

Das Färben von Polyacrylnitrilfasern mit Azatrimethincyaninen

VON DR. JACQUES VOLTZ

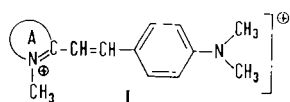
WISSENSCHAFTLICHE LABORATORIEN DER J. R. GEIGY AG., FARBSTOFFABTEILUNG, BASEL (SCHWEIZ)

Azatrimethincyanine besitzen wie alle basischen Farbstoffe auf Polyacrylnitrilfasern ein gutes Ziehvermögen. Verbindungen mit isoliert stehenden Stickstoffatomen in der Methinkette weisen ungenügende Lichtechtheiten auf, wogegen diejenigen mit vicinalen Stickstoffatomen in der Methinkette gute bis ausgezeichnete Lichtechtheiten zeigen. Damit ist eine Arbeitshypothese teilweise bestätigt worden, wonach durch steigenden Ersatz der Methingruppen durch Stickstoffatome die Lichtechtheit der Trimethincyanine auf Polyacrylnitrilfasern verbessert wird.

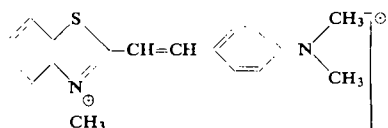
Einleitung

Bald nach dem Erscheinen der Polyacrylnitrilfaser auf dem Textilmarkt erkannte man, daß Vertreter der längst bekannten basischen Farbstoffe, wie der Di- und Triphenylmethan-, Oxazin-, Methinreihe u. a. m., zum Färben von Polyacrylnitril besonders geeignet sind. Doch genügen die meisten Produkte dieser Farbstoffklassen nicht den Anforderungen des Färbers an die Lichtechtheit.

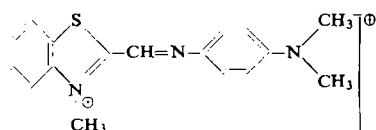
Bei der Bearbeitung von kationischen Salzen (I) der Hemicyaninreihe, in denen A ein aromatischer Heterocyclus (Thiazol-, Thiodiazol-, Triazol-, Imidazol-, Pyrazol- oder Indazolring) ist, wurde gefunden, daß mit dem



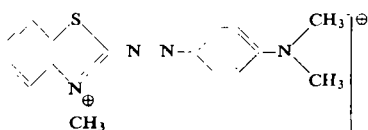
Ersatz der Methingruppen durch Stickstoffatome die Lichtechtheit der Ausfärbungen solcher Verbindungen steigt. So besitzen die Ausfärbungen des Methins (II) und des Monoazamethins (III) z. B. auf Orlon® (DuPont) oder Dralon® (Bayer) Lichtechtheiten von ungefähr 2, solche des Diazamethins (IV) hingegen eine



II



III

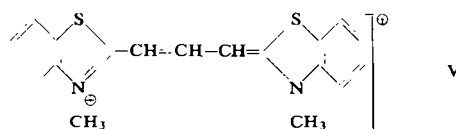


IV

Lichtechtheit von 6 bis 7 [1]. Dieses Verhalten dürfte auf der Oxydationsbeständigkeit dieser Farbsalze beruhen [2].

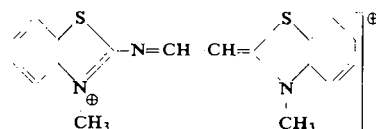
Während die üblichen basischen Farbstoffe im Licht durch Sauerstoff und Wasser rasch angegriffen werden, sind die Diazahemicyanine unter diesen Bedingungen stabil, sind aber in Gegenwart von Stickstoff und Wasser und in Abwesenheit von Sauerstoff außerordentlich empfindlich. Parallel dazu geht ihre Unbeständigkeit gegen Reduktionsmittel in wäßriger Lösung und die Schwierigkeit, diese Farbstoffe mit Oxydationsmitteln von der gefärbten Faser abzu ziehen. Eine befriedigende Erklärung für dieses bemerkenswerte Verhalten der Diazahemicyanine konnte noch nicht gegeben werden.

