

zesse, bei denen das elektrophile Reagens an das „andere“ Atom des Anions oder in die σ -Stellung dirigiert wird.

Bei der Vielfalt der in Tabelle 1 aufgeführten Verbindungstypen und der unübersehbar großen Zahl der Kombinationsmöglichkeiten von Reaktionspartnern, Lösungsmitteln, Katalysatoren und Temperaturbedingungen sind „ad-hoc-Annahmen“ bei der Diskussion

spezieller Umsetzungen nicht völlig zu vermeiden. Ein Blick auf das große Tatsachenmaterial zeigt aber, daß die hier genannten Regeln eine brauchbare Basis für präparative und theoretische Untersuchungen bieten. Erwähnt sei, daß man Reaktionen ambifunktioneller elektrophiler Reagentien unter ähnlichen Gesichtspunkten betrachten kann.

Eingegangen am 2. März 1964 [A 368]

Über neue Reaktivfarbstoffe

VON DR. K. G. KLEB

LABORATORIUM DER ZWISCHENPRODUKTEN-ABTEILUNG
DER FARBFABRIKEN BAYER AG., LEVERKUSEN

DR. E. SIEGEL UND DR. K. SASSE

WISSENSCHAFTLICHES HAUPTLABORATORIUM
DER FARBFABRIKEN BAYER AG., LEVERKUSEN

Herrn Professor Hellmut Bredereck zum 60. Geburtstag gewidmet

Es wurden zwei neue Gruppen von Reaktivfarbstoffen entwickelt. Die eine Gruppe (Levafix®-Farbstoffe) umfaßt Verbindungen, die als Reaktivgruppen $-\text{SO}_2\text{NH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OSO}_3\text{H}$ oder $-\text{CH}_2-\text{N}(\text{Alkyl})-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OSO}_3\text{H}$ enthalten. Die Farbstoffe dieser Gruppe reagieren mit der Cellulosefaser unter Bildung von Celluloseäthern, z. B. $\text{R}-\text{SO}_2\text{NH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{Cellulose}$. Bei der im zweiten Teil beschriebenen Gruppe (LevafixE®-Farbstoffe) handelt es sich um Carbonsäureamide aus 2,3-Dichlorchinoxalin-6-carbonsäure und Farbkörpern, die primäre oder sekundäre Aminogruppen enthalten.

Einleitung

Bei der Entwicklung neuer Reaktivfarbstoffe sind im wesentlichen zwei Teilprobleme zu lösen:

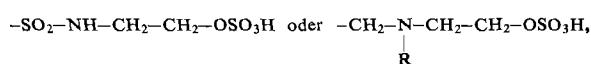
1. Das Auffinden reaktionsfähiger Systeme, die sich für den Einbau in Farbstoffe eignen und die unter den Bedingungen der Textilfärberei mit dem zu färbenden Substrat optimal reagieren.

2. Die Kombination der reaktionsfähigen Systeme mit bereits bekannten oder neu synthetisierten Farbkörpern zu Reaktivfarbstoffen von hoher Echtheit.

Das erstgenannte Problem ist das wichtigere, weil die Reaktivgruppe sowohl die Art der Farbkörper vorschreibt als auch weitgehend die Eigenschaften und die Anwendungsbreite der daraus hergestellten Farbstoffe bestimmt.

Unsere Arbeiten führten zu zwei Farbstoffgruppen:

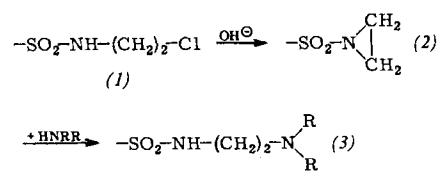
a) den *Levafix-Farbstoffen* mit den Reaktivgruppen



b) den *LevafixE-Farbstoffen* mit amidartig gebundener 2,3-Dichlorchinoxalin-6-carbonsäure als Reaktivgruppe.

