

Chemismus der Reaktivfarbstoffe

Von Prof. Dr. HEINRICH ZOLLINGER¹⁾

Technisch-Chemisches Laboratorium, Eidgenössische Technische Hochschule, Zürich

Reaktivstoffe sind farbige Verbindungen, die im Laufe des Färbeprozesses kovalente Bindungen mit dem gefärbten Material (Textilfasern, Kunststoffe) eingehen. Diese Farbstoffe wurden erstaunlich spät entwickelt. Die wesentlichen Arbeiten auf diesem Gebiet stammen erst aus den letzten zwei Jahrzehnten. Überraschenderweise lassen sich Reaktivfarbstoffe im wäßrigen Färbebad auch mit Cellulose umsetzen. Typen, Technologie und Reaktionsweise der Reaktivfarbstoffe werden zusammenfassend beschrieben. Auf Grund von kinetischen Versuchen (Säure-, Basen- und Autokatalyse, Isotopeneffekte) wird der Mechanismus nucleophiler Substitutionen aromatischer Heterocyclen vom Typ des Cyanurchlorids eingehend besprochen.

1. Entdeckung der Reaktivfarbstoffe

Vom 7. bis 10. Mai 1956 veranstaltete die *Royal Society*, zusammen mit der *Chemical Society*, der *Society of Dyers and Colourists* und weiteren chemischen Gesellschaften Großbritanniens in London eine Feier zur 100. Wiederkehr der Entdeckung des ersten synthetischen Farbstoffes, des Mauveins, durch *William H. Perkin*. Unter dem Präsidium von *Sir Cyril Hinshelwood* und der Leitung von *Sir Robert Robinson* wurden in einem repräsentativen Rahmen Vorträge gehalten, die das Leben und Werk *Perkins* sowie dessen entscheidende Bedeutung für die Entwicklung der organischen Chemie und die Entstehung der Farbstofftechnologie schilderten²⁾. Diese Feier erschöpfte sich jedoch nicht in der Retrospektive; sie bildete gleichzeitig den Beginn einer neuen Entwicklung — wurde doch bei dieser Gelegenheit zum ersten Mal über eine vollkommen neue Farbstoffklasse, die Reaktivfarbstoffe für Cellulosefasern, referiert. Eine an der *Perkin*-Feier geäußerte Vermutung hat sich in den folgenden Jahren bestätigt: Die Reaktivfarbstoffe erwiesen sich inzwischen als technisch wichtigste Entdeckung der letzten 2 Jahrzehnte auf dem Gebiete der Farbenchemie; alle größeren Farbenfabriken der Welt sind heute — man darf wohl sagen mit äußerster Energie — dabei, diese Farbstoffklasse zu bearbeiten.

Der Zweck dieser Zusammenfassung besteht darin, die Technologie dieser Farbstoffe darzustellen und auf einige wissenschaftliche Probleme ihrer Reaktivität näher einzugehen. Dabei sollen vor allem Beziehungen zwischen den Erkenntnissen der physikalisch-organischen Chemie über Reaktionsmechanismen einerseits und der Farbstoff-Applikationsforschung andererseits diskutiert werden, da die Beziehungen zwischen diesen beiden Gebieten bis heute zu Unrecht nur wenig beachtet wurden. Aus diesem Grunde wird im Kapitel 3 näher auf den Mechanismus der nucleophilen Substitution aromatischer Heterocyclen, einer Verbindungsklasse, die als wesentliche Gruppierung in manchen Reaktivfarbstoffen auftritt, einzugehen sein.

Reaktivfarbstoffe sind farbige Verbindungen, die im Laufe des Färbeprozesses mit Hilfe bestimmter Gruppierungen eine kovalente chemische Bindung mit dem Substrat (Textilfaser, Kunststoff) eingehen.

Alle bisher bekannten Färbverfahren beruhen auf zwei andersartigen Grundlagen: Entweder wurden Farbstoffe verwendet, deren Affinität zum Substrat auf van der Waals'sche Kräfte allein (z. B. Direktfarbstoffe für Cellulose) oder auf diese und eine Salzbindung von Farbstoffionen mit entsprechenden Gegenionen der Faser (z. B. Säurefarbstoffe auf Wolle) zurückzuführen ist. Hier handelt es sich also um typisch reversible Verteilungsvorgänge, mit denen sich prinzipiell keine sehr hohen Naßechtheiten (Wäsche, Walke usw.) erzielen lassen. Beim anderen bisher angewendeten Prinzip schließt sich an einen Adsorptionsvorgang eine irreversible Überführung des wasserlöslichen Ausgangsproduktes in den unlöslichen und daher naßechten Farbstoff an. Dies ist der Fall bei Küpen- und bei Entwicklungsfarbstoffen (z. B. Naphtol AS-Verbindungen).

Es überrascht zunächst, daß eine Fixierung von Farbstoffen durch eine kovalente Bindung nicht schon viel früher in technischem Maßstabe verwirklicht wurde. An Versuchen in dieser Richtung hat es allerdings nicht gefehlt. Um die Jahrhundertwende haben sich damit wohl als erste *Cross* und *Bevan*³⁾, die Entdecker des Cellulose-xanthogenates, befaßt. In einer mehrstufigen Synthese bauten sie gefärbte Ester der Cellulose auf. Für technische Zwecke war dieses komplizierte Verfahren jedoch nicht von direktem Interesse. Einer heute existierenden Reaktivfarbstoffgruppe, den Sulfofluorid-Derivaten, sehr nahe kam hingegen *Schroeter*⁴⁾: Er versuchte — allerdings erfolglos —, Sulfochloride von Azofarbstoffen herzustellen, die er dann mit Cellulose umsetzen wollte.

In den zwanziger Jahren begann die Ciba in Basel die Technologie des Cyanurchlorids eingehend zu bearbeiten. Neben Küpenfarbstoffen entstanden vor allem Direktfarbstoffe. Unter ihnen sind besonders die verschiedenen Chlorantlinlichtgrüns beachtenswert⁵⁾. Um sie zu erhalten, setzt man je einen aminogruppen-haltigen blauen und gelben Farbstoff mit Cyanurchlorid um und erreicht so eine „intramolekulare“ Blau-Gelb-Kombination, d. h. eine grüne Nuance. Das dritte Chloratom des Cyanurchlorids wurde in

¹⁾ Erweiterte Fassung von Vorträgen im Organisch-Chemischen Kolloquium der Technischen Hochschule Darmstadt (20. Febr. 1960) und am Symposium für Farbenchemie in Basel (28. Juni 1960).

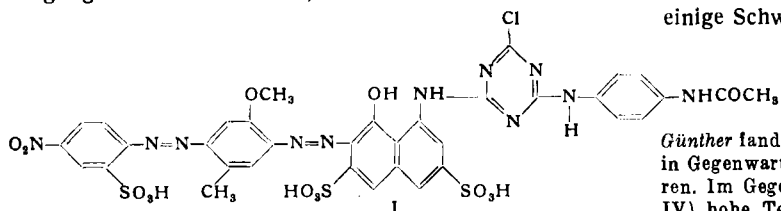
²⁾ *Perkin Centenary London*. Herausgegeben von *R. Robinson*, Pergamon Press, London 1958.

³⁾ *C. F. Cross* u. *E. J. Bevan*, *Res. Cellulose* 1895, 34.

⁴⁾ *G. Schroeter*, *Ber. dtsch. chem. Ges.* 39, 1559 [1906].

⁵⁾ *Colour Index Ref.* 14155 und 34045; vgl. z. B. *Hch. Zollinger: Chemie der Azofarbstoffe*, Birkhäuser, Basel 1958, S. 200.

den meisten Fällen durch ein ungefärbtes Amin (Ammoniak, Anilin usw.) ersetzt. Einzelne Vertreter, die noch ein Chloratom enthielten, waren im Handel seit dem Ende der zwanziger Jahre (z. B. *Chlorantinlichtblau 8 G, Formel I), ohne daß ihre Fähigkeit, Cellulose unter gewissen Bedingungen reaktiv zu färben, erkannt worden wäre.



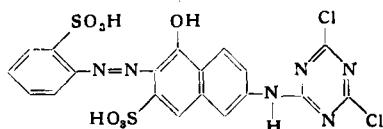
Andererseits beobachtete die Ciba bereits 1923, daß saure Monochlortriazin-Farbstoffe Färbungen von überraschend hohen Naßechtheiten auf Wolle ergeben⁶⁾. Es läßt sich heute nicht mehr feststellen, ob damals erkannt worden war, daß dabei eine Substitution des Triazin-Chlors gegen eine primäre oder sekundäre Aminogruppe der Wolle eintritt. Systematisch wurde der Gedanke einer kovalenten Wolle-Farbstoff-Bindung erst zu Beginn der fünfziger Jahre durch R. Ruegg aufgenommen und führte 1953 zur Entwicklung des *Cibalanbrillant-Typs, d. h. zu sauren Farbstoffen, die Monochlortriazin- und andere Gruppierungen enthalten, die mit Wolle im Färbebad reagieren. Als Vorläufer dieses Prinzips spielen Arbeiten in der I.G.-Farbenindustrie und der I.C.I. über Wollfarbstoffe, die Chloracetylamino-Gruppen tragen, eine wesentliche Rolle⁷⁾.

Von großer technischer Bedeutung erwiesen sich die Untersuchungen der Farbwerke Hoechst über die Vinylsulfongruppe, die 1952 zur ersten bewußt als Reaktivfarbstoffe für Wolle erkannten Gruppe von Handelsfarbstoffen, den *Remalanen, führten.

Da die Amino-Gruppen der Wolle wesentlich basischer sind als Wasser, ist es nicht überraschend, daß bei *Remazol- und *Cibalanbrillant-Farbstoffen eine Reaktion mit der Faser und nicht eine Hydrolyse eintritt.

Ganz unerwartet war jedoch die Möglichkeit, aus wässrigem Färbebad gelöste Reaktivfarbstoffe auch mit Cellulose umsetzen zu können. Man würde erwarten, daß die Reaktionsfähigkeit einer Cellulosehydroxyl-Gruppe ungefähr der eines Wassermoleküls gleicht, daß aber in einer Konkurrenzreaktion die Hydrolyse bei weitem bevorzugt sein sollte, da sie in homogener Phase abläuft, während die Reaktion mit Cellulose als heterogener Vorgang benachteiligt wäre.

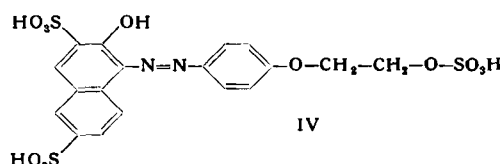
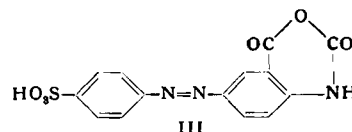
Bei den am Perkin-Jubiläum aus der Taufe gehobenen ersten Cellulose-Reaktivfarbstoffen handelte es sich um die *Procion-Farbstoffe der I.C.I. Chemisch sind es Verbindungen verschiedener Klassen (Azo-, Anthrachinon-, Phthalocyanin- und andere Typen), die Sulfogruppen und — als reaktive Gruppierung — Dichlortriazinreste enthalten. Als charakteristisches Beispiel sei Procionbrillantorange GS genannt (II)^{8a)}.



Die Procionfarbstoffe werden ähnlich wie Direktfarbstoffe, jedoch bei Zimmertemperatur aus wässriger neutraler Lösung gefärbt. Nach ca. 1 Stunde wird das Färbebad auf $p_H = 10-11$ gestellt: Nun erfolgt die Substitution

eines oder beider Chloratome gegen Hydroxylgruppen der Cellulose. Rund 60–85% des Farbstoffes reagieren mit Cellulose, der Rest hydrolysiert: Da der hydrolysierte Farbstoff substantiv ist, aber nicht die Naßechtheiten des fixierten Farbstoffes aufweist, muß er anschließend ausgewaschen werden — eine Operation, die in der Praxis noch einige Schwierigkeiten bereitet.

Abgesehen von den erfolglosen Versuchen von Schroeter⁴⁾ haben vor 1956 J. Günther⁹⁾ und J. D. Guthrie¹⁰⁾ die Möglichkeit einer Reaktivfärbung von Cellulose aus wässriger Flotte bearbeitet. Günther fand, daß Azoderivate von Isatosäureanhydrid (z. B. III) in Gegenwart von Soda bei Raumtemperatur mit Cellulose reagieren. Im Gegensatz dazu erforderten die Farbstoffe Guthries (Typ IV) hohe Temperaturen bei großen Alkalihydroxyd-Konzentrationen, um den Umsatz mit der Faser zu erzielen. Haller und Heckendorn¹¹⁾ beschäftigten sich eingehend mit der Reaktion von Cellulose mit Cyanurchlorid, wobei in Folgereaktionen kovalente Bindungen zu aminogruppenhaltigen Farbstoffen gebildet werden konnten. Die Reaktion Cellulose-Triazin wurde jedoch in organischen Lösungsmitteln durchgeführt. Ein wesentliches Charakteristikum, der Umsatz mit der Faser in wässriger Phase, fehlt.