Es lag auf der Hand, den Einfluß des Ersatzes von Methingruppen durch Stickstoffatome auch in Methincyaninen zu untersuchen. Als Vergleichsmaterial diente der leicht zugängliche karminrote Trimethincyaninfarbstoff (V), der gut auf Polyacrylnitrilfasern zieht, dessen Ausfärbungen jedoch wenig lichtecht sind (Lichtechtheit 2).



V

Azatrimethincyanine waren in der Literatur bereits beschrieben. Ihre sensibilisierenden und desensibilisierenden Eigenschaften in photographischen Schichten waren eingehend geprüft und auch theoretisch zu deuten gesucht worden [3,4]. Ihr coloristisches Verhalten hingegen war noch nie im Zusammenhang ausgewertet worden. Es handelt sich um die Verbindungen (VI) bis (X).



VI [5]

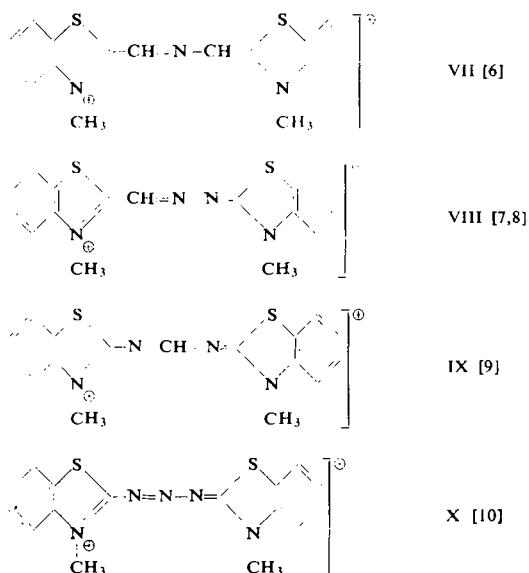
[1] Vgl. H. Baumann, *Chimia* 15, 163 (1961); J. Voltz, *ibid.* 15, 168 (1961).

[2] G. Schwen u. G. Schmidt, *J. Soc. Dyers Colourists* 75, 101 (1959).

[3] Vgl. L. G. S. Brooker in C. E. K. Mees: *The Theory of Photographic Processes*. McMillan, New York 1952, S. 1025, 1043 ff.

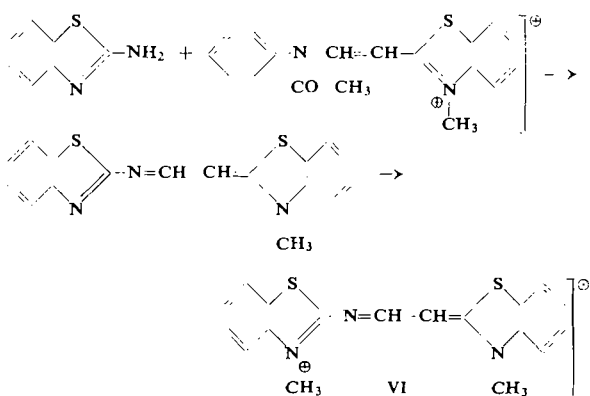
[4] K. Venkataraman: *Synthetic Dyes*. Academic Press, New York 1952, Bd. II, S. 1183 ff.

[5] J. D. Kendall, US.-Pat. 2080050.

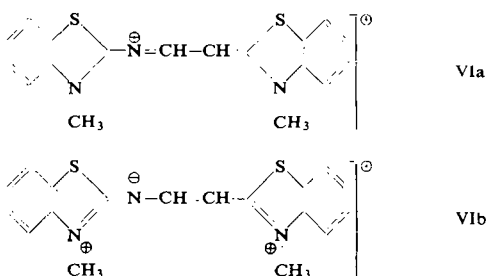


Monoazatrimethincyanine

Unsymmetrische Monoazatrimethincyanine lassen sich wie folgt aufbauen [5]:



Das Farbsalz (VI) absorbiert in Methanol bei 466 m μ , also bei viel kürzerer Wellenlänge als das Trimethincyanin (V) (522 m μ in Methanol). *Brooker* [11] deutet diese Verschiebung der Absorption durch Annahme der Grenzformen VIa und VIb. Das kettenständige Stick-



[6] L. G. S. *Brooker* [3], S. 1043. Über die Darstellung und die Eigenschaften dieser Verbindungen wurde unseres Wissens bis heute nichts weiteres veröffentlicht.