1. Reaktivfarbstoffe mit nachbargruppenaktivierten Alkylhydrogensulfat-Gruppen [*]

H. Schweitzer und O. Bayer beschrieben 1940 Farbstoffe, die Sulfonsäure- β - oder γ -chloralkylamid-Gruppen enthalten und die Wolle waschechter als vergleichbare Farbstoffe anfärben [1]. Aus Sulfonsäure- β -chloräthylamiden (1) erhält man bei Einwirkung von Alka-



lien leicht Sulfonsäure-äthylenimide (2) [2], die mit primären oder sekundären Aminen – wahrscheinlich auch mit den Aminogruppen der Wolle – unter Alkylierung (3) reagieren [3].

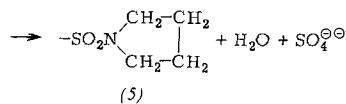
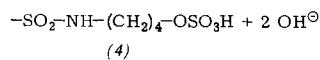
[*] Bearbeitet von K. G. Kleb.

[1] H. Schweitzer u. O. Bayer, D.R.P. 743 766 (19. Apr. 1940); vgl. O. Bayer, Angew. Chem. 73, 343 (1961).

[2] J. Nelles u. E. Tietze, D.R.P. 698 597 (8. Febr. 1939).

[3] J. Nelles, E. Tietze u. O. Bayer, D.R.P. 695 331 (29. Apr. 1939).

Sulfonsäure-alkylamide mit Hydrogensulfat-Gruppen (4) in δ - oder ϵ -Position wurden verwendet, um Farbstoffe zunächst wasserlöslich zu machen und sie dann durch Einwirkung von Alkalien und Wärme während des Färbens in unlöslicher Form auf textile Substrate aufzubringen; die Reaktion verläuft unter intramolekularer Alkylierung zu Sulfonsäure-pyrrolididen (5) bzw. -piperididen [4].



In jüngster Zeit untersuchten mehrere Arbeitskreise die Verwendbarkeit von Alkylhydrogensulfat-Gruppen für Farbstoffe, die mit Cellulose unter Alkylierung reagieren können. Dabei wurde gefunden, daß die Reaktionsfähigkeit der an sich nur unter drastischen Bedingungen als Alkylierungsmittel verwendbaren Alkylhydrogensulfate durch Einführung der Heteroatome O, S oder N in γ - und vor allem in β -Position zum Sulfat-Rest erhöht wird.

Die Wirksamkeit der Hetero-Atome und ihrer Derivate ist recht unterschiedlich. Während Aryloxygruppen [5] nur eine schwache Wirkung zeigen, gelingt es mit Hydroxyl- [6], Alkylthio- [7], aliphatisch substituierten, tertiären Aminogruppen [7, 8] und Sulfonamid-Anionen [9] als „Aktivatoren“, die Reaktionsfähigkeit der Alkylhydrogensulfat-Gruppe so zu steigern, wie es für eine praktische Verwendung als Reaktivgruppe in der Textilfärberei erforderlich ist. Carbonamidgruppen in β -Stellung sind als „Aktivatoren“ nicht brauchbar, da sie unter intramolekularer Alkylierung zu Oxazolin-Derivaten reagieren [10].

a) Reaktionsweise

In den Reaktivgruppen der Levasix-Farbstoffe dienen Sulfonamid-Anionen (6) oder aliphatisch gebundene tertiäre Aminogruppen (7) zur Aktivierung der Alkylhydrogensulfat-Gruppen.

[4] F. Nadler, E. Tietze u. O. Bayer, Pat.-Anm. J 65961, (15. Nov. 1939); Franz. Pat. 976047 (26. März 1942).

[5] J. D. Guthrie, US.-Pat. 2741532 (30. Apr. 1952).

[6] Belg. Pat. 596945 (10. Nov. 1960, Deutsche Prior. 14. Nov. 1959), BASF; Belg. Pat. 585006 (25. Nov. 1959, Deutsche Prior. 9. Dez. 1958), BASF.