Die ersten Farbstoffe des Prociontyps wurden am 29. November 1954 zum Patent angemeldet¹²⁾, ihre Erfinder sind I. D. Rattee und W. E. Stephen. Unmittelbar nach dem Bekanntwerden des ihnen zugrundeliegenden Konstitutionsprinzips setzte die Bearbeitung des Gebietes der Reaktivfarbstoffe durch andere Farbenfabriken ein. Die Ciba und die Farbwerke Hoechst konnten sich hier am raschesten aktiv beteiligen, da diese Firmen bereits Erfahrungen auf dem Gebiete der Wollreaktivfarbstoffe hatten: 1957 erschienen die *Cibacron-Farbstoffe, die auf Monochlortriazinbasis aufgebaut sind, 1958 die *Remazol-Farbstoffe, bei denen es sich um Schwefelsäureester von β -Hydroxyäthylsulfonen ($-\text{SO}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{SO}_3\text{H}$) handelt. Später gelangten die Trichlorpyrimidin-Gruppierungen enthaltenden *Drimaren- und die *Reaktonfarbstoffe von Sandoz bzw. Geigy sowie die *Permaflox- und *Levafloxfarbstoffe der Farbenfabriken Bayer in den Handel.

Als wichtigste prinzipielle Neuentwicklung der letzten zwei Jahre ist die Übertragung des Reaktivgedankens auf wasserunlösliche Farbstoffe zu nennen. Es war wiederum die I.C.I., welche durch die Ausgabe von reaktiven Dispersionsfarbstoffen etwas prinzipiell Neues schuf: Die Procynyl-Farbstoffe¹³⁾ sind wasserunlösliche farbige Verbindungen mit einer reaktiven Gruppe (Monochlortriazine und andere, chlorfreie Reste), die analog wie Dispersionsfarbstoffe auf Polyamidfasern gefärbt werden können. Die Aufziehkurven zeigen, daß sich die Procynyle wie mittlere oder langsam ziehende Dispersionsfarbstoffe verhalten. Nachdem die Farbstoffe aus neutralem Bade auf die Faser aufgezogen sind, wird die Flotte alkalisch gestellt, wodurch die Reaktion mit der Faser eintritt.

⁹⁾ USP 1567731, I.G.-Farbenindustrie.

¹⁰⁾ J. D. Guthrie, Amer. Dyestuff Reporter 41, 13 [1952].

¹¹⁾ USP 1886480 und 2025660, Ciba.

¹²⁾ DBP 1019025, 1062367, DAS 1045575, 1057707, 1058177, EP 772030, 774925, 781930, I.C.I.

¹³⁾ D. F. Scott u. T. Vickerstaff, J. Soc. Dyers Colourists 76, 104 [1960].

⁶⁾ EP 209723, Ciba.

⁷⁾ Z. B. EP 341461, I.G.-Farbenindustrie.

⁸⁾ B. Krazer, Dissertation, Universität Basel, 1960.

^{8a)} Konstitutionsaufklärung vgl. 8), S. 96.

Die große Bedeutung, die seitens der Industrie den Reaktivfarbstoffen beigemessen wird, läßt sich an der Zahl der Patente erkennen, die seit dem Erscheinen der Procionfarbstoffe eingereicht wurden: Eine am Institut für Farbenchemie der Universität Basel auf Grund der dort zugänglichen Patentliteratur aufgestellte Registratur enthielt bis September 1960 nicht weniger als 295 Nummern über Reaktivfarbstoffe. Dabei sind nur solche Patente berücksichtigt worden, die sich mit der Konstitution dieser Farbstoffe befassen, nicht aber solche, denen Besonderheiten von Färbverfahren dieser Farbstoffklasse zugrunde liegen. Soweit dies möglich war, ist natürlich darauf geachtet worden, daß Patentanmeldungen analogen Inhalts in verschiedenen Staaten nicht mehrfach gezählt wurden.

Die große Zahl von Patenten seit 1956 zeigt eindrucklich, daß sich offensichtlich eine sehr weite Auswahl konstitutionell verschiedener Verbindungen für das Reaktivprinzip eignet. Von den erwähnten Patenten behandeln mehr als die Hälfte Verbindungen, die einen s-Triazin- oder Pyrimidinring mit 1–3 nucleophil austauschbaren Halogenatomen tragen. In 46 Patenten sind Acrylsäureamid- und β -Chlorpropionylamidderivate, in 22 Anmeldungen Vinylsulfone und ihre Vorläufer, β -substituierte Äthylsulfone (besonders Schwefelsäureester der β -Hydroxyäthylsulfone) beschrieben. Überraschend groß ist die Zahl der Reaktivfarbstoffe, welche einen heterocyclischen Dreiring vom Typ des Äthylenoxyds und Äthylenimins und deren Ausgangsstoffe (z. B. Epichlorhydrin) enthalten (31). In den restlichen Patenten sind Farbstoffe beschrieben, die verschiedene reaktive Gruppen enthalten, worauf noch verwiesen wird.

Interessant ist auch die Verteilung der referierten Patentanmeldungen auf die verschiedenen Firmen: Rund 45 % der Patente sind von der Ciba angemeldet worden und etwa ein Drittel von der I.C.I. Diese beiden Firmen sind auch, wie man aus der Verteilung auf die verschiedenen reaktiven Gruppen, die eingesetzt wurden, ersieht, in praktisch allen bis jetzt bearbeiteten Gebieten tätig. Die Farbwerke Hoechst figurieren als Anmelder vor allem auf dem Gebiet der substituierten Alkylsulfone. Prozentmäßig ist der Hoechst-Anteil in der Zeit seit 1956 geringer als der Bedeutung der Tätigkeit dieser Firma auf dem Reaktivgebiet entspricht, weil bereits vor dem Erscheinen der Cellulose-Reaktivfarbstoffe (1956) mehrere Anmeldungen der Farbwerke Hoechst Vinylsulfon- und damit verwandte Farbstoffe enthielten. Die Farbenfabriken Bayer, die Badische Anilin- und Sodafabrik, Cassella, Geigy und Sandoz sind mit je 6–17 Anmeldungen vertreten. Einzelne Patente lauten auf die Compagnie Française des Matières Colorantes, das amerikanische Landwirtschaftsdepartment und die Universität Kansas.

2. Konstitutionelle Merkmale von Reaktivfarbstoffen

Vom Standpunkt des Reaktionsmechanismus handelt es sich bei den Reaktivfarbstoffen um Verbindungen, die entweder eine basische Abgangsgruppe (z. B. Chlor als Chlorid-Ion) gegen eine dissoziierte Hydroxylgruppe der Cellulose (bzw. durch eine Aminogruppe bei Wolle, Seide und Polyamiden) in nucleophiler Substitution austauschen, oder die Cellulosehydroxylat und ein Proton (aus dem Wasser) addieren können. Dies ist z. B. bei den Vinylsulfonen der Fall. Bevor jedoch der Mechanismus des Fixierungsvorganges diskutiert wird (Kapitel 3 und 4), sollen die bis jetzt bekannten reaktiven Gruppen besprochen werden.

a) Dichlortriazin-Derivate

Der hohe Prozentsatz von Patenten, welche Reaktivfarbstoffe mit Triazinringen betreffen, macht die Bedeutung dieser Gruppe deutlich. Die ersten Patente der I.C.I.¹⁹⁾ umfaßten Dichlortriazin-Derivate der Monoazo- und der sauren Anthrachinonreihe. Das bereits genannte Procionbrillantorange GS befindet sich darunter. In der Folge sind weitere Farbstoffklassen mit Dichlortriazin verbunden worden. Innerhalb der Monoazo-Farbstoffe seien Phenylazo-Derivate von Pyrazolonen¹⁴⁾, Acylamino-naphtholsulfosäuren¹⁵⁾, Acetessigsäureaniliden¹⁶⁾, Barbituraten¹⁷⁾ und Dihydroxy-naphthalinsulfosäuren¹⁸⁾ genannt. Bei all diesen Verbindungen ist es wichtig, daß ihre Substantivität (d. h. die Adsorption an Cellulose durch *van der Waals*sche

¹⁴⁾ FP 1160909, I.C.I. ¹⁵⁾ DBP 1067149, Ciba; DBP 1076853, I.C.I. ¹⁶⁾ FP 1178011, Ciba. ¹⁷⁾ DBP 1066301, Ciba. ¹⁸⁾ EP 837035, I.C.I.

Kräfte) nicht zu groß ist (vgl. dazu Kapitel 4). Aus diesem Grund enthalten die Farbstoffe eine relativ große Zahl von Sulfogruppen. Dies ist insbesondere bei Naphthylazonaphtholen¹⁹⁾ und bei Disazo-Farbstoffen²⁰⁾ wichtig.

Die Stellung des Triazin-Ringes im Farbstoffmolekül ist meist nicht von prinzipieller Bedeutung: Es sind Typen bekannt, bei denen die reaktive Gruppe über eine Aminogruppe an die Kupplungskomponente und solche, in denen sie an die Diazokomponente gebunden ist. Bei Dichlortriazin-Farbstoffen ist die Umsetzung mit Cyanurchlorid meistens die letzte Stufe. Dies ist darauf zurückzuführen, daß Zwischenprodukte, die den Dichlortriazin-Rest enthalten, relativ stark hydrolysenempfindlich sind. Eine vorzeitige Einführung des Cyanurrestes hätte zur Folge, daß bei folgenden Stufen (Diazotierung, Kupplung usw.) nennenswerte Mengen des hydrolysierten Farbstoffes als Nebenprodukt auftreten würden.

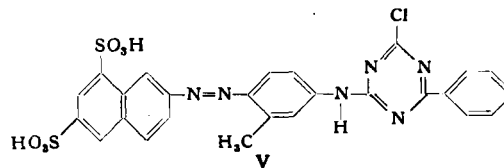
Von großer Bedeutung für die Reaktivfarbstoffe ist das chromogene System des Kupferphthalocyanins, weil sich damit sehr brillante Farbtöne erreichen lassen. Obschon nur für türkisblaue bis blaugüne Nuancen angewendet, fallen auf die Phthalocyanin-Derivate weitaus die größten Umsätze pro einzelem Reaktivfarbstoff. Der Dichlortriazin-Rest ist dabei entweder direkt über eine Aminogruppe oder, meistens, über eine SO_2 - und m- oder p-Phenylendiamin-Brücke ($-\text{SO}_2-\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NH}-$) an das Phthalocyaningerüst gebunden²¹⁾. Der Umsatz von Phthalocyanin-sulfosäure- oder -carbonsäurechloriden mit Amino-dichlortriazin ist ebenfalls patentiert worden²²⁾. Alle diese Verbindungen enthalten natürlich noch Sulfogruppen.

Es würde zu weit führen, alle chromogenen Systeme, die mit Cyanurchlorid zu Triazin-Reaktivfarbstoffen kombiniert wurden, aufzuzählen.

Der Triazin-Ring ist in den meisten Fällen über Aminogruppen mit dem eigentlichen Farbstoffmolekül verbunden. Die oft erwähnten Sauerstoff- und Schwefel-Brücken sind ohne Bedeutung. Interessanter dürfte die Verbindung über eine Sulfamid-Gruppe sein²³⁾.

b) Monochlortriazin-Derivate

Die Zahl der erfaßten Monochlortriazin-Derivate übertrifft diejenige der Dichlor-Verbindungen deutlich. Das ist vor allem darauf zurückzuführen, daß die Substitution des zweiten Chloratoms von Cyanurchlorid eine weite Variation von Möglichkeiten eröffnet. Von praktischer Bedeutung scheint bis jetzt allerdings nur die Substitution durch Amine geworden zu sein. Neben aliphatischen Aminen sind besonders Ammoniak wegen seines geringen Gewichtes und Anilinsulfosäuren wegen der Möglichkeit der Einführung einer weiteren Sulfogruppe technisch wichtig. Rein chemisch sind jedoch solche Farbstoffe, in denen das zweite Chloratom durch einen Alkohol²⁴⁾, ein Phenol²⁴⁾, durch ein Thiophenol oder Mercaptan²⁵⁾ sowie gegen Amino-dehydrothiotoluidinsulfosäure²⁶⁾ ausgetauscht wurde, ebenfalls interessant. Bemerkenswert ist die von der BASF studierte Möglichkeit, das zweite Chloratom durch einen aromatischen Rest zu ersetzen, wie z. B. im Farbstoff V²⁷⁾. Über die Reaktionsfähigkeit derartiger Farbstoffe im Vergleich zu



ihren analogen Verbindungen, bei denen zwischen Triazin- und Benzolring eine $-\text{NH}-$ Brücke eingeschoben ist, ist bis jetzt nichts veröffentlicht worden. In Übertragung der kinetischen Untersuchungen, über die im 3. Kapitel dieser Arbeit berichtet wird, läßt sich jedoch vermuten, daß die Reaktivität von solchen Phenyl-chlortriazin größer als die der klassischen Monochlortriazine, aber erheblich geringer als die der Dichlortriazine ist.

¹⁹⁾ EP 836248, 837990, I.C.I.

²⁰⁾ FP 1211550, I.C.I.; DBP 1067151, 1066300, FP 1181996, Ciba.