[7] K. *Fuchs* u. E. *Graubaug*, Ber. dtsh. chem. Ges. 61, 57 (1928).

[8] N. I. *Fisher* u. F. M. *Hamer*, J. chem. Soc. (London) 907 (1937).

[9] J. D. *Kendall*, US.-Pat. 2080049.

[10] A. I. *Kiprianow*, Ukrain. chem. J. 15, 460 (1949); 20, 204 (1954).

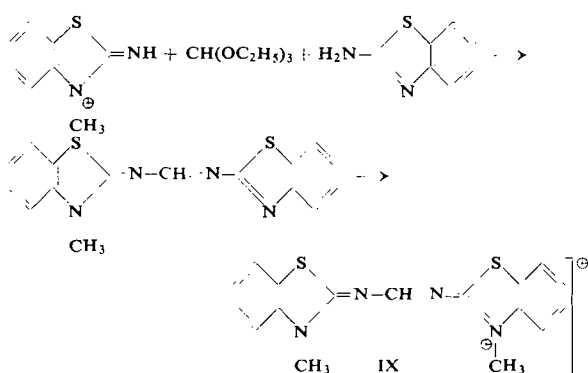
[11] L. G. S. *Brooker*, J. Amer. chem. Soc. 73, 1087 (1951).

stoffatom wird zum Träger einer positiven oder negativen Ladung. Der Grenzform VIa dürfte allerdings nur ein sehr geringes Gewicht zukommen, da die sp³-Bindung des Stickstoffatoms tetraedisch ist und daher die beiden endständigen Heteroringe in zwei zueinander senkrechten Ebenen liegen müssen. Durch das kettenständige, negativ geladene Stickstoffatom in VIb, das als Auxochrom wirkt, wird das Resonanzsystem des Trimethincyaninfarbstoffs in zwei kürzere Resonanzsysteme getrennt (endständiger Ammonium-Stickstoff - kettenständiger Azeniat-Stickstoff). Diese kürzeren konjugierten Systeme müssen bei kürzerer Wellenlänge mit geringerer Intensität absorbieren als das längere konjugierte System, das sich zwischen den beiden endständigen Stickstoffatomen erstreckt.

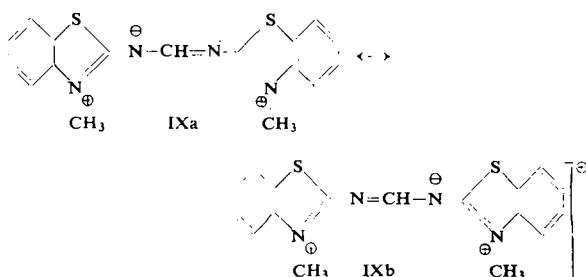
Verbindungen des Typs (VI) sind, obwohl *Schiffsche* Basen, gegen verdünnte heiße Säuren sehr beständig, was auf ihre Resonanzstabilisierung zurückzuführen sein dürfte. Aus diesem Grunde lassen sie sich zum Färben von Polyacrylnitrilfasern aus kochendem, essigsaurem Bade verwenden. Das Farbsalz (VI) zeigt auf Polyacrylnitrilfasern ein sehr gutes Ziehvermögen und liefert prächtig gelbe, grün fluoreszierende Ausfärbungen. Diese besitzen jedoch nur eine geringe Lichtechtheit von ca. 2.