[7] Belg. Pat. 573466 (1. Dez. 1958, Deutsche Prior. 28. Jan. 1958), Bayer.

[8] DBP 1108176 (7. Mai 1957), BASF; DBP 1061009 (15. März 1957), BASF.

[9] Belg. Pat. 560033 (13. Aug. 1957, Schweiz. Prior. 14. Aug. 1956), CIBA; DBP 1091259 (14. Dez. 1957, Brit. Prior. 14. Dez. 1956), ICI; Belg. Pat. 565997 (24. März 1958, Schweiz. Prior. 25. März 1957), CIBA; Belg. Pat. 569439 (15. Juli 1958, Deutsche Prior. 15. Juli 1957), Bayer.

[10] P. Rehländer, Ber. dtsch. chem. Ges. 27, 2157 (1894).

[11] K. G. Kleb, Belg. Pat. 569439 (15. Juli 1958).

[12] K. Wedemeyer, D. Delfs u. W. Kruckenberg, Belg. Pat. 573466 (1. Dez. 1958).

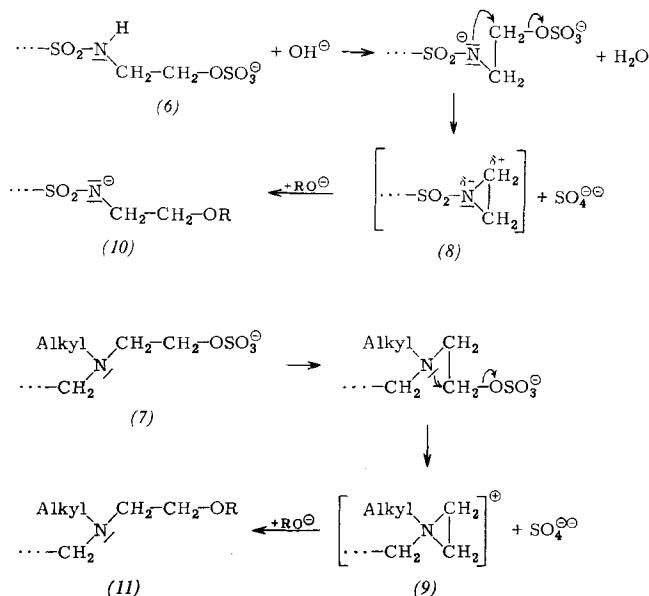


Alkyl

(6) [11]

(7) [12]

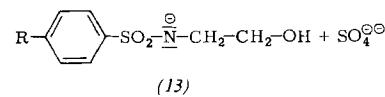
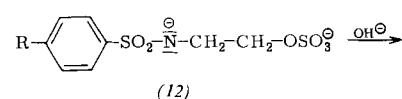
Ihre Wirkung ist als Nachbargruppeneffekt [13] zu deuten. Beide Gruppen enthalten ein stark nucleophiles Stickstoffatom. Dieses beteiligt sich in der Weise an der Reaktion, daß im ersten Schritt durch nucleophilen Angriff des Stickstoffatoms auf das β -C-Atom unter Verdrängung der Sulfat-Gruppe reaktionsfähige, cyclische Zwischenprodukte, (8) oder (9), entstehen. Diese reagieren im zweiten Schritt mit externen nucleophilen Partnern zu stabilen Endprodukten, (10) bzw. (11).



Für Verbindungen vom Typ (7) darf die angegebene Reaktionsfolge in Analogie zu zahlreichen anderen Mechanismen [14] als sicher gelten.

Ein Beweis für die Reaktion von (6) durch direkten Nachweis der Sulfonsäureäthylenimide (8) gelang bisher nicht. Es wurde daher versucht, auf anderem Wege eine Bestätigung zu finden.