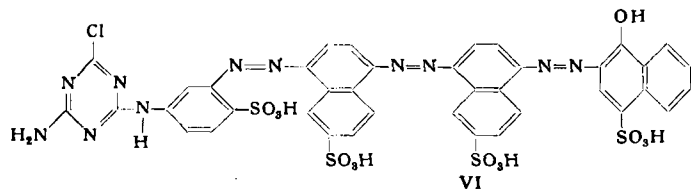
²¹⁾ EP 805562, 816925, I.C.I.

²²⁾ FP 1172961, I.C.I. ²³⁾ FP 1212916, Bayer.

²⁴⁾ EP 847635, Ciba. ²⁵⁾ FP 1210845, 1209614, Ciba.

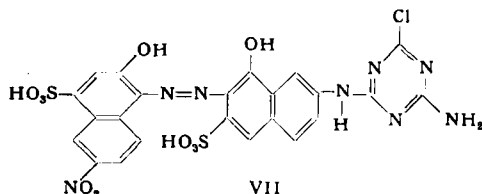
²⁶⁾ DBP 1067150, Ciba. ²⁷⁾ FP 1203404, 1213653–54, BASF.

Für die Herstellung von Monochlortriazin-Farbstoffen sind die gleichen chromogenen Systeme verwendet worden wie in der Dichlortriazin-Reihe. Eine Aufzählung würde deshalb einer Wiederholung des bei den Dichlortriazinen Gesagten gleichkommen. Auffallend ist die Beobachtung, daß bei den Disazo-Farbstoffen Verbindungen mit höherer Substantivität verwendet werden; es werden sogar einzelne Trisazo-Farbstoffe erwähnt, z. B. VI²⁸⁾. Dies läßt sich dadurch erklären, daß die Monochlortriazine bei höheren



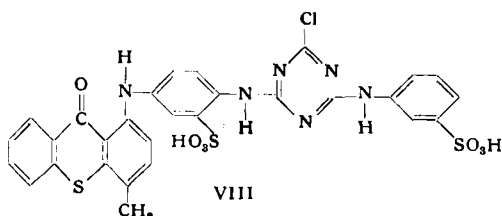
Temperaturen gefärbt werden, wobei die Farbstoffe allgemein weniger Tendenz zur Bildung von Assoziaten aufweisen. Aus diesem Grunde findet man bei den Monochlortriazinen vermutlich auch in vermehrtem Maße I-Säure-Derivate²⁹⁾.

Von erheblichem Interesse sind Metallkomplex-Farbstoffe geworden, die reaktive Gruppen enthalten. Obschon bei ihnen ein Vorzug der Reaktivfarbstoffe, ihre hohe Brillanz des Farbtons, etwas beeinträchtigt wird, ermöglichen sie die Herstellung von wichtigen Nuancen (violett, marineblau und besonders schwarz), die auf anderem Weg nur schwer zugänglich wären. Neben Cu- und Ni-Komplexen³⁰⁾ sind es vor allem die 1:2-Chrom- und Kobaltkomplexe³¹⁾, die auf großes Interesse gestoßen sind, so besonders die Verbindungen, welche Nitrodiazoxysäure als Diazokomponente enthalten, (z. B. VII) da sich damit graue und schwarze Töne erreichen lassen.



Das Grundgerüst der sauren Anthrachinon-Farbstoffe enthält normalerweise nur eine Sulfogruppe, diejenige in 2-Stellung. Bei den Dichlortriazin-Derivaten sind die Möglichkeiten zur Einführung weiterer Sulfogruppen beschränkt: Die 2,5-Anthrachinondisulfosäure-Derivate sind nicht leicht zugänglich, in den Phenylendiaminring läßt sich kaum mehr als eine Sulfogruppe einführen. Demgegenüber bieten nun die Monochlor-triazine den Vorteil, bei Verwendung von Anilinmono- oder -disulfosäuren zur Substitution des zweiten Chloratoms leicht noch mehr Sulfogruppen in das Molekül zu bringen.

Während mit Anthrachinon-Derivaten vorwiegend blaue Farbtöne erhalten werden können, eignet sich das damit vergleichbare Thianthren-System zum Aufbau von gelben, orangen, braunen und khaki-Nuancen, z. B. VIII³²⁾. In



mehreren Patenten werden weitere carbo- und heterocyclische, polykondensierte Ringsysteme zum Aufbau von Reaktivfarbstoffen herangezogen, so z. B. Perinon-, Dibenzanthron-, Isodibenzanthron-, Pyren- und weitere Ty-

²⁸⁾ FP 1182529, Ciba. ²⁹⁾ FP 1182633, Ciba.

³⁰⁾ FP 1180975, 1211086, Ciba.

³¹⁾ FP 1180975, 1197099, 1210061, 1210412, 1211135, 1212884, 1213052, 1215147, Ciba. ³²⁾ FP 1192397, Ciba

pen. Falls diese Farbstoffe sich verknüpfen lassen, scheint es vorteilhaft zu sein, in Gegenwart eines Reduktionsmittels zu arbeiten³³⁾.

Selbstverständlich spielen auch Phthalocyanine eine wesentliche Rolle: Die reaktive Gruppe wird auch hier meist über eine Phenyl- oder Alkyldiamin-Brücke an eine Sulfogruppe des chromogenen Systems gebunden³⁴⁾.

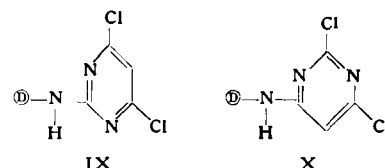
Die Einschaltung einer kurzen aliphatischen Kette zwischen eigentlichem Farbstoffmolekül und reaktiver Gruppe scheint auch in anderen Fällen vorteilhaft zu sein³⁵⁾. Wie im Kapitel über den Färbemechanismus erläutert, wird dabei unter gewissen Umständen das Verhältnis von Fixierung zu Hydrolyse zugunsten der ersteren verschoben.

Reaktivfarbstoffe lassen sich nicht nur mit Hydroxyl- bzw. Aminogruppen des eigentlichen Fasermaterials, sondern auch mit entsprechenden Resten von Kunstharzen, mit denen die Textilien vor oder während des Färbeprozesses behandelt worden waren, umsetzen³⁶⁾. Auf diesem Prinzip beruht das Procion-Resin-Färbverfahren der I.C.I.

Mehrere Verfahren sind patentiert worden, bei denen der Reaktivfarbstoff erst in der Faser aufgebaut wird. So kann man eine Kupplungskomponente, die eine reaktive Gruppierung enthält, fixieren und anschließend mit einer Diazokomponente umsetzen³⁷⁾. Eine andere Möglichkeit besteht darin, ein Gemisch eines substantiven Farbstoffes mit freier Aminogruppe und eines wasserlöslichen Dichlortriazin-Derivates auf die Faser aufziehen zu lassen; bei der anschließenden Fixierung setzt sich das eine Chloratom mit dem Farbstoff, das andere mit der Faser (Cellulose, Wolle usw.) um³⁸⁾.

c) Di- und Trichlorpyrimidin-Derivate

Die Chloratome der Cyanurchlorid-Derivate sind deshalb sehr leicht nucleophil austauschbar, weil sie durch die elektro-negativen Stickstoff-Atome des Triazin-Ringes aktiviert sind: So lassen sich z. B. die Chloratome des Cyanurchlorids um viele Zehnerpotenzen rascher gegen Amine substituieren als die Chloratome der vergleichbaren carbocyclischen aromatischen Verbindung, dem 1,3,5-Trichlorbenzol. Die chlorierten Diazine sind weniger reaktionsfähig als die Triazine, weil sie nur zwei Stickstoff-Atome im aromatischen Ring enthalten (vgl. Kapitel 3). Immerhin ist z. B. 2,4,6-Trichlor-pyrimidin viel leichter substituierbar als ein Trichlorbenzol. Es war aus diesem Grunde naheliegend, diese Verbindung zum Aufbau von Reaktivfarbstoffen heranzuziehen. Durch Austausch eines der drei Chloratome gegen eine Aminogruppe eines sauren Farbstoffes (②-NH₂) erhält man Verbindungen vom Typ IX und X. Es ist bis jetzt nicht bekannt geworden, welches der beiden Isomere



bevorzugt gebildet wird. 2,4,5,6-Tetrachlorpyrimidin ist noch reaktionsfähiger als die Trichlorverbindung. Von den hier beim Umsatz mit einem Amin möglichen drei Isomeren läßt sich nur eines mit Sicherheit ausschließen: Die 5-Stellung des Pyrimidin-Restes ist am wenigsten reaktionsfähig. Ob in den heute auch technisch wichtigen Reaktivfarbstoffen auf der Basis von Tetrachlor-pyrimidin der Diazin-

³³⁾ FP 1205946, Ciba. ³⁴⁾ FP 1181249, Ciba; EP 836647, I.C.I.

³⁵⁾ Vgl. z. B. FP 1221408, Ciba und BgP 582072, Hoechst.

³⁶⁾ Vgl. z. B. EP 846505, I.C.I.; FP 1225137, 1226954, Ciba.

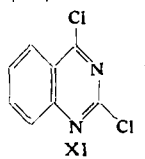
³⁷⁾ EP 825771, I.C.I.

³⁸⁾ DBP 1059398-99; DAS 1068661; EP 846503, I.C.I.; FP 1226954, Ciba.

rest in 2- oder in 4-Stellung mit einer Aminogruppe des eigentlichen Farbstoffmoleküls verbunden ist, ist bis jetzt nicht bekannt. Substitutionen des Chloratoms in 6-Stellung führt zum gleichen Produkt wie die Reaktion am C-Atom 4.

Di- und Trichlorpyrimidin-Derivate sind als Reaktivfarbstoffe in mehreren Patenten³⁸⁾ beschrieben worden. In einigen Patenten, die sich mit Reaktivfarbstoffen auf der Basis von Triazinen befassen, werden auch Pyrimidin-Derivate beansprucht. Wegen der geringeren Reaktivität der Diazine (im Vergleich zu den Triazinen) erfordert ihre Fixierung auf der Faser noch höhere Temperaturen als sie bei den Monochlortriazin-Derivaten nötig sind. Die verminderte Reaktionsfähigkeit hat andererseits den Vorteil, daß diese Farbstoffe weniger hydrolysenempfindlich sind.

Wird anstelle eines Pyrimidin-Restes 2,4-Dichlorchinazolin (XI) verwendet, so sinkt die Reaktionsfähigkeit so stark, daß Monochlorchinazolyl-Verbindungen als Reaktivfarbstoffe kein Interesse haben. Dichlorchinazolin ist früher in Patenten als Bindeglied beim Aufbau von grünen Direktfarbstoffen und sauren Wollfarbstoffen beansprucht worden. Diesen Ansprüchen ist aber angesichts des hohen Preises dieser Verbindung nie eine praktische Bedeutung zugekommen.

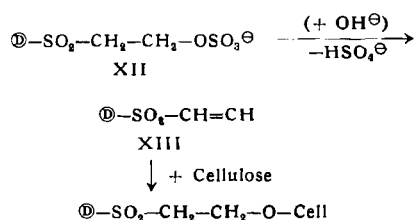


d) Vinylsulfon-Derivate und Schwefelsäureester von β -Hydroxyäthylsulfonen

Die Farbstoffe, denen diese reaktiven Gruppen zugrunde liegen, sind von den Farbwerken Hoechst 1949 und anfangs der fünfziger Jahre zum Patent angemeldet worden³⁹⁾. Dabei scheint allerdings ursprünglich das Hauptaugenmerk auf der Herstellung waschechter Wollfarbstoffe gelegen zu haben. Ihre hervorragende Eignung als Reaktivfarbstoffe für Cellulosefasern dürfte erst nach dem Bekanntwerden der Procion-Farbstoffe voll erkannt worden sein. Die Tatsache, daß Hoechst anfangs der fünfziger Jahre verhältnismäßig ungestört das Gebiet dieser Farbstoffe patentrechtlich schützen konnte, ist wohl der Grund dafür, daß die Zahl der in jüngster Zeit angemeldeten Patente auf Vinylsulfon- und verwandte Farbstoffe verhältnismäßig klein geblieben ist. Nennenswert sind einige Arbeiten über Kupfer- sowie 1:2-Chrom- und Kobaltkomplexe⁴⁰⁾ sowie solche der BASF⁴¹⁾, in denen Farbstoffe behandelt werden, die mindestens ein reaktionsfähiges Halogenatom (z. B. vom Triazintyp) und mindestens eine durch Schwefel- oder Sulfocarbonsäuren veresterte Hydroxylgruppe enthalten, die jedoch frei von C-Sulfogruppen sind⁴¹⁾. Diese Farbstoffe sind infolgedessen einzig dank der Schwefelsäureester-Gruppierung gut wasserlöslich; wird dieselbe beim alkalischen Fixieren des Farbstoffes nicht mit der Faser, sondern mit Hydroxylionen umgesetzt, so entsteht eine nur schwer wasserlösliche Verbindung, die deshalb trotz mangelnder Fixierung an die Faser verhältnismäßig hohe Naßechtheiten aufweisen dürfte.

