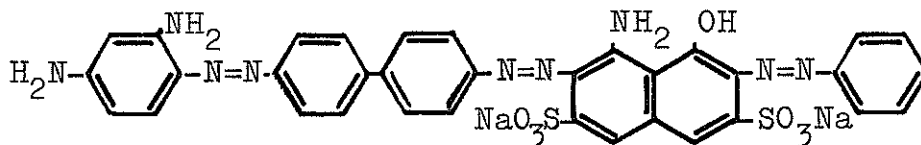
5) Siriuslichtblau BRR



Musterkarte: Siriuslicht- und Siriusfarbstoffe S.63

Colour Index: Nr.34140 Bd.2 S.2195 Bd.3 S.3294

6) Benzotiefschwarz E (Direkttiefschwarz E extra)



Musterkarte: Substantive Farbstoffe Bd.I S.191

Colour Index: Nr.30235 Bd.2 S.2338 Bd.3 S.3261

Durchführung der Nachbehandlung

Die Nachbehandlung mit frisch hergestellten Acyloniumverbindungen wurde mit folgenden substantiven Färbungen auf Baumwolle durchgeführt:

- 1,5 % Benzobrillantgelb
- 3 % Benzoorange CG
- 1,5 % Siriusrot 4B
- 2,5 % Benzogrün FF
- 2 % Siriuslichtblau BRR
- 3,5 % Benzotiefschwarz E

Die gut gespülten und getrockneten Färbungen wurden einmal bei Raumtemperatur(ca.20°C) und einmal in einem 60°-70°C heißen Bad behandelt. Die Nachbehandlungsflotte enthielt jeweils 0,01 Mol/l der entsprechenden Acyloniumverbindung, bei einem Flottenverhältnis von 1:50 wurden die Proben 30 Minuten lang bei gleichbleibender Temperatur behandelt, gespült und bei 60°C getrocknet. An den nachbehandelten Färbungen wurde die Wasch-, Schweiß-, und Lichtechtheit bestimmt.<sup>x</sup>

### Die Bewertung der Echtheiten

Für die Bewertung der nachbehandelten Proben konnten die Licht- und Waschechtheitswerte, die in den Farbkarten angegeben sind nicht verwendet werden, da die Bedingungen unter denen diese Werte ermittelt wurden, nicht bekannt waren. Deshalb mussten die Licht- und Waschechtheiten in eigenen Versuchen bestimmt werden und zwar unter den selben Bedingungen, unter denen auch die nachbehandelten Proben untersucht wurden. Außerdem wurde noch die Schweißechtheit bestimmt.

Für diese Zwecke wurden genormte Größen aus den gefärbten Baumwollgeweben geschnitten und wie es in den Normblättern beschrieben wird, zwischen zwei Begleitgeweben Wolle und Baumwolle genäht, und dann den genannten Prüfungen unterworfen. Für die Lichtechtheitsprüfungen wurden schmale Streifen aus den gefärbten Baumwollgeweben geschnitten und auf einen genormten Karton geklebt und anschließend belichtet. So entstanden die ersten Blindproben, die dann bewertet wurden. Die gefundenen Werte wurden als Vergleichswerte für nachbehandelte und geprüfte Muster genommen. Diese Werte der Blindproben stehen in folgenden Tabellen.

#### Lichtechtheit der unbehandelten Proben

Schwarz	blau	Grün	Gelb	Orange	rot
3	4	2-3	5-6	2-3	3

---

(x) Waschechtheit nach DIN 54010, Schweißechtheit nach DIN 54020 und Lichtechtheit nach DIN 54004.

Schweißechtheit der unbehandelten Proben

	Schwarz	Blau	Grün	Gelb	Orange	rot
Anbluten von Wolle.	2	4-5	4	2	3-4	2
Aufhellung und Farbtonänderung.	4-5	4-5	4-5	3-4	4	4
Anbluten von Baumwolle.	2	3-4	3	1-2	3	2

Waschechtheit der unbehandelten Proben

	Schwarz	Blau	Grün	Gelb	Orange	rot
Anbluten von Wolle.	3	5	4-5	3-4	2-3	2-3
Aufhellung und Farbtonänderung.	4	4	3	3	3	2-3
Anbluten von Baumwolle.	1	1	1-2	1-2	1-2	1

Die mit oben erwähnten substantiven Farbstoffen gefärbten anschließend getrockneten Färbungen wurden unter den Bedingungen, die im experimentellen Teil der vorliegenden Arbeit beschrieben sind, mit folgenden Acyloniumsalzen nachbehandelt:

- a) Acetylpyridiniumchlorid
- b) Terephthalsäurepyridiniumchlorid
- c) p-Nitrobenzoylpyridiniumchlorid
- d) Zimtsäurepyridiniumchlorid.