$\alpha)$ Die Reaktion (12) \rightarrow (13) wird durch elektronenanziehende Substituenten R verlangsamt und durch



elektronenabgebende Substituenten beschleunigt. Dabei ändert sich die Reaktionsgeschwindigkeit (Abb. 1) in

[13] S. Winstein u. E. Grunwald, J. Amer. chem. Soc. 70, 828 (1948); siehe auch W. Lwowski, Angew. Chem. 70, 483 (1958).

[14] J. Hine: Reaktivität und Mechanismus in der organischen Chemie. Thieme, Stuttgart 1960, S. 122–123.

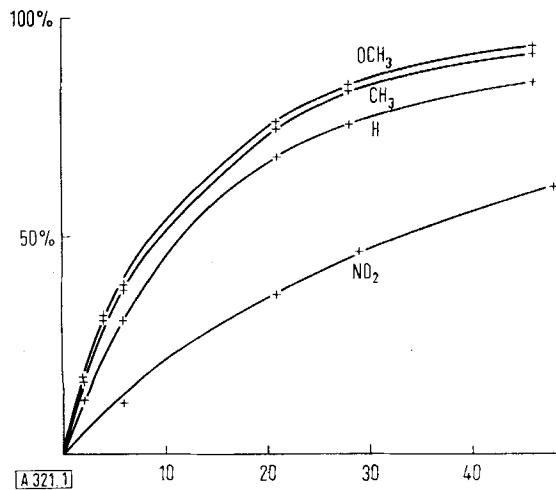
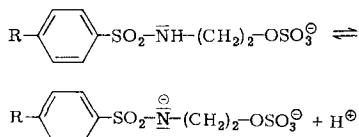


Abb. 1. Geschwindigkeit der Hydrolyse (12) → (13) in 0,1 N NaOH bei 50 °C. Abhängigkeit vom Substituenten R.

Ordinate: Umsatz [%]
Achse: Zeit [Stunden]

der gleichen Richtung und in etwa gleichem Maße wie der pK-Wert (Tabelle 1) für die Dissoziation der Sulfonamidgruppe [15].

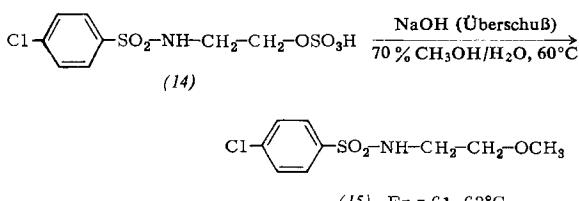
Tabelle 1. pK-Werte für die Dissoziation



R	pK
NO ₂	9,85
H	10,55
CH ₃	11,0
OCH ₃	11,05

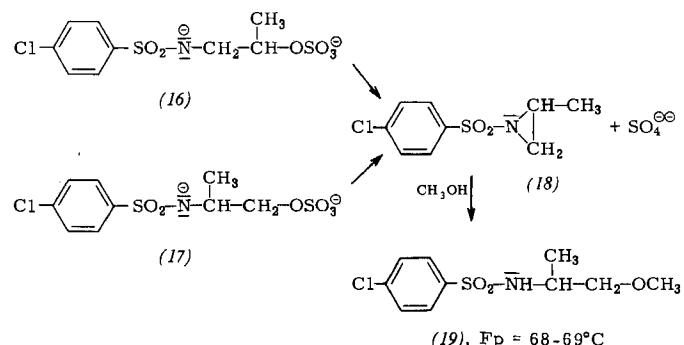
Da die kinetischen Messungen in 0,1 N NaOH vorgenommen wurden, in der die Sulfonamidgruppe völlig dissoziiert ist, lassen sich die Ergebnisse nur durch die Annahme eines Nachbargruppeneffektes befriedigend erklären. Setzt man nämlich eine Übereinstimmung zwischen Basizität und Nucleophilie des Sulfonamid-Stickstoffatoms voraus, so muß die Reaktionsfähigkeit der Gruppierung (12) um so höher sein, je basischer das Stickstoffatom der Sulfonamidgruppe oder, anders ausgedrückt, je größer ihr pK-Wert ist. So erschwert zwar ein elektronenliefernder Substituent R die Dissoziation der Sulfonamidgruppe, erleichtert aber – völlige Dissoziation vorausgesetzt – durch Erhöhung der Elektronendichte am Stickstoff die Hydrolyse.