Anstelle von Schwefelsäure-estern können auch Ester von Sulfosäuren verwendet werden⁴²⁾.

Die Schwefelsäure-ester von β -Hydroxyäthylsulfonen verhalten sich nach Bohnert⁴³⁾ färberisch wie entsprechende Vinylsulfone. Aus diesem Grunde nimmt Bohnert an, daß



die Schwefelsäure-ester (XII) beim Färben im alkalischen Medium zunächst unter Schwefelsäure- (bzw. Bisulfat-) Abspaltung in Vinylsulfone (XIII) übergehen und daß nur die letzteren befähigt sind, mit Cellulose zu reagieren.

Die Beobachtungen von Bohnert schließen jedoch eine direkte $\text{S}_\text{N}2$ -Substitution des Schwefelsäure-esters durch Cellulose nicht mit Bestimmtheit aus.

e) β -Chlor-propionylamide und ähnliche Verbindungen

Die Gruppierung $\text{-NH-CO-CH}_2\text{-CH}_2\text{Cl}$ und ihre Derivate sind auf breiter Basis von verschiedenen Farbstoff-fabrikanten, vor allem der Ciba, abgewandelt worden. In der ersten Anmeldung auf diesem Gebiet⁴⁴⁾ sind neben β -Chlor-propionylamiden auch γ -Chlor-butyrylamide und β -Chloräthyl-sulfonylamide erwähnt, die jedoch keine größere Bedeutung erlangt haben⁴⁵⁾. In mehreren Folgepatenten⁴⁶⁾ sind Monoazo-Farbstoffe verschiedenster Konstitution sowie saure Anthrachinon-Derivate und heterocyclische Analoge von Anthrachinon-Verbindungen (Ersatz einer Carbonylgruppe durch -S- , $\text{-SO}_2\text{-}$ und -NH-) mit 1-2 Chlorpropionylamid-Gruppen geschützt worden. Auch andere Firmen haben die β -Chlor-propionylamid-Farbstoffe bearbeitet^{47,48)}.

Die Reaktionsfähigkeit der α,β -Dichlor-propionylamid-Gruppe⁴⁹⁾ gegenüber dem Monochlor-Derivat ist vermutlich nicht deshalb höher, weil das α -Chloratom ebenfalls ausgetauscht wird, sondern weil durch den induktiven Effekt ($-I$ nach Ingold) die Reaktionsfähigkeit des β -Kohlenstoffs steigt. Die Reaktionsfähigkeit der β -Chlor-propionylamid-Farbstoffe ist im allgemeinen etwas geringer als die der Monochlortriazine, was gelegentlich als Vorteil dargestellt wird⁴⁹⁾. Beim Überblick über die in all diesen Anmeldungen beschriebenen Farbstoffe fällt auf, daß die Substantivität der chromogenen Systeme (d. h. der entsprechenden Moleküle ohne reaktive Gruppen) größer sein kann. Z. B. werden in vermehrtem Maße Dis- und Trisazo-Verbindungen erwähnt. Das ist darauf zurückzuführen, daß die Chlor-propionylamid-Gruppe die Substantivität weniger stark erhöht als es reaktive Reste tun, welche aromatische oder heterocyclisch-aromatische Ringe enthalten: Der Dichlor-triazin- und noch mehr die Monochlor-aryl-amino-triazin-Reste erhöhen die Substantivität der Grundfarbstoffe beträchtlich. Merkwürdigerweise scheinen dagegen Pyrimidin-Reste einen geringeren Einfluß auf die Affinität zu haben. Hydrolysiertes Farbstoff kann bei solchen Diazinderivaten daher leichter ausgewaschen werden als bei Triazinen; andererseits eignen sich Pyrimidin-Reaktiv-Farbstoffe weniger für das klassische Ausziehfärbeverfahren, sehr gut jedoch für die neueren kontinuierlich arbeitenden Foulardierverfahren.

f) Acrylsäureamid-Derivate

Acrylsäure kann formal als HCl-Abspaltungsprodukt von β -Chlor-propionsäure aufgefaßt werden. Es scheint im Gegensatz zur analogen Situation bei β -substituierten Äthyl- und Vinylsulfonen noch nicht geklärt zu sein, ob die β -Chlor-propionylamid-Reaktivfarbstoffe unter der Wirkung des Alkalis primär HCl eliminieren und die gebildeten Acrylsäureamide mit der Faser reagieren (Mechanismus A),

³⁹⁾ DAS 1058467, Ciba.

⁴⁰⁾ Im Falle der γ -Chlor-butyrylamide ist die Fähigkeit zur nucleophilen Substitution, wie man aus der theoretischen organischen Chemie weiß, sehr stark abgeschwächt.

⁴¹⁾ DAS 1079757, 1082687, 1086366-68; FP 1202267, 1205213, 1217277; BgP 566182, Ciba.

⁴²⁾ FP 1203796, 1213514, Hoechst.

⁴³⁾ BgP 578518; FP 1218125-26, 1226036, Cassella.

⁴⁴⁾ FP 1205550, Ciba.

³⁸⁾ DBP 953103; EP 712037, 733471, 740533, Hoechst.

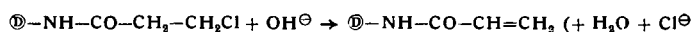
³⁹⁾ FP 1182195, Hoechst.

⁴¹⁾ FP 1202076, 1211910, 1212162, BASF.

⁴²⁾ BgP 585284, I.C.I.

⁴³⁾ E. Bohnert, J. Soc. Dyers Colourists 75, 581 [1959].

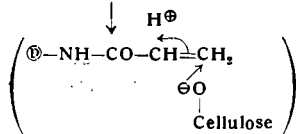
oder ob es sich um eine S_N2 -Substitution des β -Chlor-propionylamids selbst handelt (Mechanismus B).



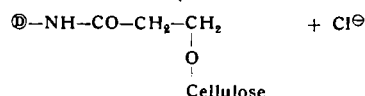
Mechanismus A

\textcircled{O} : Farbstoffrest

H^+ : aus dem Lösungsmittel

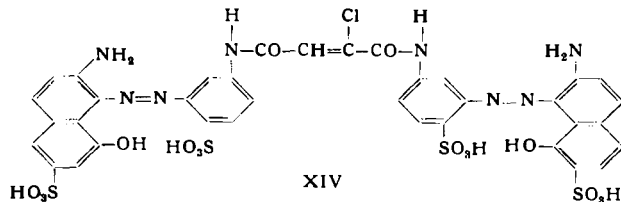


Mechanismus B



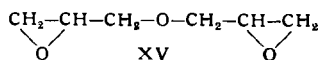
Daß Mechanismus A prinzipiell möglich ist, geht aus der ansehnlichen Zahl von Beobachtungen über Reaktivfarbstoffe mit Acrylsäureamid-Gruppen hervor⁵⁰). Zum Teil werden Acrylsäure- und β -Chlorpropionylamid-Derivate im gleichen Patent genannt.

Neben Acrylsäureamiden werden auch Substitutionsprodukte, z. B. α - oder β -Methyl- und α - oder β -Chlor-Derivate beschrieben. Erwähnenswert sind die einseitig oder beiderseitig an Aminogruppen von Grundfarbstoffen gebundenen Mono-chlor-fumarsäure-Derivate⁵¹), z. B. XIV.

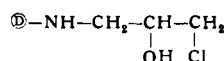
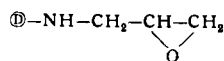


g) Reaktivfarbstoffe mit Epoxydgruppen

Es mag interessant sein, am Beispiel der Reaktivfarbstoffe, welche eine Epoxy- oder Epichlorhydrin-Gruppe enthalten, zu zeigen, wie in verschiedenen Firmen fast zur gleichen Zeit sehr ähnliche oder sich ergänzende Typen von Reaktivfarbstoffen zum Patent angemeldet wurden: Am 4. 9. 1957 ließ sich die Ciba⁵²) aminogruppen-haltige, wasserlösliche Farbstoffe schützen, die unter Zusatz von Di-epoxyden, z. B. XV, zum Färbebad mit der Faser verbunden werden. 3 Wochen (25. 9. 1957) später meldete die



gleiche Firma wasserlösliche Farbstoffe an⁵³), welche Epoxygruppen im Farbstoff selbst enthalten. Neben Propylenoxyd-Resten (XVI) werden auch Chlorhydrin-Gruppen (XVII) erwähnt, die als Vorstufen von Epoxyden betrachtet werden können. In beiden Fällen sind sie an Amino-Gruppen gebunden. Wenige Tage darauf (4. 10.



⁵⁰) FP 1200241, 1212500, Ciba; FP 1202897, Cassella; FP 1212810, Hoechst; DAS 1056580, FP 1228810, BASF.

⁵¹) DAS 1083779; EP 848742, Ciba.

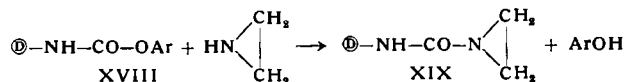
⁵²) FP 1210142, Ciba. ⁵³) FP 1216308, Ciba.

1957) meldete die I.C.I. reaktive Dispersionsfarbstoffe der Azo- und der Anthrachinon-Reihe an⁵⁴), welche Epoxyd-ringe enthaltende Alkylgruppen tragen. Sie wurden für das Färben von Polyamiden und basisch modifizierten Polyacrylnitrilen empfohlen. Im gleichen Monat (28. 10. 1957) ließen sich schließlich die Farbenfabriken Bayer wasserlösliche Farbstoffe, die im wesentlichen dem soeben erwähnten Patent der Ciba entsprechen, schützen⁵⁵). Die reaktive Gruppe kann bei Bayer jedoch nicht nur über $-\text{NH}-$, sondern auch über $-\text{O}-$ Brücken an das chromogene System gebunden sein. Bei späteren I.C.I.- und BASF-Anmeldungen⁵⁶) sind neben $-\text{O}-$ auch $-\text{S}-$ und $-\text{SO}_2-$ als Bindeglieder genannt.

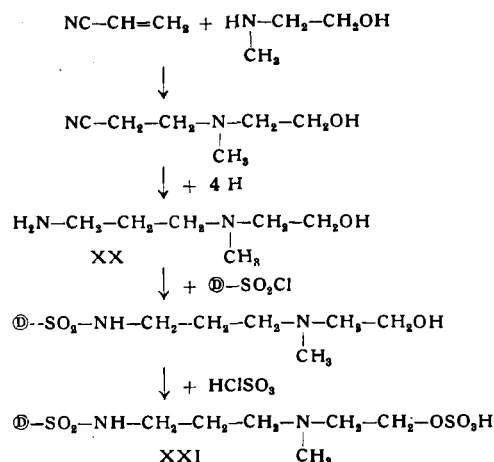
h) Äthylenimin- und β -Chloräthylamin-Farbstoffe

Der Äthylenimin-Ring ist das Stickstoffanalogon der Epoxyde. Äthylamin-Gruppen, die in β -Stellung durch basische Abgangsgruppen substituiert sind (Halogene, mit Schwefelsäure veresterte OH-Gruppen usw.), können als Vorstufen des Äthylenimins (bzw. des Vinylamins) betrachtet werden.

Beide Typen sind von verschiedener Seite bearbeitet worden. Die reaktive Gruppe wird dabei direkt an einen aromatischen Ring des eigentlichen Farbstoffmoleküls, an einen heterocyclischen Rest, z. B. an Triazin-Ringe⁵⁷), oder, in der Mehrzahl der Fälle, über eine $-\text{SO}_2$ -Gruppe gebunden: Die letztgenannten Verbindungen sind durch Umsatz von Sulfochloriden und -fluoriden mit Äthylenimin relativ leicht zugänglich⁵⁷⁻⁵⁹). Chemisch bemerkenswert ist der Umsatz von Carbinsäure-estern (XVIII) mit Äthylenimin zu Harnstoff-Derivaten (XIX)⁵⁹):



Farbstoffe mit den Gruppen $-\text{SO}_2-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{X}$ und $-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{X}$ (X = basische Abgangsgruppe) sind recht zahlreich bearbeitet worden, da Äthylenimin in der Handhabung Schwierigkeiten bietet (Toxizität usw.). Es wurden Vertreter von praktisch allen technisch wichtigen Klassen für solche Reaktivfarbstoffe verwendet^{60,61}). Interessant ist die reaktive Gruppierung (XXI). Das ihr zugrunde liegende Methyl- β -hydroxyäthyl- γ -aminopropylamin (XX) läßt sich aus Acrylnitril und Methyl- β -hydroxyäthylamin herstellen. Da sich hier kein substituierbarer Wasserstoff mehr am Stickstoff in β -Stellung zur Abgangsgruppe



befindet, ist die Bildung eines isolierbaren Äthylenimin-Zwischenproduktes nicht möglich. Der Stickstoff ist aber wegen seiner Nachbargruppenwirkung⁶²) für die Reaktivität wesentlich.

⁵⁴) FP 1212297-98; EP 840903, I.C.I. ⁵⁵) FP 1213093, Bayer.

⁵⁶) BgP 585004-006, BASF; EP 830847; FP 1228545, I.C.I.