Die Nachbehandlung wurden einmal bei Raumtemperatur, einmal bei 60<sup>o</sup>-70<sup>o</sup>C durchgeführt, um zu sehen, ob ein Unterschied der Temperatur der Nachbehandlungsflotte eine Rolle spielt. Die 1/2 h bei gleichbleibender Flottentemperatur nachbehandelten Färbungen wurden anschließend erst mit destilliertem Wasser und dann mit Permutitwasser gespült, bis sie keine bedeutende Ausblutung mehr zeigten. Sie wurden bei Raumtemperatur getrocknet und in zwei Begleitgewebe, nämlich Wolle und Baumwolle, wie es in der Norm beschrieben ist, genäht und den Schweiß- und Waschechtheitsprüfungen unterworfen. Für die Lichtechtheitsprüfungen wurden Schnitte aus den nachbehandelten Färbungen, die auf einen

Karton geklebt wurden, belichtet. Die aus diesen Prüfungen erhaltenen Werte stehen in den folgenden Tabellen:

a) Acetylpyridiniumchlorid

Schweißechtheit der Proben, die mit Acetylpyridiniumchlorid bei Raumtemperatur nachbehandelt wurden.

	Schwarz	Blau	Grün	Gelb	Orange	Rot
Anbluten von Wolle	3	4-5	4-5	3-4	3-4	3-4
Aufhellung und Farbtonänderung	4	4-5	4-5	4	4	4-5
Anbluten von Baumwolle	3	4	3-4	3	3-4	2

Schweißechtheit der Proben, die mit Acetylpyridiniumchlorid bei 60<sup>0</sup>-70<sup>0</sup>C nachbehandelt wurden.

	Schwarz	Blau	Grün	Gelb	Orange	Rot
Anbluten von Wolle	4	5	4-5	4-5	4	3-4
Aufhellung und Farbtonänderung	4-5	4-5	4-5	4	4	4
Anbluten von Baumwolle	3-4	5	4	3-4	3-4	2-3

Waschechtheit der Proben, die mit Acetylpyridiniumchlorid bei Raumtemperatur nachbehandelt wurden.

	Schwarz	Blau	Grün	Gelb	Orange	Rot
Anbluten von Wolle	4-5	5	5	4	4	4
Aufhellung und Farbtonänderung	4	4-5	4	3-4	3	3-4
Anbluten von Baumwolle	2	2	2-3	2	2	2

Waschechtheit der Proben, die mit Acetylpyridiniumchlorid bei 60<sup>o</sup>-70<sup>o</sup>C nachbehandelt wurden.

	Schwarz	Blau	Grün	Gelb	Orange	Rot
Anbluten von Wolle	4-5	5	5	4	4	4
Aufhellung und Farbtonänderung	4	4-5	3-4	3-4	3	3
Anbluten von Baumwolle	2	3	2-3	2-3	2-3	2

Lichtecktheit der Proben, die mit Acetylpyridiniumchlorid bei Raumtemperatur nachbehandelt wurden.

	Schwarz	Blau	Grün	Gelb	Orange	Rot
	2-3	4	2-3	3-4	2-3	3

Lichtecktheit der Proben, die mit Acetylpyridiniumchlorid bei 60<sup>o</sup>-70<sup>o</sup>C nachbehandelt wurden.

	Schwarz	Blau	Grün	Gelb	Orange	Rot
	2-3	4	2-3	3	2-3	2-3

b) Terephthalsäurepyridiniumchlorid

Schweißechtheit der Proben, die mit Terephthalsäurepyridiniumchlorid bei Raumtemperatur nachbehandelt wurden.

	Schwarz	Blau	Grün	Gelb	Orange	Rot
Anbluten von Wolle	3-4	4-5	4-5	3-4	3-4	3
Aufhellung und Farbtonänderung	4-5	4-5	4-5	4	4	4
Anbluten von Baumwolle	3-4	4-5	3-4	3	3-4	2-3

Schweißechtheit der Proben, die mit Terephthalsäurepyridiniumchlorid bei 60<sup>o</sup>-70<sup>o</sup>C nachbehandelt wurden.

	Schwarz	Blau	Grün	Gelb	Orange	Rot
Anbluten von Wolle	4	4-5	4	4-5	4	4-5
Aufhellung und Farbtonänderung	4-5	4-5	4-5	4	4-5	4-5
Anbluten von Baumwolle	3	5	4	4	4	3-4

Waschechtheit der Proben, die mit Terephthalsäurepyridiniumchlorid bei Raumtemperatur nachbehandelt wurden.