Diazatrimethincyanine

Die symmetrischen Diazatrimethincyanine des Typus (IX) lassen sich auf folgendem Wege darstellen [9]:

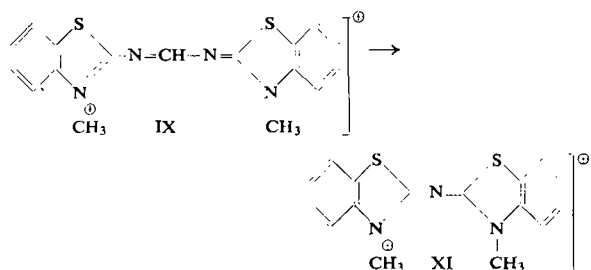


(IX) ist eine farbschwache, grünstichig gelbe Verbindung, die in 1,2-Dichloräthan ein Absorptionsmaximum bei 412 m μ zeigt. Im Vergleich zum Trimethincyanin (V) (λ_{\max} = 522 m μ in Methanol) liegt das Absorptionsmaximum also bei kürzerer Wellenlänge. Nach *Brooker* [11] beruht dies auf der Bildung von Grenzformen des Typus IXa und IXb, in denen die kettenständigen Stickstoffatome zu zusätzlichen Auxochromen werden.

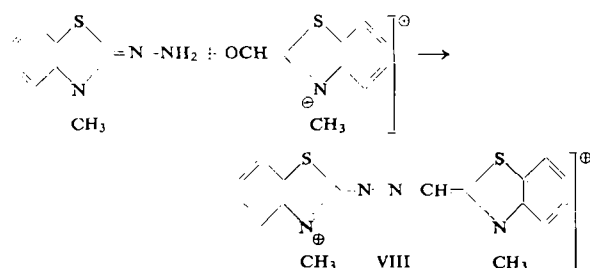


Formal wenigstens wird der Farbstoff dadurch in zwei Resonanzsysteme von geringerer Kettenlänge (endständiger Ammonium-Stickstoff -- kettenständiger Azeniat-Stickstoff) getrennt, was zu einer kurzwelligen und wenig intensiven Absorption führt.

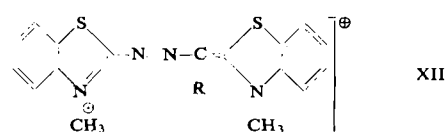
Zum Färben von Polyacrylnitril sind die Farbsalze (IX) ungeeignet, da sie beim Kochen in schwach saurer, wäßriger Lösung zu basischen Bruchstücken hydrolysieren, die ebenfalls auf die Faser ziehen. Auf einem noch undurchsichtigen Wege bildet sich aus dem Kation (IX) unter anderem das fluoreszierende Azamonocyanin (XI) [12, 13].



Zu den unsymmetrischen Diazatrimethincyaninen des Typs (VIII) gelangt man folgenderweise [7, 8]:



Verwendet man an Stelle der heterocyclischen Aldehyde heterocyclische Ketone, so entstehen Diazatrimethincyanine mit verzweigter Kette (XII):



Man kann auch heterocyclische Dichlormethyl- oder Carbonylverbindungen mit dem Hydrazon zur Farbbase (XIII) kondensieren, die dann zum Farbsalz (VIII) alkyliert wird. Die Alkylierung tritt ausschließlich am tertiären Stickstoffatom des noch nicht alkylierten Heteroringes ein [14, 15]. Durch Variation der heterocyclischen Hydrazone und Carbonylverbindungen läßt sich so eine große Zahl unsymmetrischer Diazatrimethincyanine synthetisieren. Der technischen Herstellung dieser Farbstoffe steht die schlechte Zugänglichkeit heterocyclischer Carbonylverbindungen entgegen. Eine Ausnahme bildet der Imidazol-2-aldehyd, der sich leicht [16] aus o-Phenylendiamin und Dichloressigsäurechlorid darstellen läßt.