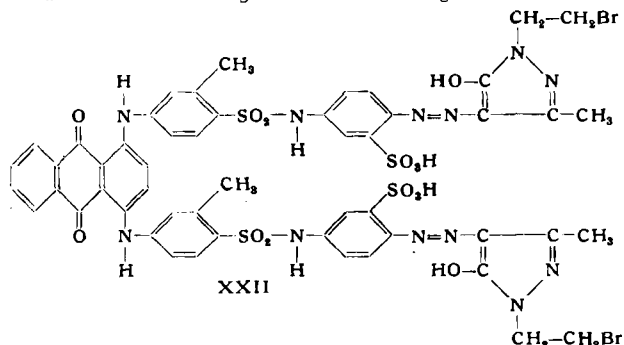
⁵⁷) FP 1205384, Ciba. ⁵⁸) FP 1206008, I.C.I. ⁵⁹) FP 1217337, Sandoz.

⁶⁰) DBP 1036807; FP 1192412, 1225332, BASF; EP 837750; FP 1221923, Bayer; DAS 1066987; FP 1193553, Ciba; BgP 571733; EP 821963, 823098, 826689, I.C.I.

⁶¹) FP 1217738, Bayer.

⁶²) Zur Nachbargruppenwirkung von tertiären Aminogruppen vgl. z. B. Zusammenfassung von J. Hine: Physical Organic Chemistry. Mc Graw Hill, New York 1956, S. 121 ff.

In diesem Zusammenhang sind auch die Pyrazolonfarbstoffe von Bayer⁶³⁾ bemerkenswert, welche in 1-Stellung nicht wie üblich einen Aryl-, sondern einen β -Bromäthylrest tragen (z. B. XXII). Auch hier dürfte die Nachbargruppenwirkung des tertiären Stickstoffs für den Charakter als Reaktivfarbstoff wesentlich sein. Der grüne Farbstoff XXII ist außerdem als Kombination einer blauen Anthrachinon- mit zwei gelben Azoverbindungen interessant.

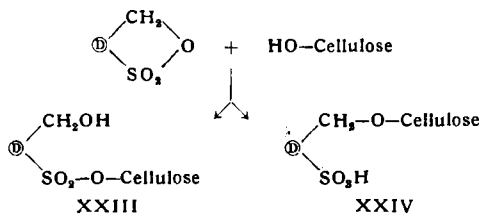


i) Verschiedene reaktive Gruppierungen

Einige weitere Möglichkeiten sind in kleinerem Ausmaße bearbeitet worden:

Sulfofluoride sind bekanntlich wesentlich weniger hydrolysenempfindlich als Sulfochloride: Sie können meistens sogar aus siedendem Wasser umkristallisiert werden. Nicht weniger als vier Firmen haben erkannt, daß wasserlösliche Farbstoffe mit Sulfofluoridgruppen sich nach dem Reaktivprinzip färben lassen⁶⁴⁾. Es bilden sich Verbindungen, die den bekannten Umsetzungsprodukten von Cellulose mit Tosylchlorid entsprechen. Einer kürzlich erschienenen Notiz⁶⁵⁾ zufolge sollen die Farbwerke Cassella beabsichtigen, demnächst Sulfofluorid-Reaktivfarbstoffe in den Handel zu bringen.

Sultongruppen tragende Farbstoffe werden ebenfalls reaktiv gebunden⁶⁶⁾. Hier bestehen zwei Reaktionsmöglichkeiten: Entweder bildet sich wie bei Sulfofluorid-Derivaten der Sulfosäureester mit der Cellulose (XXIII), oder aber es entsteht ein Äther (XXIV). Da ein Sulton als innerer Alkylester einer Sulfosäure bezeichnet werden kann und



Sulfosäureester im allgemeinen an der S-O- und nicht an der O-C-Bindung gespalten werden, ist die erste Formulierung (XXIII) wahrscheinlicher.

Einem prinzipiell andersartigen Typ gehören die Farbstoffe an, welche Isothiocyanat-Reste ($-N=C=S$) als reaktive Zentren tragen⁶⁷⁾. Neben wasserlöslichen Azoverbindungen sind auch sulfogruppen-haltige Anthrachinone, Dibenzanthrone, Isodibenzanthrone, Dibenzpyrenchinone und ähnliche Verbindungen geschützt worden. Isocyanatgruppen ($-N=C=O$) sind jedoch normalerweise zu wenig hydrolysenbeständig, um für wasserlösliche Reaktivfarbstoffe praktisches Interesse zu haben. Die Dispersionsfarbstoffe, welche Thiocyanat-Reste ($-S-C\equiv N$) tragen⁶⁸⁾, reagieren vermutlich nicht mit dem Substrat, sind also keine Reaktivfarbstoffe.

⁶³⁾ BgP 587098, Bayer.

⁶⁴⁾ FP 1 193 706, Cassella; FP 1 192 485, Ciba; BgP 578 517, Hoechst; DBP 1 052 946; EP 824 690, I.C.I.

⁶⁵⁾ Textile World 1960, No. 4, S. 65.

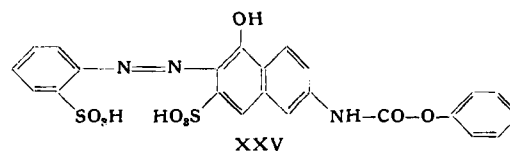
⁶⁶⁾ FP 1 210 106, Ciba.

⁶⁷⁾ FP 1 223 110-11, Ciba; vgl. auch USP 2 937 186, University of Kansas.

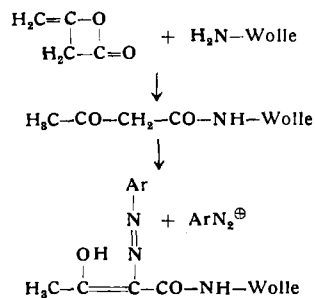
⁶⁸⁾ Schw. P. 346 632, Sandoz; FP 1 208 816, Bayer.

Die BASF hat sulfierte Kupferphthalocyanin-Derivate, welche Methylol- ($-CH_2OH$) und besonders veresterte Methylolgruppen (z. B. $-CH_2Cl$) enthalten⁶⁹⁾, zum Patent angemeldet.

Mit Cellulose-, Protein-, Polyamid- und anderen Fasern vermögen auch Farbstoffe zu reagieren, welche Carbaminsäure- und Thiocarbaminsäure-arylester als reaktive Gruppen tragen⁷⁰⁾, z. B. die Verbindung XXV.



Wenn Diketen mit einem Alkohol umgesetzt wird, entsteht bekanntlich ein Ester, mit einem Amin ein Amid der Acetessigsäure. Die Farbenfabrik Wolfen fand nun, daß Wolle, Polyamide und sekundäres Celluloseacetat in Gegenwart von Pyridin mit Diketen reagieren und daß das Acetessigsäure-Derivat anschließend auf der Faser mit einem Diazoniumsalz gekuppelt werden kann⁷¹⁾. Es handelt sich also um den Aufbau eines reaktiven Farbstoffes in der Faser.



k) Dispersionsfarbstoffe mit reaktiven Gruppen

Mit Ausnahme der soeben erwähnten Diketen-Farbstoffsynthese in der Faser enthalten alle bisher besprochenen Verbindungen wasserlöslich machende Gruppen, meist Sulfogruppen, um eine Färbung aus wässriger Lösung zu ermöglichen. Die I.C.I. hat in mehreren Patenten⁷²⁾ Dispersionsfarbstoffe aus der Klasse der Anthrachinon- und der Azoverbindungen beschrieben, die reaktive Gruppen (vor allem Mono- und Dichlortriazine, Dichlorpyrimidine, β -Chloräthylamine und Epichlorhydrine) enthalten. Sie dienen zum Färben von Polyamiden. Die zum Teil erwähnte Verwendung zum Färben von anderen synthetischen Fasern und Celluloseacetat dürfte von untergeordneter Bedeutung sein. Diese Patente bilden die Grundlage der in der Einleitung erwähnten Procinylfarbstoffe⁷³⁾.

In zwei Patenten der Ciba⁷⁴⁾, in denen Dispersions-Reaktivfarbstoffe beschrieben sind, ist die bei den I.C.I.-Verfahren wesentliche alkalische Nachbehandlung nicht erwähnt.

3. Mechanismus der nucleophilen Substitution aromatischer Heterocyclen

Aus dem 2. Kapitel ist ersichtlich, daß den halogenierten aromatischen Heterocyclen als reaktiven Gruppen eine besondere große Bedeutung zukommt. Bevor wir auf den eigentlichen Fixierungsmechanismus der Reaktivfarbstoffe eingehen (Kapitel 4), soll deshalb im folgenden der Mechanismus der nucleophilen Substitution aromatischer Heterocyclen „in vitro“ diskutiert werden. Der Umsatz eines

⁶⁹⁾ DBP 1 054 059; FP 1 206 833, BASF.

⁷⁰⁾ FP 1 203 834, Cassella; FP 1 237 100, 1 240 237, Ciba.

⁷¹⁾ DBP 1 075 089, Farbenfabriken Wolfen.

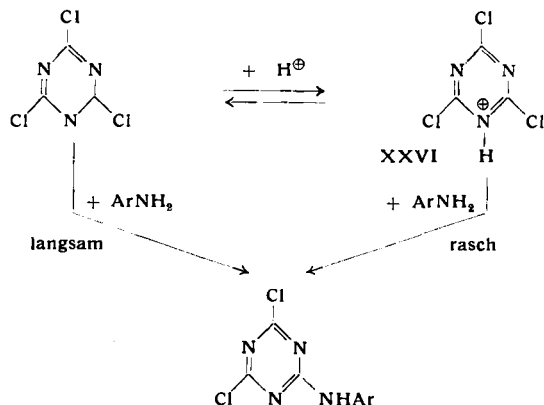
⁷²⁾ EP 802 935, 822 948, 835 819, 840 903, 848 236, FP 1 177 851, 1 212 298, 1 214 199, I.C.I.

⁷³⁾ FP 1 189 668, 1 198 423, Ciba.

Reaktivfarbstoffes mit einem Substrat scheint uns ein überzeugendes Beispiel dafür zu sein, daß ein tieferes Verständnis textilchemischer Reaktionen nur dann möglich ist, wenn man über die physikalisch-organischen Grundlagen der betreffenden Reaktionen, d. h. ihre Kinetik und ihren Mechanismus, genau orientiert ist.

Über Kinetik und Mechanismus der Substitution aromatischer Heterocyklen ist bis heute verhältnismäßig wenig veröffentlicht worden. Mehrere Autoren haben den Austausch von Halogen gegen basische Reste (Hydrolyse, Alkoholyse, Aminolyse usw.) in carbocyclischen aromatischen Systemen mit der entsprechenden Reaktion bei Heterocyklen verglichen⁷⁴). So läßt sich bekanntlich Chlorbenzol nur sehr schwer in Phenol oder Anilin überführen, während 4-Chlorpyridin eine recht hohe Reaktionsfreudigkeit gegenüber nucleophilen Agentien aufweist. Erst durch Einführung von (—M)-Substituenten⁷⁵), wie —NO₂ und besonders —N₂⁺, wird die Reaktivität carbocyclischer Aromaten stark erhöht. Mangini und Frenguelli⁷⁶) zeigten an Pyridinderivaten, daß ein Heterostickstoff ungefähr die gleiche Wirkung hat wie eine Nitrogruppe. Diese Regel konnte kürzlich beim Vergleich von Triazinderivaten mit 2.4.6-Trinitrochlorbenzol bestätigt werden⁷⁷).

Ein gerade für die Technologie der Triazin-Reaktivfarbstoffe wesentlicher Unterschied besteht jedoch zwischen der carbocyclischen und der heterocyclischen aromatischen Substitution: Die letztere ist, wie Banks⁷⁸) gefunden hat, säurekatalysiert. Dies läßt sich leicht verstehen, da durch die Säure der heterocyclische Stickstoff quaternisiert wird. Das z. B. aus Cyanurchlorid gebildete Triazinium-Ion ist wesentlich elektrophiler und wird daher rascher durch ein Amin substituiert als Cyanurchlorid selbst:



Wegen dieser Säurekatalyse sind halogenierte aromatische Heterocyklen sehr empfindlich: Bei der Hydrolyse bildet sich Halogenwasserstoffsäure, die den weiteren Zerfall beschleunigt: Es handelt sich um eine typische Autokatalyse. Dies ließ sich vor kurzem kinetisch an Cyanurchlorid und seinen Derivaten nachweisen⁷⁹). Diese Autokatalyse hat zur Folge, daß die Haltbarkeit von Reaktivfarbstoffen, die auf der Basis von Cyanurchlorid aufgebaut sind, kritisch sein kann: Sofern Feuchtigkeit dazukommt, bildet sich Salzsäure in geringen Mengen, die dann den weiteren Zerfall (d. h. die Hydrolyse) der Präparate beschleunigt. Naturgemäß sind besonders die Dichlortriazin-Derivate diesem autokatalytischen Effekt unterworfen. Die

Procionfarbstoffe kommen deshalb unter Zusatz eines Phosphatpuffers in den Handel, der in wässriger Lösung einem p_H-Wert von ca. 6–8 entspricht⁸⁰).