	Schwarz	Blau	Grün	Gelb	Orange	Rot
Anbluten von Wolle	.5	5	5	4-5	4-5	4-5
Aufhellung und Farbtonänderung	4-5	4-5	4	4	4	4
Anbluten von Baumwolle	3	3	2-3	2-3	2-3	2-3

Waschechtheit der Proben, die mit Terephthalsäurepyridiniumchlorid bei 60<sup>o</sup>-70<sup>o</sup>C nachbehandelt wurden.

	Schwarz	Blau	Grün	Gelb	Orange	Rot
Anbluten von Wolle	5	5	5	5	4-5	4-5
Aufhellung und Farbtonänderung	4-5	5	3-4	4	3-4	4
Anbluten von Baumwolle	2-3	3-4	2-3	3	3	3

Lichtecktheit der Proben, die mit Terephthalsäurepyridiniumchlorid bei Raumtemperatur nachbehandelt wurden.

	Schwarz	Blau	Grün	Gelb	Orange	Rot
	4-5	4	3	5-6	4	3-4



Lichtechtheit der Proben, die mit Terephthalsäurepyridiniumchlorid bei 60<sup>0</sup>-70<sup>0</sup>C nachbehandelt wurden.

Schwarz	Blau	Grün	Gelb	Orange	Rot
4-5	4	3-4	4-5	3-4	3-4

c) p-Nitrobenzoesäurepyridiniumchlorid

Schweißechtheit der Proben, die mit p-Nitrobenzoesäurepyridiniumchlorid bei Raumtemperatur nachbehandelt wurden.

	Schwarz	Blau	Grün	Gelb	Orange	Rot
Anbluten von Wolle	3	4-5	4-5	2-3	4	2-3
Aufhellung und Farbtonänderung	4-5	4	4-5	4-5	4	4
Anbluten von Baumwolle	2-3	4	3-4	2-3	3	2

Schweißechtheit der Proben, die mit p-Nitrobenzoesäurepyridiniumchlorid bei 60<sup>0</sup>-70<sup>0</sup>C nachbehandelt wurden.

	Schwarz	Blau	Grün	Gelb	Orange	Rot
Anbluten von Wolle	3-4	5	4-5	3-4	4	3-4
Aufhellung und Farbtonänderung	4-5	5	5	4-5	4	4
Anbluten von Baumwolle	3	4-5	4	3	3-4	2-3

Waschechtheit der Proben, die mit p-Nitrobenzoesäurepyridiniumchlorid bei Raumtemperatur nachbehandelt wurden.

	Schwarz	Blau	Grün	Gelb	Orange	Rot
Anbluten von Wolle	4	5	5	4-5	4	4
Aufhellung und Farbtonänderung	4-5	4-5	4	3-4	3-4	3
Anbluten von Baumwolle	2	3	3	2	2-3	2

Waschechtheit der Proben, die mit p-Nitrobenzoesäurepyridiniumchlorid bei 60<sup>0</sup>-70<sup>0</sup>C nachbehandelt wurden.

	Schwarz	Blau	Grün	Gelb	Orange	Rot
Anbluten von Wolle	3-4	5	4-5	4	3-4	3-4
Aufhellung und Farbtonänderung	4	4-5	3-4	3	3-4	3-4
Anbluten von Baumwolle	1	2-3	2	2-3	2-3	2

Lichtecktheit der Proben, die mit p-Nitrobenzoesäurepyridiniumchlorid bei Raumtemperatur nachbehandelt wurden.

	Schwarz	Blau	Grün	Gelb	Orange	Rot
	2-3	3-4	2-3	3-4	2-3	3

Lichtecktheit der Proben, die mit p-Nitrobenzoesäurepyridiniumchlorid bei 60<sup>0</sup>-70<sup>0</sup>C nachbehandelt wurden.

	Schwarz	Blau	Grün	Gelb	Orange	Rot
	2-3	2-3	2-3	3	2	2-3

d) Zimtsäurepyridiniumchlorid

Schweißechtheit der Proben, die mit Zimtsäurepyridiniumchlorid bei Raumtemperatur nachbehandelt wurden.

	Schwarz	Blau	Grün	Gelb	Orange	Rot
Anbluten von Wolle	3	4-5	3-4	2-3	3-4	2-3
Aufhellung und Farbtonänderung	4	4-5	4-5	4	4-5	4-5
Anbluten von Baumwolle	3	4	3-4	3	3-4	2-3

Schweißechtheit der Proben, die mit Zimtsäurepyridiniumchlorid bei 60°-70°C nachbehandelt wurden.

	Schwarz	Blau	Grün	Gelb	Orange	Rot
Anbluten von Wolle	3-4	4-5	4-5	4	4	3-4
Aufhellung und Farbtonänderung	4-5	4-5	4-5	4	4	4-5
Anbluten von Baumwolle	3-4	4-5	3-4	3-4	3-4	3

Waschechtheit der Proben, die mit Zimtsäurepyridiniumchlorid bei Raumtemperatur nachbehandelt wurden.