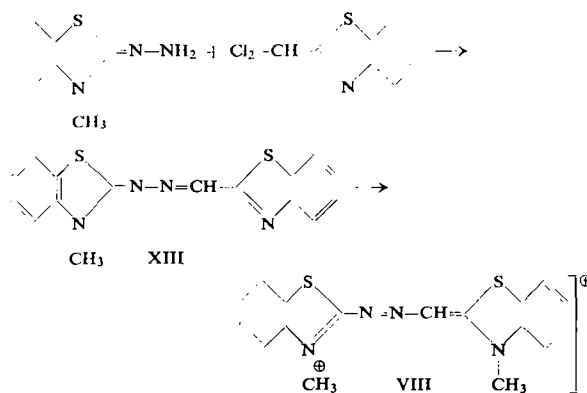
[12] F. M. Hamer, J. chem. Soc. (London) 1348 (1924); N. I. Fisher u. F. M. Hamer, *ibid.* 907 (1937).

[13] BASF, Belg. Pat. 589006.

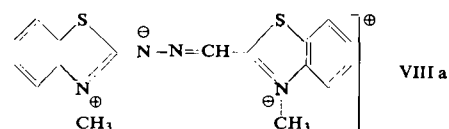
[14] Ilford, Franz. Pat. 1227962; Franz. Pat. 1235612.

[15] BASF, Franz. Pat. 1178178.

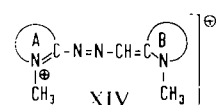
[16] BASF, DAS 1025415.



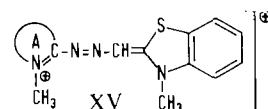
Das Absorptionsmaximum von (VIII) (479 mμ in Methanol) liegt bei kürzerer Wellenlänge als das des entsprechenden Trimethincyanins (V) (552 mμ), doch bei längerer Wellenlänge als das des symmetrischen Diazatrimethincyanins (IX) (412 mμ). Nach Brooker [11] muß dies auf der Bildung der Grenzform (VIII a) beruhen, in welcher der Cyaninfarbstoff



in zwei Resonanzsysteme geringerer Kettenlänge getrennt ist, die einzeln bei kürzerer Wellenlänge mit geringerer Intensität absorbieren als das Trimethincyanin (V). Während bei (IX) zwei Grenzformen auftreten können, in denen ein kettenständiges Stickstoffatom zum Auxochrom wird, ist bei (VIII) nur eine derartige Grenzform möglich. Bei (VIII) überwiegen demnach Grenzformen mit längeren Resonanzsystemen, so daß eine Verschiebung der Absorption nach größeren Wellenlängen beim Übergang von (IX) zu (VIII) plausibel wird. Die Lage des Absorptionsmaximums unsymmetrischer



Diazatrimethincyanine des Typs (XIV) hängt weitgehend von der Beschaffenheit der aromatischen Heteroringe ab. Die Farbe dieser Verbindungen reicht von einem grünstichigen Gelb bis zu einem gelbstichigen Rot. Ändert man z.B. in (XV) den Heteroring A, so



beobachtet man die in Tabelle 1 wiedergegebene bathochrome Reihe. Die Diazatrimethincyanine mit verzweigter Kette (XII) absorbieren im Vergleich zu den geradkettigen (VIII) bei etwas kürzerer Wellenlänge und mit viel geringerer Intensität. Dies wird am Molekülmodell verständlich: Mit zunehmender Raumerfüllung des kettenständigen Substituenten R ($H < CH_3 < C_6H_5$) wird das konjugierte System immer stärker aus der Ebene gedrängt [17].

[17] Vgl. L. G. S. Brooker, Chem. Rev. 41, 325 (1947).

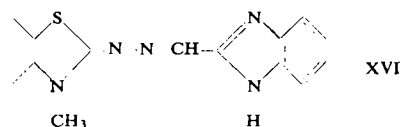
Tabelle 1. Diazatrimethincyanine (XV) mit unterschiedlichem Heteroring A

Ring A in (XV)	Farbe	Lichteinheit auf Polyacrylnitril
Imidazol-2-yl	grünstichig gelb	7
Pyrid-3-yl	grünstichig gelb	ca. 6
Pyrid-2-yl	rotstichig gelb	6-7
Pyrid-4-yl	orange	6-7
Chinol-2-yl	rotstichig orange	4-5
Benzthiazol-2-yl	rotstichig orange	7
6-Methoxy-benzthiazol-2-yl	scharlach	7