Die Autokatalyse der nucleophilen Substitution aromatischer Heterocyklen nimmt mit der Zahl der Heteroatome zu. Dies wird aus den kinetischen Daten⁸¹) über die Substitution von Pyridazin-, Pyrimidin- und Triazinverbindungen durch Anilin (Tabelle 1) klar: Während bei den Diazinen erst in Säure-Konzentrationen von rund 1 Mol/Liter eine nennenswerte Katalyse beobachtet wurde, sprechen die Triazine, besonders Cyanurchlorid selbst, schon auf sehr geringe Säuremengen an. Tabelle 1 läßt außerdem den Einfluß der Zahl und Stellung der Ring-Stickstoffatome sowie die Wirkung weiterer Substituenten erkennen. Es sei besonders auf die Wirkung des Ersatzes von Wasserstoff durch Chlor (Di- bzw. Trichlorpyrimidin) und von —Cl durch —NHAr (Cyanurchlorid, bzw. Dichloranilino-triazin) hingewiesen, da dies vollkommen den Verhältnissen in der Technologie der Reaktivfarbstoffe entspricht: Die Reaktivität nimmt dort von den Dichlorpyrimidin-Derivaten über die Trichlorpyrimidine (Drimaren- und Reaktontfarbstoffe) und Monochlortriazine (Cibacrone) zu den Dichlortriazinen (Procione) zu.

Einschränkend muß zu Tabelle 1 bemerkt werden, daß es sich hier um Versuche in Benzol handelt, in dem die kinetischen Verhältnisse und insbesondere die mechanistischen Grundlagen der

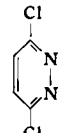
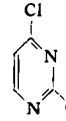
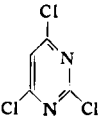
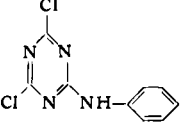
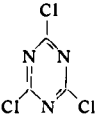
	Temp. [°C]	Eisessig- Zusatz	Scheinbare Geschwindig- keitskonstante ⁸²) k · 10 ⁴ [Liter · Mol ⁻¹ · min ⁻¹]
	21,7	—	6
	21,7	1,0 n	56
	21,7	3,0 n	140
	25,0	—	4
	25,0	0,1 n	170
	25,0	—	68
	25,0	0,1 n	2000
	25,0	—	105 000
	25,0	0,05 n	453 000
	25,0	—	14 000 000
	25,0	0,02 n	164 000 000

Tabelle 1. Reaktionsgeschwindigkeit chlorierter aromatischer Heterocyklen mit Anilin in Benzol-Lösung⁸¹)

Säurekatalyse komplizierter sind als bei der spezifischen Protonenkatalyse unter Bildung eines Triazinium-Ions. Auf den Substitutionsmechanismus in unpolaren Lösungsmitteln wird noch eingegangen.

Diese kinetischen Resultate bestätigen, wie erwähnt, die Erfahrungen des Technologen. In der physikalisch-organischen Chemie bildet die Kinetik eines der Werkzeuge zur

⁷⁴) Vgl. Zusammenfassungen von J. Sauer u. R. Huisgen, Angew. Chem. 72, 294 [1960], Kapitel B 3; J. F. Bunnett u. R. E. Zahler, Chem. Reviews 49, 273 [1951].

⁷⁵) Nomenklatur nach C. K. Ingold: Structure and Mechanism in Organic Chemistry. Bell & Sons, London 1953, S. 67 ff.

⁷⁶) A. Mangini u. B. Frenguelli, Gazz. chim. ital. 69, 86 [1939].

⁷⁷) B. Bitter, Dissertation Universität Basel, 1960.

⁷⁸) C. K. Banks, J. Amer. chem. Soc. 66, 1127, 1131, 1771 [1944]; C. K. Banks u. J. Controulis, ebenda 68, 944 [1946].

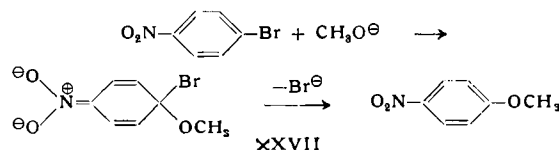
⁷⁹) B. Bitter u. Hch. Zollinger, Angew. Chem. 70, 246 [1958].

⁸⁰) FP 1173610, I.C.I. ⁸¹) Hch. Zollinger, unveröffentl.

⁸²) Da diese Reaktionen durch das Endprodukt und z. T. durch das Ausgangsmaterial katalysiert sind, handelt es sich nicht um exakte Konstanten. Um hier einen Reaktivitätsvergleich der verschiedenen Verbindungen zu ermöglichen, wurden die experimentellen Daten wie bei einer Reaktion 2. Ordnung ausgewertet.

Aufklärung von Reaktionsmechanismen. Im folgenden soll der Substitutionsvorgang dieser aromatischen Heterocyclen analysiert werden, da sich daraus wichtige Schlüsse für den Fixierungsmechanismus der Reaktivfarbstoffe ergeben.

Es ist naheliegend zu vermuten, daß diese Reaktionen mechanistisch den nucleophilen Substitutionen in der Benzolreihe entsprechen, die dem sogenannten additiven Chemismus (nach *Huisgen*⁸³) folgen. Neuere eingehende kinetische Arbeiten, an denen vor allem *Bunnett* beteiligt war⁸⁴) haben die frühen Beobachtungen von *Jackson*⁸⁵) und *Meisenheimer*⁸⁶) bestätigt, wonach sich die Base an den Aromaten zu einem Zwischenprodukt (XXVII) anlagert, das in zweiter Stufe das Halogenid-Ion absplattet:



Der früher diskutierte synchrone Mechanismus ist damit mit Sicherheit in allen bis jetzt genau untersuchten Fällen ausgeschlossen worden.

Für aromatische Heterocyclen ist nur sehr wenig experimentelles Material vorhanden. Die Untersuchungen von *Bitter, Kaiser* und *Zollinger*^{77, 81, 87}) über den Mechanismus der Triazin-Substitution durch Arylamine in unpolaren Lösungsmitteln lassen jedoch keinen Zweifel daran, daß auch hier ein analoges Zwischenprodukt auftritt. Kurz zusammengefaßt ergeben sich die folgenden kinetischen Resultate:

a) Die Substitution eines Chloratoms im Cyanurchlorid durch Anilin ist genau erster Ordnung im Bezug auf Cyanurchlorid. In unpolaren Medien werden 2 Äquivalente Anilin verbraucht, da die freiwerdende Salzsäure ein zweites Molekül Anilin als unlösliches Aniliniumsalz in rascher Folgereaktion dem System entzieht. Unter Berücksichtigung dieser Tatsache ist die kinetische Ordnung in Bezug auf Anilin etwas größer als 1. Dies läßt sich auf eine schwache Basenkatalyse zurückführen.

b) Die Reaktion ist deutlich durch das entstehende Dichloranilino-triazin autokatalysiert⁷⁹). Die entsprechende Substitution mit Monomethylanilin dagegen ist nicht autokatalysiert. Das Wasserstoffatom an der Aminogruppe von Dichloranilino-triazin ist deshalb für die Katalyse wesentlich.

c) Die Reaktion wird durch Carbonsäuren und α -Pyridon (= α -Hydroxypyridin), nicht aber durch Phenole (Phenol, Mono- und Trinitrophenole) und γ -Pyridon katalysiert⁷⁹). Die katalytische Wirkung nimmt in der Reihe $\text{CH}_3\text{COOH} > \text{CH}_2\text{ClCOOH} > \text{CCl}_3\text{COOH}$ nicht zu, sondern merkwürdigerweise ab.

d) Qualitative Versuche haben gezeigt, daß sich α -Brompyridin analog verhält, daß jedoch die Reaktion von γ -

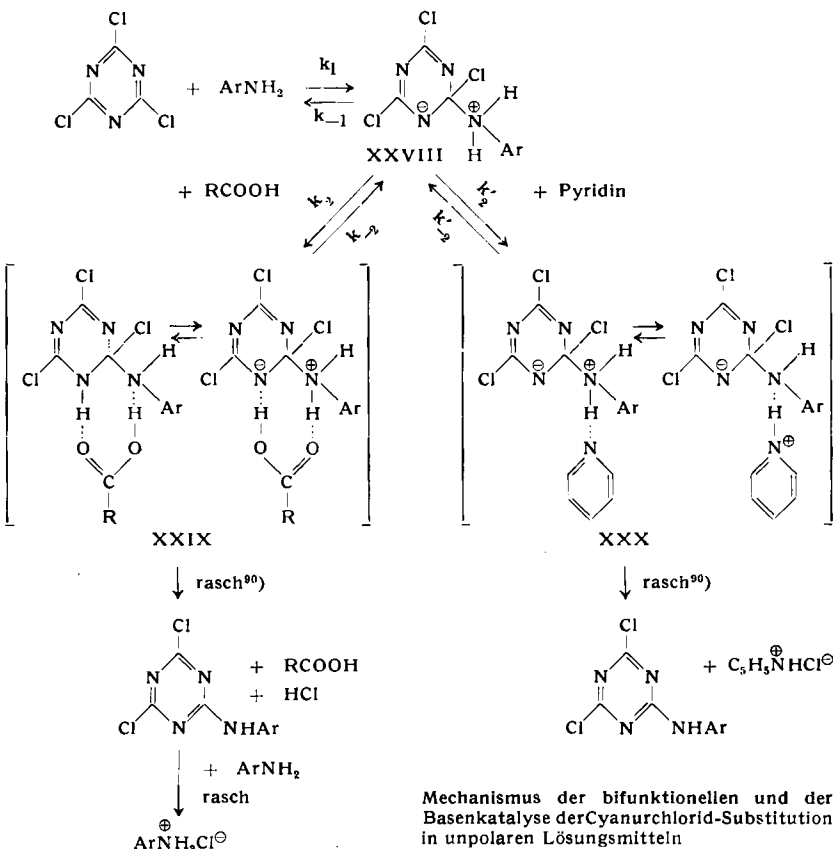
Brompyridin und 2,4,6-Trinitrochlorbenzol allen erwähnten katalytischen Einflüssen nicht unterworfen ist.

e) Die Reaktion ist durch Pyridin und Triäthylamin katalysiert.

f) Die Substitution mit N,N-Dideuteroanilin verläuft in Gegenwart von Eisessig etwas rascher ($k_H/k_D = 0,95$), in Gegenwart von Pyridin jedoch langsamer als mit normalem Anilin ($k_H/k_D = 1,04$).

Alle diese Daten sind mit einem Mechanismus vereinbar, bei dem sich zunächst ein Zwischenprodukt (XXVIII) bildet, dessen Zerfall sowohl durch Protonakzeptoren (Pyridin, Amine) als auch durch sogenannte bifunktionelle Katalysatoren⁸⁸) vom Typ der Carbonsäuren oder des α -Pyridons⁸⁹) beschleunigt wird. Diese bifunktionellen Verbindungen stellen dabei einerseits eine *Brönsted*-Säure zur Aktivierung des α -ständigen Ringstickstoffs, andererseits ein basisches Zentrum (Carbonylsauerstoff) als Protonakzeptor für den Aminwasserstoff zur Verfügung.

Die merkwürdigen und scheinbar im Gegensatz zur Basenkatalyse stehenden Resultate mit deuteriertem Anilin können wie folgt erklärt werden: Bei der Eisessig- wie bei der Pyridin-Reaktion bilden sich im 2. Schritt Wasserstoffbrücken-Addukte. Deuteriumbrücken sind jedoch stabiler als Protiumbrücken, wie sich z. B. aus den höheren Siedepunkten, Verdampfungswärmen usw. von D_2O oder ND_3



gegenüber Wasser und Ammoniak ergibt. Die Gleichgewichte $(\text{XXVIII}) \rightleftharpoons (\text{XXIX})$ und $(\text{XXVIII}) \rightleftharpoons (\text{XXX})$ liegen deshalb beim deuterierten System mehr auf der rechten Seite, d. h. in der Richtung der Reaktionsprodukte, als bei Verwendung von gewöhnlichem Anilin. Die Reaktions-

⁸³) Siehe⁷⁴), Kap. C.

⁸⁴) J. F. Bunnett, Quart. Rev. (Chem. Soc., London) 12, 1 [1958]; vgl. auch J. Sauer u. R. Huisgen⁸⁵).

⁸⁵) C. L. Jackson u. M. H. Ittner, Amer. chem. J. 19, 199 [1897]; C. L. Jackson u. W. F. Boos, ebenda 20, 444 [1898].

⁸⁶) J. Meisenheimer, Liebigs Ann. Chem. 323, 205 [1902].

⁸⁷) B. Bitter, V. Kaiser, W. Koch u. H. Zollinger, unveröffentl.

⁸⁸) Vgl. P. D. Bartlett in A. Todd: Perspectives in Organic Chemistry. Interscience Publ. Co., New York 1956, S. 9.

⁸⁹) Zum Wirkungsmechanismus von α -Pyridon vgl. C. G. Swain u. J. F. Brown, J. Amer. chem. Soc. 74, 2538 [1952].