	Schwarz	Blau	Grün	Gelb	Orange	Rot
Anbluten von Wolle	4	4-5	4-5	4	4	4
Aufhellung und Farbtonänderung	4	4	3	3-4	3-4	3
Anbluten von Baumwolle	2-3	3	2-3	2	2-3	2

Waschechtheit der Proben, die mit Zimtsäurepyridiniumchlorid bei 60°-70°C nachbehandelt wurden.

	Schwarz	Blau	Grün	Gelb	Orange	Rot
Anbluten von Wolle	4-5	5	4-5	4-5	4	4-5
Aufhellung und Farbtonänderung	4-5	5	3-4	3-4	3-4	3-4
Anbluten von Baumwolle	2-3	3-4	2-3	2-3	2-3	2-3

Lichtecktheit der Proben, die mit Zimtsäurepyridiniumchlorid bei Raumtemperatur nachbehandelt wurden.

	Schwarz	Blau	Grün	Gelb	Orange	Rot
	3-4	4	3	4	3	3

Lichtechtheit der Proben, die mit Zimtsäurepyridiniumchlorid bei 60<sup>o</sup>-70<sup>o</sup>C nachbehandelt wurden.

Schwarz	Blau	Grün	Gelb	Orange	Rot
3-4	4	3	4	3	3

Bei der Bewertung des Anblutens von Wolle- und Baumwollgeweben, die bei den Schweiß-, und Waschechtheitsprüfungen als Begleitgewebe benützt worden sind, wurden unbehandelte Woll- und Baumwollstücke gebraucht. Bei der Bewertung von Aufhellung und Farbtonänderung der nachbehandelten, anschließend auf Schweiß- oder Waschechtheit geprüften Färbungen, wurden die unter denselben Bedingungen nachbehandelten, aber nicht auf Wasch- oder Schweißechtheit geprüften Färbungen benützt. Kleine Stücke, die aus solchen nachbehandelten, aber nicht auf Schweiß- und Waschechtheit geprüften Färbungen stammen, sind auf den Musterkarten unterhalb der Proben zu sehen.

#### Auswertung der erhaltenen Ergebnisse

Wenn man die Werte der mit Acetylpyridiniumchlorid bei Raumtemperatur nachbehandelten und dann auf Schweißechtheit geprüften Proben mit den Werten der unbehandelten, auf Schweißechtheit geprüften Proben vergleicht, dann bemerkt man, daß fast alle Färbungen bei den Werten

1. Anbluten von Wolle
2. Aufhellung und Farbtonänderung
3. Anbluten von Baumwolle

eine Erhöhung der Schweißechtheiten zeigen (nur die rote Färbung macht beim Anbluten von Baumwollbegleitgeweben eine Ausnahme). Dieses Ergebnis ist deutlicher bei den Proben, welche bei 60<sup>o</sup>-70<sup>o</sup>C nachbehandelt wurden. Ähnliche Erscheinungen sind bei den Proben, die mit Terephthalsäurepyridiniumchlorid, mit Zimtsäurepyridiniumchlorid und mit p-Nitrobenzoesäurepyridiniumchlorid nachbehandelt und dann auf Schweißechtheit geprüft wurden, zu sehen. Die Waschechtheitswerte zeigen auch ähnliche Verhältnisse; eine Verbesserung der Echtheiten ist auch hier zu beobachten. Sie liegen im Allgemeinen für die bei 60<sup>o</sup>-70<sup>o</sup>C nachbehandelten Proben höher. Z.B. hat die blaue Färbung eine Echtheitsverbesserung von 2 Stufeneinheiten für Anbluten der Baumwollbegleitgewebe der Proben,

welche bei 60°-70°C mit Acetylpyridiniumchlorid oder mit p-Nitrobenzoesäurepyridiniumchlorid nachbehandelt waren. Aber sie sind für die unter den selben Bedingungen mit Zimtsäurepyridiniumchlorid und mit Terephthalsäurepyridiniumchlorid nachbehandelten Proben um 3 Stufeneinheiten höher. Die Lichtechtheitsergebnisse der sowohl bei Raumtemperatur, als auch bei 60°-70°C nachbehandelten Färbungen sind mit wenigen Ausnahmen gleichwertig. Als diese Werte mit den Werten verglichen wurden, die durch die Belichtung von unbehandelten Färbungen erhalten waren, war festzustellen, daß außer den gelben Färbungen keine andere Färbung eine bedeutende Echtheitsverschlechterung nach der Behandlung mit diesen Acyloniumsalsen zeigt. Eine allgemeine Lichtechtheitsverbesserung der Schwarz-, Grün-, Orange-, und Rotfärbungen ist nur bei denen vorhanden, welche mit Terephthalsäurepyridiniumchlorid nachbehandelt wurden, ausgenommen einige halbstufige Verbesserungen, die durch Zimtsäurepyridiniumchlorid verursacht wurden. Während der Nachbehandlung mit den erwähnten Acyloniumsalsen zeigte sich, daß alle Färbungen stark ausbluteten. Deswegen mussten die Echtheitsprüfungen der Blindproben für sechs Farben unter den selben Nachbehandlungsbedingungen wiederholt werden. Dies geschah in der folgenden Weise:

Die frischgefärbten und getrockneten Färbungen wurden 1/2 h mit destilliertem Wasser bei Raumtemperatur und bei 60°-70°C nachbehandelt. Nach dieser Behandlung wurden sie genau so wie die Proben, welche mit Acyloniumsalsen nachbehandelt wurden, erst mit destilliertem und dann mit Permutitwasser gewaschen, bis sie keine bedeutende Ausblutung mehr zeigten. Diese Färbungen wurden bei Raumtemperatur getrocknet und anschließend der Schweiß-, Wasch-, und Lichtechtheitsprüfung unterworfen. Die erhaltenen Werte sind in den folgenden Tabellen zusammengestellt.

Lichtechtheit der Blindproben, die mit destilliertem Wasser bei Raumtemperatur 1/2 h nachbehandelt und anschließend belichtet wurden.

Schwarz	Blau	Grün	Gelb	Orange	Rot
4-5	4	3-4	5-6	4	4

Lichtechtheit der Blindproben, welche mit destilliertem Wasser bei 60<sup>o</sup>-70<sup>o</sup>C 1/2 h nachbehandelt und anschließend belichtet wurden.

Schwarz	Blau	Grün	Gelb	Orange	Rot
4	4	4	4	4	4

Schweißechtheitswerte der mit destilliertem Wasser bei Raumtemperatur 1/2 h nachbehandelten Blindproben.

	Schwarz	Blau	Grün	Gelb	Orange	Rot
Anbluten von Wolle	3-4	4-5	4-5	3-4	3-4	3
Aufhellung und Farbtonänderung	4-5	4-5	4-5	4	4	4
Anbluten von Baumwolle	3-4	4	3-4	3	3-4	2

Schweißechtheit der mit destilliertem Wasser bei 60<sup>o</sup>-70<sup>o</sup>C 1/2 h nachbehandelten Blindproben.

	Schwarz	Blau	Grün	Gelb	Orange	Rot
Anbluten von Wolle	4	5	4-5	4-5	4-5	4-5
Aufhellung und Farbtonänderung	4-5	4-5	4-5	4	4-5	4-5
Anbluten von Baumwolle	3-4	4-5	4-5	4-5	4-5	4

Waschechtheit der mit destilliertem Wasser bei Raumtemperatur 1/2 h nachbehandelten Blindproben.

	Schwarz	Blau	Grün	Gelb	Orange	Rot
Anbluten von Wolle	4	5	5	4	4	4
Aufhellung und Farbtonänderung	4-5	4-5	4	3-4	3-4	3-4
Anbluten von Baumwolle	2-3	3	2-3	2	2	2

Waschechtheit der mit destilliertem Wasser bei 60<sup>o</sup>-70<sup>o</sup>C 1/2 h nachbehandelten Blindproben.

	Schwarz	Blau	Grün	Gelb	Orange	Rot
Anbluten von Wolle	4-5	5	4-5	4-5	4	4-5
Aufhellung und Farbtonänderung	4	4-5	3-4	3-4	3-4	4-5
Anbluten von Baumwolle	2-3	2-3	3	3-4	3	3

Wenn man jetzt diese Werte mit den Werten der früheren Blindproben vergleicht, zeigen sich erhebliche Unterschiede:

Der Unterschied für die Schweißechtheiten der Blindproben tritt besonders bei schwarzen und gelben Färbungen hervor. Mit destilliertem Wasser bei 60<sup>o</sup>-70<sup>o</sup>C nachbehandelte Schweißproben zeigen dieses Mal außer bei schwarzen und gelben Färbungen auch bei orangen und roten Färbungen von den früheren Blindproben erheblich abweichende Werte.

Die Waschechtheitswerte der mit destilliertem Wasser bei Raumtemperatur nachbehandelten Blindproben unterscheiden sich von den ersten Blindproben für schwarze, grüne und rote Färbungen erheblich. Die gelbe Färbung zeigt die stärkste Abweichung bei 60<sup>o</sup>-70<sup>o</sup>C im Verhältnis zu der mit destilliertem Wasser nachbehandelten Waschechtheits-Blindprobe.