Bemerkenswert ist die Stabilität der unsymmetrischen Diazatrimethincyanine (VIII) gegen heiße, verdünnte Säuren, obwohl es sich um Azine handelt, die üblicherweise in saurer Lösung leicht hydrolysieren. Selbst bei längerem Kochen zwischen $pH = 4$ und 8 zeigen diese Farbsalze keine nennenswerte Hydrolyse. Erst bei $pH < 3$ tritt langsam Verseifung ein. Die Produkte sind daher von $pH = 2$ bis 8 zum Färben von Polyacrylnitril, d. h. von Orlon® und Acrilan®, brauchbar.

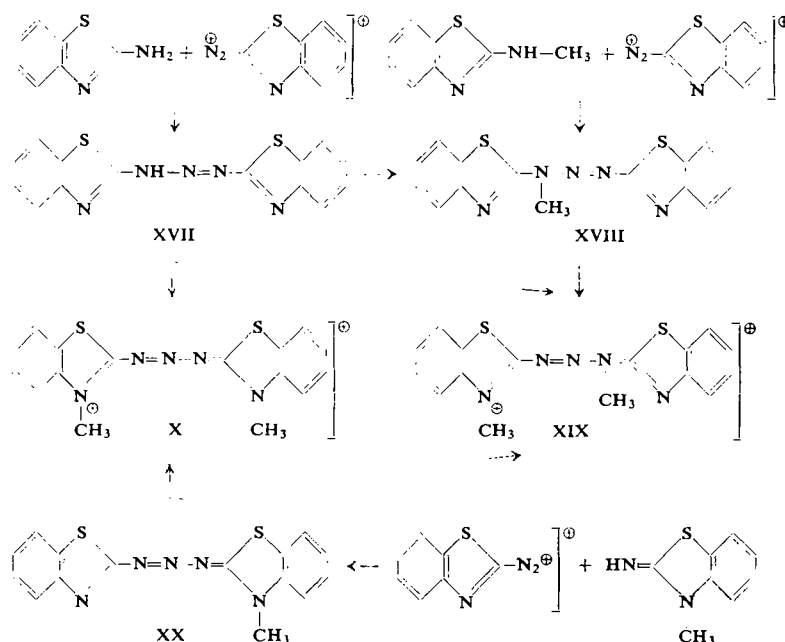
Auf Polyacrylnitril zeigen die Verbindungen des Typs (VIII) bemerkenswerte coloristische Eigenschaften.

die Konzentration an Farbsalz recht bescheiden ist. Während des Färbeprozesses wird die protonierte Farbbase dem Färbbad entzogen und es bildet sich fortwährend neues Farbsalz nach. Da sich die in Wasser wenig lösliche freie Farbbase (XIII) wie ein Dispersionsfarbstoff verhält, zieht sie ebenfalls auf die Faser. Dies hat zur Folge, daß diese Farbbasen bei pH -Werten über 2 je nach der Säurekonzentration des Bades Ausfärbungen verschiedener Nuance liefern. Die Ausfärbungen sind basenempfindlich und stehen in ihren Lichteinheiten den Ausfärbungen mit Farbsalzen vom Typ VIII nach. Die Lichteinheiten liegen zwischen 1 und 4 . Eine Ausnahme bildet das stark basische Produkt (XVI), das schon aus essig-saurer Lösung brauchbare Färbungen liefert.



Triazatrimethincyanine

Triazatrimethincyanine (X) können nach folgendem Schema dargestellt werden:

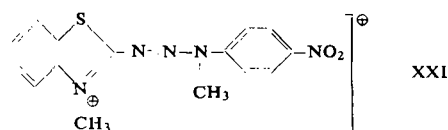


Außer ihrem vorzüglichen Ziehvermögen und ihren brillanten Nuancen besitzen ihre Ausfärbungen ausgezeichnete Naßechtheiten und zum Teil auch hervorragende Lichteinheiten (13, 14; siehe Tabelle 1). Der einzige Nachteil ist die im Vergleich zu Carbocyaninfarbstoffen relativ geringe Farbstärke dieser basischen Farbstoffe.