⁹⁰) Über die Reihenfolge der raschen Stufen (Dissoziation von Chlorid-Ion und Proton) kann auf Grund des bis heute vorliegenden experimentellen Materials noch nichts Bestimmtes ausgesagt werden.

geschwindigkeitskonstanten k_2 und k'_2 werden beim Versuch mit ArND_2 (und CH_3COOD) wohl erniedrigt; da diese Stufen aber reversibel sind und zu Produkten führen, deren Stabilität wegen der Deuteriumbrücken größer ist als diejenige der analogen Protiumverbindungen, ist auch k_{-2} (bzw. k'_{-2}) kleiner. Bei der bifunktionellen Katalyse überwiegt die Wirkung von k_{-2} , so daß ein sogenannter umgekehrter Isotopeneffekt der Gesamtreaktion beobachtet wird. Bei der Pyridinreaktion dagegen ist das Verhältnis k'_2/k_{-2} anders, so daß ein kleiner Isotopeneffekt in der anderen Richtung resultiert. Ob dies darauf zurückzuführen ist, daß hier nur eine Wasserstoffbrücke auftritt, läßt sich auf Grund des vorliegenden experimentellen Materials nicht mit Sicherheit sagen; bei der Interpretation derart kleiner Wasserstoffisotopeneffekte ist ganz allgemein Vorsicht geboten.

Bei ein und derselben Reaktion kann also die Größe des kinetischen Isotopeneffektes in Abhängigkeit vom Katalysator variieren. Dieses Resultat steht in Parallele zu Ergebnissen über Isotopeneffekte bei der Azokupplung, die ebenfalls eine Funktion von Art und Konzentration der Katalysatoren sind⁹¹⁾.

Ob sich bei all diesen Reaktionen den primären noch sekundäre Isotopeneffekte im Sinne der von *Streitwieser*, *Wolfsberg*⁹²⁾ u. a. diskutierten α -Effekte überlagern, sei dahingestellt. α -Effekte würden sich ergeben, wenn k_1 und/oder k_{-1} durch die Verwendung von ArND_2 beeinflusst würden. Eine weitere noch offene Frage ist das Problem, ob die Zwischenprodukte XXIX und XXX Addukte der Katalysatoren sind oder ob bereits bei ihrer Bildung eine Übertragung des Aminowasserstoffs an den Katalysator (und — bei der Eisessigreaktion — ein entsprechender Übergang des Säureprotons an den heterocyclischen Stickstoff) stattgefunden hat. Im obigen Schema wurden beide Möglichkeiten dargestellt.

Aus dem Mechanismus der Pyridin-Katalyse von Cyanurchlorid-Substitutionen ergibt sich, daß analoge Effekte auch bei carbocyclischen nucleophilen Reaktionen auftreten sollten, ist doch der heterocyclische Stickstoff für die Pyridinwirkung unwesentlich. Dies ist tatsächlich der Fall: Die Substitution von 1-Fluor-2,4-dinitrobenzol durch p-Anisidin ist in Benzol ebenfalls basenkatalysiert und weist nach Versuchen von *W. Koch*⁹³⁾ einen großen Isotopeneffekt ($k_H/k_D = 1,7$) auf.

Über den Fixierungsmechanismus von Reaktivfarbstoffen in der Faser

Es ist bereits in der Einleitung darauf hingewiesen worden, daß Reaktivfarbstoffe überraschenderweise bevorzugt mit Hydroxylgruppen der Cellulose und nur in untergeordnetem Maße mit Wasser reagieren. Für die wissenschaftliche Bearbeitung ergeben sich daraus zwei Probleme:

a) Es muß bewiesen werden, ob überhaupt eine kovalente Bindung zwischen Farbstoff und Substrat gebildet wird und welche Gruppen der beiden Partner gegebenenfalls daran beteiligt sind.

b) Die Ursachen für die höhere Reaktionsfreudigkeit des Farbstoffes mit dem Substrat sind aufzuklären.

Während das zweite Problem eindeutig in den Kreis der Arbeitsmethoden der physikalisch-organischen Chemie gehört, sollte sich die erste Frage mit den Methoden der klassi-

schen organischen Chemie lösen lassen: Die vermutete kovalente Verbindung des Farbstoffes mit dem Makromolekül der Faser wäre zu niedermolekularen Bruchstücken abzubauen, die sich analysieren und durch Vergleich mit synthetischen Produkten identifizieren lassen, im Falle einer Cellulosefärbung also etwa zu einer Verbindung Farbstoff-Glucose, bei Wolle zum Reaktionsprodukt des Farbstoffmoleküls mit einer Aminosäure.

Mit dieser Methode ist man bis heute noch in keinem Fall vollständig zum Ziele gelangt. *Osterloh*⁹⁴⁾ ist es jedoch gelungen, bei reaktiven Wollfärbungen analytisch zu zeigen, daß bestimmte Aminosäuren durch die Reaktivfarbstoffe chemisch verändert wurden. Bei Baumwolle ist das Problem schwieriger, weil sich Cellulose schwerer abbauen läßt und weil (vermutlich) die Cellulose-Farbstoff-Bindung schwächer ist als bei Wollfärbungen: Bei der säurekatalysierten Cellulose-Hydrolyse wird der Farbstoff rascher abgespalten als die Cellulose zu Oligomeren oder Glucose abgebaut wird. Versuche, gefärbte Cellulose mikrobiologisch abzubauen, sind bis jetzt erfolglos geblieben^{95,96)}.

Eine andere in der Konstitutionsaufklärung organischer Stoffe häufig verwendete Methode besteht darin, spezifische Reaktionen mit Gruppen, deren Anwesenheit vermutet wird, auszuführen. Bei Reaktivfärbungen sind Umsetzungen, die für das Brückenglied zwischen Farbstoff und Faser charakteristisch sind, gleichzeitig Beweise für den kovalenten Charakter der Reaktivbindung Substrat-Farbstoff. Diese Methode führte zum einzigen, bis heute bekannten direkten Konstitutionsbeweis: Reaktivfärbungen von Sulfofluorid-Farbstoffen auf Cellulose zeigen die gleichen Reaktionen wie Tosylate von Zuckern, z. B. werden Farbstoffreste, die an primäre Hydroxylgruppen gebunden sind, mit Natriumjodid quantitativ gegen Jod ausgetauscht⁹⁷⁾; ca. ein Viertel des fixierten Farbstoffes wird nicht angegriffen, ist also vermutlich an sekundäre OH-Gruppen gebunden. Die Spezifität dieser Reaktion geht daraus hervor, daß Reaktivfärbungen von β -Chlorpropionyl-, Mono- und Dichlortriazin-Farbstoffen unter den gleichen Bedingungen durch Natriumjodid nicht beeinflusst werden.

Bei den übrigen Gruppen von Reaktivfarbstoffen, vor allem bei den technisch wichtigen Typen, fehlen direkte Konstitutionsbeweise leider noch. Aus einem recht umfangreichen experimentellen Material geht jedoch eindeutig hervor, daß Reaktivfärbungen sich anders als Direkt-, Küpen- und andere Färbungen verhalten. *Vickerstaff*⁹⁸⁾ zeigte, daß mehrere Beobachtungen auf eine andersartige Bindung zwischen Faser und Farbstoff deuten. So lassen sich Reaktivfärbungen (im Gegensatz zu Direktfärbungen) wässrig mit Seife noch (im Gegensatz zu Naphtol- und Küpenfärbungen) mit organischen Lösungsmitteln von der Faser abziehen. Weiterhin wies *Vickerstaff* darauf hin, daß die Löslichkeit der Cellulose in Kupferoxydammoniak-Lösung durch die Reaktivfärbung mit Dichlortriazin-Farbstoffen verringert wird. Das läßt darauf schließen, daß die Cellulose durch den Färbvorgang chemisch verändert worden ist. *Wegmann*⁹⁹⁾ konnte diese Löslichkeits-Beobachtungen verfeinern und auf Grund des Verhaltens in Cuoxam-Lösung zwischen der Substitution von einem oder beiden Chloratomen durch Cellulose bzw. Wasser unterscheiden. Auch beim Lösen reaktiv gefärbter Cellulose in Ameisensäure + ZnCl_2 sowie in Schwefelsäure zeigen sich charakteristische Unterschiede zur unbehandelten Cellulose⁹⁷⁾.

⁹¹⁾ *Hch. Zollinger*, *Helv. chim. Acta* 38, 1617 [1955]; *Angew. Chem.* 70, 204 [1958].

⁹²⁾ *A. Streitwieser*, *R. H. Jagow*, *R. C. Fahey* u. *S. Suzuki*, *J. Amer. chem. Soc.* 80, 2326 [1958]; *M. Wolfsberg*, Vortrag Gordon Research Conference on Chemistry and Physics of Isotopes, New Hampton (USA), 6. Juli 1960.

⁹³⁾ *F. Osterloh*, *Melliand Textilber.* 12, 1533 [1960].

⁹⁴⁾ *B. Kräzer* u. *Hch. Zollinger*, *Helv. chim. Acta* 43, 1513 [1960].

⁹⁵⁾ *T. Vickerstaff*, *J. Soc. Dyers Colourists* 73, 237 [1957].

⁹⁶⁾ *J. Wegmann*, *Melliand Textilber.* 39, 1006 [1958].

⁹⁷⁾ *K. Schwerdtassek*, *Faserforsch. u. Textiltech.* 9, 321 [1958].

Schließlich erwies sich, daß reaktive Azofarbstoffe wie Prociongelb RS und Procionrot G auf der Faser reduktiv gespalten werden können und daß dabei nur eines der beiden Spaltstücke von der Faser entfernt wird. Das über die reaktive Gruppe gebundene Amin kann wieder diazotiert und gekuppelt werden; die dabei erhaltene Färbung hat immer noch die Eigenschaften einer Reaktivfärbung.

Die Idee, reaktive Farbstoffe in der Cellulose zu synthetisieren, ist später weiter ausgebaut worden⁹⁸⁾, indem man Cellulose zuerst mit Cyanurchlorid umsetzte und anschließend das zweite und dritte Chloratom durch Aminogruppen von Farbstoffen oder ungefärbten Aminen substituierte. Die Reihenfolge dieser drei Stufen ließ sich im Prinzip beliebig verändern. Die erhaltenen Färbungen stimmten in ihren Eigenschaften unabhängig vom Syntheseweg überein, wodurch ihre Identität erwiesen ist. Die für diese Arbeiten entscheidende Reaktion von Cellulose mit unsubstituiertem Cyanurchlorid ist sowohl technisch⁹⁸⁾ wie wissenschaftlich⁹⁹⁾ bereits vor Entwicklung der Reaktivfarbstoffe eingehend untersucht worden.

Die Frage, ob die Reaktion mit primären oder sekundären Hydroxylgruppen der Cellulose bevorzugt ist, ist verschiedentlich bearbeitet worden. Die Beobachtung, daß Natriumalginat mit Reaktivfarbstoffen nicht umgesetzt wird, ist als Hinweis gegen eine Reaktion der sekundären Hydroxylgruppen angeführt worden⁹⁸⁾. Demgegenüber ist anzumerken, daß die negativen Ladungen der Carboxylatgruppen der Alginat eine Adsorption der Farbstoffionen erschweren. Möglicherweise spielt auch die Tatsache, daß dieses Polysaccharid gelöst vorliegt, eine Rolle: Calciumalginat (in fester Form) reagiert mit Triazin-Farbstoffen⁹⁴⁾.

Überzeugender sind Versuche von Daruwalla und Subramanian¹⁰⁰⁾ sowie Dawson¹⁰¹⁾, die Färbungen auf oxydativ abgebauter Cellulose durchführten. Bekanntlich wird mit Stickstoffdioxid vorwiegend die C(6)-Gruppe, mit Peroxid die C(2)- und C(3)-Gruppe oxydiert. Aus der Anfärbbarkeit dieser Cellulose-Modifikationen ergibt sich, daß sowohl primäre wie sekundäre Hydroxylgruppen mit Reaktivfarbstoffen reagieren. Bei Monochlortriazin liegt das Verhältnis der Reaktion an C(6) und C(2) + C(3) stärker auf der Seite der primären Gruppe (ca. 15:1) als bei Dichlortriazin (ca. 3:1 bis 7:1). Das Verhältnis entspricht recht gut dem Reaktionsgeschwindigkeits-Verhältnis dieser Farbstoffe mit n-Propanol bzw. Isopropanol, die als Modelle für primäre bzw. sekundäre alkoholische OH-Gruppen betrachtet werden können¹⁰²⁾.