Die Lichtechtheitswerte zeigen die den Schweiß- und Waschechtheitswerten analogen Abweichungen. Die schwarzen Färbungen zeigen eine Erhöhung der Werte um eine Stufe. Unter den blauen Färbungen gibt es keinen Unterschied, aber grüne und orange Färbungen zeigen eine Erhöhung von 1-1,5 Stufen. Dagegen weist die rote Färbung nur eine Echtheitserhöhung von einer Stufe auf.

Nach diesen Beobachtungen ist es selbstverständlich, die Echtheitswerte der Nachbehandlungen durch Acyloniums Salze mit den neuen Werten der Blindproben nochmals zu vergleichen, und zwar mit den Blindproben, die bei gleichen Temperaturstufen nachbehandelt waren:

Die mit Acetylpyridiniumchlorid bei Raumtemperatur nachbehandelten Färbungen zeigen keine Schweißechtheitsverbesserung. Die bei 60°-70°C nachbehandelten Färbungen zeigen ebenfalls keine Schweißechtheitserhöhung. Hier treten sogar für Gelb-, Orange- und Rotfärbungen Echtheitsverschlechterungen von 1 bis 1,5 Stufen ein.

Fast alle Waschechtheitswerte der mit Acetylpyridiniumchlorid bei Raumtemperatur nachbehandelten Proben stimmen mit den Werten der Blindproben, die bei der selben Temperaturstufe nachbehandelt wurden, fast überein. Unter den Waschechtheitswerten der bei 60°-70°C nachbehandelten Färbungen zeigen gelbe und rote Färbungen eine Echtheitsverschlechterung von einer Stufe.

Die mit Acetylpyridiniumchlorid nachbehandelten Lichtechtheitsproben haben für die beiden Nachbehandlungstemperaturstufen nachteilige Ergebnisse. Die sowohl bei Raumtemperatur, als auch bei 60°-70°C nachbehandelten schwarzen, grünen, gelben, orangen und roten Färbungen haben Echtheitsverschlechterungen von 2, 1,5 und 1 Stufe.

Die durch Terephthalsäurepyridiniumchlorid bei Raumtemperatur nachbehandelten Färbungen zeigen fast keine Schweißechtheitsunterschiede gegenüber den Werten der Blindproben. Aber die Schweißechtheitswerte der durch dieses Salz bei 60°-70°C nachbehandelten Schwarz-, Grün-, Gelb-, Orange- und Rotfärbungen haben 1/2 stufige Verschlechterungen.

Auch die Waschechtheiten der durch dieses Salz bei Raumtemperatur nachbehandelten Proben bringen keine bedeutenden Änderungen der Werte. Erst unter den bei 60°-70°C nachbehandelten und dann gewaschenen Proben treten halbstufige Verschlechterungen des Anblutens von Baumwollbegleitgeweben für die schwarzen, grünen und gelben Färbungen auf.

Die Lichtechtheitswerte für die beiden Nachbehandlungsstufen stimmen mit den Werten der Blindproben überein und zeigen keine bedeutenden Echtheitsverminderungen.

Die Ergebnisse der Schweißechtheit der durch p-Nitrobenzoesäurepyridiniumchlorid bei Raumtemperatur nachbehandelten Proben gleichen fast denen der Blindproben. Die 1/2 stufigen Verschlechterungen der Schweißechtheit vergrößern sich bei den bei 60°-70°C



mit p-Nitrobenzoesäurepyridiniumchlorid nachbehandelten Proben bis zu 1,5 Stufen bei den Gelb-, Orange- und Rotfärbungen.

Die Waschechtheitswerte der Proben, die bei Raumtemperatur mit p-Nitrobenzoesäurepyridiniumchlorid nachbehandelt waren, entsprechen den Werten der Blindproben, die bei Raumtemperatur mit destilliertem Wasser nachbehandelt wurden. Unter den Waschechtheitsproben, die bei 60<sup>o</sup>-70<sup>o</sup>C mit diesem Salz behandelt wurden, haben auch hier Schwarz-, Grün-, Gelb-, Orange- und Rotfärbungen Waschechtheitsverschlechterungen von 0,5 bis 1,5 Stufen.

Die Behandlung durch dieses Salz wirkt sich auf die Lichtechtheit nachteilig. Auch diese Tatsache ist an den bei 60<sup>o</sup>-70<sup>o</sup>C nachbehandelten und belichteten Proben noch deutlicher.

Zwischen den Schweißechtheitswerten der bei Raumtemperatur durch Zimtsäurepyridiniumchlorid nachbehandelten Proben und denen der unter gleichen Bedingungen mit destilliertem Wasser nachbehandelten Blindproben gibt es fast keinen Unterschied, abgesehen von halbstufigen Änderungen. Die Werte des Anblutens von Baumwollbegleitgeweben der bei 60<sup>o</sup>-70<sup>o</sup>C durch dieses Salz nachbehandelten Schweißechtheitsproben für die Färbungen Grün-, Gelb-, Orange- und Rot- sind eine Stufe niedriger als die der Blindproben.