Diazatrimethincyanine mit verzweigter Kette (XII) (R z. B. CH_3 oder C_6H_5) sind in wäßriger Lösung weniger beständig als die Salze mit unverzweigter Kette. Nur zwischen $pH = 3$ und 6 sind sie gegen Hydrolyse beständig. Auch in den Lichteinheiten stehen sie hinter den unverzweigten Diazatrimethincyaninen zurück.

An Stelle der Diazatrimethincyanine (VIII) könne auch die Salze der Farbbasen (XIII) mit starken Säuren zum Färben von Polyacrylnitrilfasern verwendet werden, wobei man allerdings bei einem pH -Wert von 2 bis 3 arbeiten muß. Die Ausfärbungen sind schwach, da selbst unter diesen Bedingungen

Durch Kupplung von 2-Benzthiazolyl-diazoniumsalzen mit 2-Aminobenzthiazol erhält man das 1,3-Dibenzthiazolyl-triazene (XVII), das mit Laugen rote Metallsalze bildet. Alkyliert man XVII in alkalischer Lösung, so entsteht ein einheitliches Monoalkylderivat, das sich als identisch mit dem Kupplungsprodukt (XVIII) von 2-Benzthiazolyl-diazoniumsulfat mit 2-Methylaminobenzthiazol erweist. Es ist isomer mit dem Triazenderivat (XX) aus 2-Benzthiazolyl-diazoniumsalz mit 2-Imino-3-methyl-2,3-dihydrobenzthiazol. Bei der weiteren Alkylierung von (XVIII) entsteht ein gelbes Farbsalz (XIX) ($\lambda_{max} = 374 m\mu$ in Methanol), das in seiner Konstitution den früher beschriebenen Diazahemicyaninen (XXI) entsprechen dürfte ($\lambda_{max} = 379 m\mu$ in Methanol) [18]. Durch



[18] Geigy, Franz. Pat. 1226828.

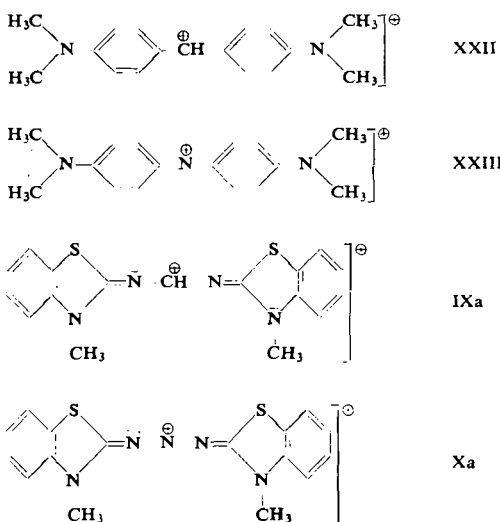
energische Alkylierung von (XVIII), z. B. in einer Dialkylsulfatschmelze, erhält man ein Gemisch aus (XIX) und dem symmetrischen Triazatrimethincyanin (X). Zum gleichen Gemisch gelangt man durch Alkylierung der Diazoimino-verbindung (XX) in einem inerten Lösungsmittel [10]. Die Trennung der isomeren Farbreaktionen (X) und (XIX) gelingt chromatographisch an neutralem Aluminiumoxyd. Balli [19] synthetisierte (X) über das Benzthiazol-2-yl-azidiniumsalz.

Vergleicht man die Triazatrimethincyanine mit den entsprechenden Carbocyaninen (V), so fällt auf, daß erste bei kürzerer Wellenlänge und mit viel geringerer Intensität absorbieren. Zum Vergleich sind in Tabelle 2 die Absorptionsmaxima entsprechender Mono-(VI), Di-(VIII, IX) und Triazatrimethincyanine (X) zusammengestellt.