Diese Versuche leiten über zum Problem der Kinetik des Fixierungsvorganges und damit zur zweiten am Beginn dieses Kapitels aufgeworfenen Frage nach dem Fixierungsmechanismus. Von besonderem Interesse, vor allem in technologischer Hinsicht, ist dabei das Verhältnis der Fixierungs- zur Hydrolysegeschwindigkeit. Nachdem sich bereits Vickerstaff¹⁰³⁾ und Bohnert¹⁰⁴⁾ mit der Fixierungskinetik befaßten, haben Fern¹⁰⁵⁾ und Sumner¹⁰⁶⁾ kürzlich über eine großangelegte, erst zum kleinsten Teil veröffent-

lichte^{102, 107)} grundlegende Untersuchung berichtet, die Resultate von entscheidender Bedeutung geliefert hat: Die Messung der Reaktionsgeschwindigkeit von Dichlortriazin-Farbstoffen mit Wasser, Mannit und Sorbit (als Vertreter niedermolekularer Kohlehydrate) sowie mit Cellulose im p_H -Gebiet 9–13 ergab, daß p_H -unabhängige Geschwindigkeitskonstanten-Verhältnisse auftreten, wenn man als nucleophile Partner nicht die Konzentrationen der genannten Verbindungen selbst, sondern die ihrer einbasischen Anionen einsetzt. Im Falle der Cellulose erforderte dies die recht komplizierte Berechnung der Aciditätskonstante von Cellulose und die Ausschaltung des Einflusses der Diffusion bei der Berechnung der Fixierungs-Reaktionsgeschwindigkeit.

Damit ist sichergestellt, daß es das Cellulose-Anion ist, welches mit einem Reaktivfarbstoff-Ion reagiert. Der tiefere Sinn der Alkalizugabe beim Färbeprozess besteht also in der Verschiebung des Gleichgewichtes $\text{Cellulose} \rightleftharpoons \text{Cellulose-Anion}$. Je nach Konstitution reagieren Dichlortriazin-Farbstoffe rund 1,5- bis 10-mal schneller mit Hydroxylionen als mit Cellulose-Anionen. Da die Cellulose aber eine ca. 20-mal stärkere Säure als Wasser ist, wird die Fixierung an Cellulose dank der Lage dieser beiden vorgeschalteten Gleichgewichte trotzdem zur Hauptreaktion.

Es ist überraschend, daß das Geschwindigkeits-Verhältnis zwischen einer homogenen und einer heterogenen nucleophilen Substitution nicht viel stärker zugunsten der Hydrolyse verschoben ist: Man würde vermuten, daß der Quotient $k_{\text{Cell}}/k_{\text{OH}^-}$ nicht, wie von Fern und Sumner gemessen, 0,10 bis 0,75, sondern vielleicht 0,001 oder noch kleiner wäre. Es müssen spezielle Gründe reaktionsmechanistischer Art dafür verantwortlich sein, daß dies nicht so ist.

Im 3. Kapitel ist diskutiert worden, daß nucleophile Substitutionen aromatischer Heterocyklen sehr wahrscheinlich über ein Zwischenprodukt führen, in welchem das reagierende Kohlenstoffatom nicht (wie im Ausgangs- und im Endprodukt) sp^2 , sondern sp^3 -hybridisiert ist. Sicher ist der Mechanismus der Reaktivfarbstoff-Fixierung diesen „in vitro“-Reaktionen gleich. Beim Färbeprozess wird primär stets das Farbstoff-Ion an die Celluloseoberfläche adsorbiert und erst danach reagiert der Farbstoff entweder mit Wasser oder mit Cellulose. Das wie ein Direktfarbstoff adsorbierte Mono- oder Dichlortriazin-Teilchen kann nun, wie wir vor einiger Zeit darlegten¹⁰⁸⁾, nach dem beschriebenen Mechanismus leicht ein Chloratom gegen eine Cellulosehydroxylat-Gruppe austauschen, weil das Chlorid-Ion als Abgangsgruppe in Richtung der wässrigen Phase ungehindert freigesetzt wird. Umgekehrt müßte beim adsorbierten Farbstoff der Angriff durch ein Hydroxyl-Ion des Wassers dazu führen, daß das Chlorid-Ion in Richtung der Cellulose freigesetzt wird. Dies ist sterisch nicht möglich. Dieser Mechanismus konnte durch Fixierungsversuche mit Farbstoffen, die zwischen chromogenem Teil und reaktiver Gruppe eine flexible aliphatische Kette tragen, gestützt werden^{8, 109)}.

Der hier skizzierte Färbemechanismus — primär rein van der Waalsche Adsorption an Cellulose, daran anschließend nucleophile aromatische Substitution nach additivem Mechanismus bzw. trans-Addition — läßt auch die Wirksamkeit eines erst kürzlich zu Bedeutung gelangten technischen Färbeverfahrens für Reaktivfarbstoffe des Warmfärbetypus (Cibacrone usw.), des sogenannten

⁹⁸⁾ USP 1886480, Ciba.

⁹⁹⁾ J. Warren, J. D. Reid u. C. Hamalainen, *Textile Res. J.* 22, 584 [1952].

¹⁰⁰⁾ E. H. Daruwalla u. P. Subramanian, *J. Soc. Dyers Colourists* 74, 296 [1958].

¹⁰¹⁾ T. L. Dawson, *J. Soc. Dyers Colourists* 74, 584 [1958].

¹⁰²⁾ T. L. Dawson, A. S. Fern u. C. Preston, *J. Soc. Dyers Colourists* 76, 210 [1960].

¹⁰³⁾ T. Vickerstaff, *Melland Textilber.* 39, 905 [1958]; *Amer. Dyestuff Reporter* 47, 33 [1958]; *Textil-Rdsch. [St. Gallen]* 13, 267 [1958].

¹⁰⁴⁾ E. Bohnert u. R. Weingarten, *Melland Textilber.* 40, 1036 [1959]; *E. Bohnert, J. Soc. Dyers Colourists* 75, 581 [1959].

¹⁰⁵⁾ H. Preston u. A. S. Fern, *Chimia [Zürich]* 15, 177 [1961].

¹⁰⁶⁾ H. H. Sumner, Vortrag Gordon Research Conference on Textiles, New London, N. H. (USA), 13. Juli 1960.

¹⁰⁷⁾ H. H. Sumner, *Dyer* 123, 29 [1960]; *J. Soc. Dyers Col.* 76, 672 [1960].

¹⁰⁸⁾ Hch. Zollinger: *Chemie der Azofarbstoffe*, Birkhäuser, Basel 1958, S. 280; *Textil-Rdsch. [St. Gallen]* 14, 112 [1959].

¹⁰⁹⁾ Hch. Zollinger, *Chimia [Zürich]* 15, 186 [1961].

„Kaltverweil-Prozesses“^{109a)}, verständlich erscheinen: Bei diesem Verfahren wird das Textilgut mit einer kalten, alkalischen Lösung des Farbstoffes foulardiert und während rund 24 Stunden bei Raumtemperatur aufgerollt stehen gelassen. Durch langsames Drehen wird verhindert, daß sich die Farbstofflösung ungleichmäßig auf das Stückgut verteilt. Ein Vorteil des Kaltverweilverfahrens besteht darin, daß ein größerer Anteil des Farbstoffes an die Cellulose fixiert wird.

Wie ist dieses Resultat zu erklären? Die alkalische Reaktion der Farbstofflösung begünstigt an sich eine vorzeitige Hydrolyse, wegen der relativ tiefen Temperatur ist die Zersetzungsgeschwindigkeit jedoch nicht so hoch, um wesentliche Verluste zu verursachen. Die bei 20 °C selbstverständlich ebenfalls erniedrigte Geschwindigkeit der Fixierungsreaktion wird durch die lange Verweilzeit kompensiert. Entscheidend für die hohe Fixierungsausbeute ist aber die Tatsache, daß hier — wie bei allen bis heute bekannten Färbevorgängen — das Adsorptionsgleichgewicht der ersten Stufe des Färbevorganges durch die tiefe Temperatur auf die Seite der Faser verschoben wird: Nach einem alten Lehrsatz bewirkt die Verschiebung eines vorgelagerten Gleichgewichts in Richtung des Zwischenproduktes eine Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit.

^{109a)} P. Ulrich, SVF-Fachorgan 15, 570 [1960].

Es ist bezweifelt worden¹¹⁰⁾, ob sich dieser Mechanismus auf Reaktivfarbstoffe mit andersartigen Gruppierungen übertragen ließe, insbesondere auf solche, bei denen keine Atome oder Gruppen des Farbstoffes während der Fixierung freigesetzt werden. Wie an anderer Stelle¹⁰⁹⁾ erläutert, läßt sich auch der Färbemechanismus solcher Reaktivfarbstoffe, bei denen es sich um Cellulose-Addition handelt (Vinylsulfone, Acrylderivate, Äthylenimine und Epoxyde) mit einem ähnlichen topochemischen Vorgang deuten. Da alle diese Reaktionen bevorzugt als trans-Additionen ablaufen, muß auch hier die Anlagerung von Cellulose der Wasseraddition bevorzugt sein, sobald das Farbstoff-Ion an der Cellulose adsorbiert ist.

Diese Färbevorgänge bilden also ein anschauliches Beispiel dafür, daß man auch in der Textilchemie zu neuen Erkenntnissen über die Ursachen von technologisch wichtigen Prozessen kommen kann, wenn man die Methoden und Ergebnisse der physikalisch-organischen Chemie auf sie überträgt.

Ich danke meinen Mitarbeitern Dr. B. Krazer und Dr. B. Bitter für ihre Mitwirkung bei den experimentellen Untersuchungen, die Teil dieser zusammenfassenden Darstellung bilden, sowie cand. phil. Ch. Senn für seine Hilfe bei der Erfassung der Patentliteratur. — Die Sandoz A.G. war uns in freundlicher Weise bei der Beschaffung der Patentliteratur behilflich.

Eingegangen am 3. und 14. November 1960 [A 108]

¹¹⁰⁾ J. Wegmann, SVF-Fachorgan 14, 185 [1959].

Analytisch-technische Untersuchungen

Elektronenanlagerungs-Massenspektrogramme kondensierter aromatischer Kohlenwasserstoffe

Von Prof. Dr. h. c. M. von ARDENNE, Dipl.-Ing. K. STEINFELDER und Dr. R. TÜMMLER

Forschungsinstitut Manfred von Ardenne, Dresden-Weißer Hirsch

Die Elektronenanlagerungs-Massenspektrographie ermöglicht die Aufnahme linienarmer Spektren verdampfbarer organischer Stoffe. Die Elektronenanlagerungs-Molekülmassenspektren kondensierter aromatischer Kohlenwasserstoffe werden diskutiert. Eine kritische Aufspaltung der Moleküle wird weitestgehend vermieden; die intensivste Linie liegt jeweils genau bei der dem Molekulargewicht entsprechenden Sollmasse bzw. infolge Abspaltung eines H-Atoms um eine Masseneinheit darunter. Durch Sauerstoff-Anlagerung treten Linien bei höheren Massen auf. Elektronenanlagerungs-Spektren eignen sich für die Molekulargewichtsbestimmung vielatomiger organischer Moleküle. Außerdem ermöglichen sie Aussagen über die Molekülstruktur sowie über die Zahl der C- und H-Atome im Molekül.

1. Einleitung

Die genaue Bestimmung des Molekulargewichtes organischer Substanzen und besonders die Verteilung der Molekulargewichte in Substanzgemischen ist ein bisher nur unbefriedigend gelöstes Problem. Vor einiger Zeit berichteten wir über einen Präzisions-Molekülmassenspektrographen mit Elektronen-Anlagerungs-Ionenquelle¹⁻³⁾, welcher gegenwärtig die Bestimmung von Molekulargewichten bis etwa $M = 2000$ mit der Genauigkeit einer Masseneinheit ermöglicht.

In der herkömmlichen Massenspektrometrie werden die Ionen i. allg. durch Elektronenstoß erzeugt; sie sind meist geladene Bruchstücke des Ausgangsmoleküls. Durch diese Spaltprodukte ist ein eindeutiger Rückschluß auf das Ausgangsmolekül, vor allem bei Substanzgemischen, schwierig,

da häufig verschiedene Stoffe die gleichen Bruchstücke liefern und damit Überlagerungen der einzelnen Massenlinien eintreten. Der Anwendung dieser Methode sind deshalb verhältnismäßig enge Grenzen gezogen.

Im Gegensatz hierzu erfolgt in der für den Dresdner Präzisions-Massenspektrographen entwickelten Ionenquelle die Ionisation nicht durch Elektronenstoß, sondern durch Anlagerung thermischer oder nahezu thermischer Elektronen an die Moleküle. Auf Grund der verwendeten Entladungsprinzipien ergibt sich trotz der meist sehr kleinen Elektronenanlagerungsquerschnitte eine relativ hohe Ausbeute an negativen Molekülionen. Erst dadurch ist es möglich geworden, die bisher wegen ihrer geringen Intensität meist verborgen gebliebenen Elektronenanlagerungs-Molekülspektren zu beobachten.

Zur Unterscheidung von der üblichen Massenspektrographie wurde die Kurzbezeichnung „EA-Massenspektrographie“ (Elektronen-Anlagerungs-Massenspektrographie; EA fortan Elektronenanlagerung) vorgeschlagen.

¹⁾ M. v. Ardenne, Vortr. Hauptjahrestagung d. Physikalischen Gesellschaft der DDR am 27. April 1958 in Leipzig.

²⁾ M. v. Ardenne, Kernenergie 1, 1029 [1958].

³⁾ M. v. Ardenne u. R. Tümmeler, Naturwissenschaften 45, 414 [1958].