Die Werte der Waschechtheiten unterscheiden sich nachteilig von denen der Blindproben für Grün-, Gelb-, Orange- und Rotfärbungen allerdings nur bei den heiß nachbehandelten Proben.

Bei den Lichtechtheitswerten gibt es für die sowohl bei Raumtemperatur als auch bei 60<sup>o</sup>-70<sup>o</sup>C nachbehandelten Proben eine Echtheitsverschlechterung. Sie gilt für die Schwarz-, Orange-, Gelb- und Rotfärbungen.

#### Anmerkung

Die in der vorliegenden Arbeit ausgeführten Färbungen und die Bewertungsmuster für Wasch-, Schweiß- und Lichtechtheit sind in einer Musterkarte zusammengefaßt, die zusammen mit der Arbeit eingereicht wurde.

## Zusammenfassung

I. Beim Zusammengeben von Carbonsäurechloriden und tertiären Aminen, wie Trimethylamin oder Pyridin, bilden sich, wenn unter absolut wasserfreien Bedingungen gearbeitet wird, Acylo-  
niumverbindungen. Die Verwendung stärkerer Basen führt bei ali-  
phatischen Säurechloriden zur Bildung von Ketenen. In Gegen-  
wart von Wasser tritt rasch Zersetzung ein unter Bildung der  
betreffenden Carbonsäuren oder deren Säureanhydrid und Amin-  
hydrochlorid.

II. Die Acylo-  
niumverbindungen sind sehr instabile, salz-  
artige Produkte, die sich in vielen Fällen überhaupt nicht  
isolieren ließen oder sich nach kurzer Zeit unter Verfärbung  
und Abspaltung von Chlorwasserstoff zersetzten. Ihre wässrigen  
Lösungen reagieren stark sauer.

III. Acylo-  
niumverbindungen sind starke Acylierungsmittel. So  
wie in wässriger Lösung eine Acylierung des Wassers zur Carbon-  
säure und Weiteracylierung zum Anhydrid erfolgt, können in  
wasserfreiem Medium mit Anilin oder Phenol als Farbstoff-  
modellsubstanzen glatt die acylierten Derivate erhalten werden.

IV. Ausgesuchte substantive Farbstoffe mit acylierbaren Amino-  
und Hydroxylgruppen wurden auf Baumwolle gefärbt und mit vier  
der stabileren Acylo-  
niumverbindungen bei Raumtemperatur und  
bei 60-70°C nachbehandelt; anschließend wurden die Licht-,  
Wasch- und Schweißechtheiten im Vergleich zu den entsprechen-  
den Blindversuchen geprüft.

V. Zunächst deuteten die Versuchsergebnisse auf die Möglich-  
keit der Echtheitsverbesserung in geringerem Umfang hin. Eine  
nähere Prüfung unter Zugrundelegung "blind" nachbehandelter  
Färbungen ließ aber erkennen, daß die Verbesserung durch den  
während der Nachbehandlung eingetretenen Rückgang der Farb-  
tiefe vermutlich nur vorgetäuscht war.

VI. Eine Acylierung der Amino- und Hydroxylgruppen substitiver Farbstoffe mit Acyloniumverbindungen zur Verbesserung der Naßechtheiten ist demnach nicht möglich, wenn man in wässriger Lösung arbeitet. Infolge der großen Acylierungstendenz dieser Acyloniumsalze ist die Konkurrenzreaktion mit dem Wasser in homogener Phase so schnell, daß eine Reaktion mit den Farbstoffgruppen in heterogener Phase nicht erfolgt.