Tabelle 2. Absorptionsmaxima von Mono-, Di- und Triazatrimethincyaninen

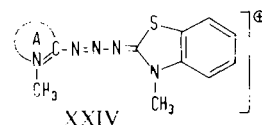
	λ_{\max}
X	483 m μ in Methanol
VIII	479 m μ in Methanol
VI	466 m μ in Methanol
IX	412 m μ in 1,2-Dichloräthan
V	552 m μ in Methanol

Auf den ersten Blick mag die langwellige Absorption des symmetrischen Triazatrimethincyanins (X) (483 m μ) im Vergleich zum symmetrischen Diazatrimethincyanin (IX) (412 m μ) überraschen. Es dürfte jedoch ein ähn-



licher Effekt vorliegen, wie man ihn beim Übergang vom Hydrolblau (XXII) ($\lambda_{\max} \rightarrow 610 \text{ m}\mu$) zum Bindschedlerschen Grün (XXIII) ($\lambda_{\max} \rightarrow 725 \text{ m}\mu$) beobachtet: Der zentrale Azeniumchromophor in (XXIII), oder in der Grenzform (Xa) ist viel wirksamer als der elektrophilere zentrale Carbeniumchromophor in (XXII), oder in der Grenzform (IXa). Im Vergleich zum Trimethincarboxyanin (V) wirken also in (X) einander entgegen: der hypsochrome Einfluß der beiden α -ständigen, als Auxochrome dienenden Stickstoffatome der Methinkette und der bathochrome Einfluß des zentralen Stickstoffatoms, das als Chromophor wirkt.

Ändert man im Farbkation (XXIV) die Natur des Heterocyclus A, so beobachtet man wie in der Reihe der Diazahemicyanine [2] beim Übergang vom Triazol über



Pyridin zum 6-Methoxybenzthiazol einen bathochromen Effekt; die Farbe verschiebt sich von einem grünstichigen Gelb nach Rotorange (Tabelle 3).

Tabelle 3. Triazamethincyanine (XXIV) mit unterschiedlichem Heteroring A

Ring A in (XXIV)	Farbe	Lichteinheit auf Polyacrylnitril
1,2,4-Triazol-2-yl	grünstichig gelb	2-3
1,2,4-Thiodiazol-2-yl	gelb	2-3
Thiazol-2-yl	rotstichig gelb	6
Benzthiazol-2-yl	orange	6
6-Methoxy-benzthiazol-2-yl	scharlach	7

In wäßriger, saurer Lösung sind die Triazatrimethincyanine erstaunlich stabil, sind aber weniger beständig gegen Hydrolyse als die unsymmetrischen Diazatrimethincyanine. Wie die Azahemicyanine (XXI) zersetzen sie sich in Wasser bei $pH > 7$ rasch zu farblosen Produkten unbekannter Konstitution. Bei $pH < 4$ hydrolysieren sie ebenfalls merklich.

Auf Orlon® zeigen die Triazatrimethincyanine ein sehr gutes Ziehvermögen und liefern leuchtend grünstichig gelbe bis rote Ausfärbungen. Die üblichen Naßechtheiten sind ausgezeichnet. Die Lichteinheiten einzelner Vertreter sind hervorragend; einzelne Farbstoffe zeigen selbst in ganz hellen Ausfärbungen Lichteinheiten von 7 bis 8, der höchsten, die bis jetzt an basischen Farbstoffen beobachtet worden ist [20]. Eigenartigerweise sinkt die Lichteinheit, wenn man als Heteroring A in (XXIV) Azolringe mit mehr als einem Stickstoffatom wählt.

Wir danken Dr. J. D. Kendall der Minnesota 3M Research Ltd. für wertvolle Diskussionen und die Überlassung von Substanzen.

Eingegangen am 9. März 1962 [A 204]

[19] H. Balli, Angew. Chem. 70, 442 (1958); 71, 374 (1957); Liebigs Ann. Chem. 647, 15 (1961).

[20] Geigy, Franz. Pat. 1228 047.