L I T E R A T U R V E R Z E I C H N I S

- (1) H.Rath, Lehrbuch der Textilchemie S.341,348-351,363
- (2) E.Schirm, J.pr.Chem. 144,69(1935)
- (3) Hopff-Schweizer, Künstliche organische Farbstoffe Bd.II,S.146(1959)
- (4) H.Wahl, Textil Rundschau S.413(1955)
- (5) E.Valkó, Kolloidchemische Grundlagen der Textilveredlung(1937)
- (6) H.Zollinger, Chemie der Azofarbstoffe S.276
- (7) A.Schaeffer, Melliand Textilberichte 1,2,3(1958) S.68,182,289
- (8) A.Schaeffer, Handbuch der Färberei S.94,95
- (9) Whittaker und Fournes, J.Soc.Dyers & Col. 63, S.37,179(1947)
- (10) H.Beyer, Lehrbuch der organischen Chemie S.25
- (11) H.Bühner, Diss.Technische Hochschule Stuttgart 1954
- (12) G.Weckler, Diss.Technische Hochschule Stuttgart 1955
- (13) H.Rath, Chemismus der Oniumverbindungen und ihre Bedeutung für Textilchemie und Textilveredlung 1957
- (14) H.Schaible, Diplomarbeit TH Stuttgart(1954)
- (15) Hopff-Schweizer, Künstliche organische Farbstoffe Bd.II,S.157
- (16) A.Chwala, Melliand Textilberichte S.583(1936)
- (17) H.Rath, Lehrbuch der Textilchemie S.369,169
- (18) J.Thimm, Diss. TH Stuttgart
- (19) H.Zollinger, Chemie der Azofarbstoffe S.223 Hopff-Schweizer, Künstliche organische Farbstoffe Bd.II,S.137-145
- (20) M.Dennstedt und J.Zimmermann Bd.19,75(1886)
- (21) G.Minunni, Gazz.chim.ital. 22,II,213-215(1892)
- (22) L.Hartung, J.pr.Chem. 46,1(1892)
- (23) A.Denninger, J.pr.Chem. 50,479(1894)
- (24) A.Einhorn und F.Hollandt, A.301,95(1898)

- (25) D.R.P. 109933(1898) Patentblatt 21,628 Chemische Fabrik von Heyden, Radebeul bei Dresden
- (26) E.Wedekind, C.II,S.561(1900); B.34,S.2070(1901); A.318,99(1901); A.323,246(1902); B.39,1631(1906)
- (27) D.Vorländer, A.320,99(1902)
- (28) H.O.Jones und H.S.Tasker, Proc.Chem.Soc. 24,271(1908)
- (29) H.Staudinger, H.Stockmann, B.42,3488(1909)
- (30) W.M.Dehn, J.Am.,Chem.Soc.34,1406(1912)
- (31) W.M.Dehn und A.Ball, J.Am. Chem.Soc.36,2091-2101(1914)
- (32) D.Vorländer und O.Nolte, B.46,III,3212-3224(1913)
- (33) G.L.Schwarz und W.M.Dehn, C.I,S.520(1918)
- (34) K.Freudenberg und D.Peters, B.52,II,1463(1919)
- (35) B.M.Bogossowsky, C.II,S.1573(1937)
- (36) V.Prey, B.75,537(1942)
- (37) V.N.Ipatieff und B.S.Friedman, J.Am. Chem.Soc.61,686(1939)
- (38) W.E.Hanford und J.C.Sauer, Organic Reactions III,S.124(1946)
- (39) J.C.Sauer, Org.Synt.31,68(1951)
- (40) H.Adkins und Q.E.Thompson, J.Am. Chem.Soc. 71,2242(1949)
- (41) H.E.Baumgarten, J.Am. Chem.Soc.75,S.1239-1240(1953)
- (42) N.O.V.Sonntag, Chemical Reviews 52,237-416(1953)
- (43) F.Klages, Lehrbuch der organischen Chemie Bd.I,S.337-340
- (44) J.Hine, Reaktivität und Mechanismus in der organischen Chemie S.111,Fußnote 32 a,b,c
- (45) J.Hine, S.112,Fußnote 35
- (46) J.Hine, S.98,Fußnote 10
- (47) F.Klages, Bd.I,S.338
- (48) F.Klages, Bd.II,S.180,309,310
- (49) H.A.Staab, Einführung in die theoretische organische Chemie S.277-283
- (50) J.D'Ans und E.Lax, Taschenbuch für Chemiker und Physiker, S.1246
- (51) Hodgman-West-Selby, Handbook of Chemistry and Physics S.2612(1962); Beilstein,I,1.Ergänzungswerk,S.306; J.Am. Chem.Soc. J.O.Edwards 76,1540(1954)

- (52) E.Koenigs und E.Ruppelt, A.509,142(1934)
- (53) D.M.Smith und W.M.D.Bryant, J.Am. Chem.Soc.57,61(1935)
- (54) E.Fischer,B.38,616(1905)
- (55) Beilstein II,653(277,575); A.347,49
- (56) C.Weygand, Organisch-Chemische Experimentierkunst S.132
- (57) C.F.H.Allen, Org.Synth.26,1(1946), Col.III,29
- (58) C.G.Swain und C.B.Scott, J.Am. Chem.Soc.75,141(1953)  
J.Hine, S.87, Fußnote 3,4
- (59) C.G.Swain und C.B.Scott, J.Am. Chem.Soc.75,141(1953)
- (60) J.O.Edwards, J.Am. Chem.Soc.76,1540(1954)
- (61) J.O.Edwards, J.Am. Chem.Soc.78,1819(1956)