b) 4-Chlorbenzolsulfonsäure-[2-hydrogensulfato-äthylamid] (14) reagiert bei 60 °C in 70-proz. wäßrigem Methanol in Gegenwart von überschüssiger Natronlauge



[15] Untersuchung von E. Grigat.

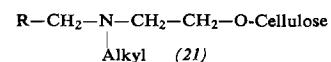
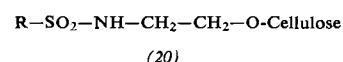
in einer Reaktion 1. Ordnung (Halbwertszeit 373 min) zu 4-Chlorbenzolsulfonsäure-[2-methoxyäthylamid] (15). Liefe diese Reaktion nach einem normalen S_N2-Mechanismus ab, so wäre zu erwarten, daß unter gleichen Bedingungen aus den Schwefelsäurehalbestern der beiden isomeren 4-Chlorbenzolsulfonsäure-[β-hydroxypropylamide], (16) und (17), zwei isomere Methoxypropylamide mit der den Ausgangsstoffen entsprechenden Konstitution entstehen. Tatsächlich jedoch reagieren (16) und (17) zu einem einzigen Methoxypropylamid, das auf Grund der NMR- und IR-Spektren die Konstitution des 4-Chlorbenzolsulfonsäure-[1-methoxyprop-2-ylamids] (19) besitzt [16]. In Übereinstimmung mit den Angaben von Winstein und Grunwald [17] über den Einfluß einer β-ständigen Methylgruppe bei nachbargruppen-aktivierten Reaktionen reagiert (17) etwa 20-mal schneller (Halbwertszeit 18,5 min) als (14). Dagegen verläuft die Reaktion von (16) (Halbwertszeit 138 min) etwas langsamer als erwartet [17a], wahrscheinlich infolge eines durch das Sulfonamid-Anion verursachten sterischen Effektes.



Diese Befunde führen zu dem Schluß, daß sich bei der Reaktion der beiden isomeren β-Sulfonamidopropylhydrogensulfate (16) und (17) im ersten, geschwindigkeitsbestimmenden Schritt das gemeinsame Zwischenprodukt (18) bildet. Nach dem Angriff eines externen nucleophilen Partners auf das Kohlenstoffatom der CH₂-Gruppe, das durch den Einfluß der Methylgruppe das positivere der beiden Ring-Kohlenstoffatome ist, führt die schnellere Folgereaktion zum Endprodukt (19).

b) Reaktionen beim Färbevorgang

Beim Färbevorgang können die nachbargruppen-aktivierte Alkylhogensulfat-Gruppen mit mehreren nucleophilen Partnern reagieren. Bevorzugt ist die Reaktion mit den OH-Gruppen (oder -Anionen) der Cellulose, bei der β-substituierte Celluloseäthyläther, (20)

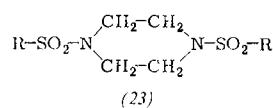
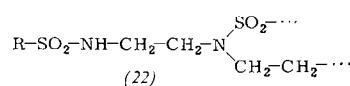


[16] Aufnahme und Diskussion der Spektren: H. Walz.

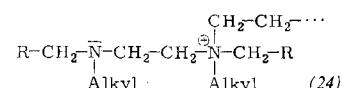
[17] S. Winstein u. E. Grunwald, J. Amer. chem. Soc. 70, 830 (1948).

[17a] S. Winstein u. E. Grunwald, J. Amer. chem. Soc. 70, 832 (1948).

und (21) gebildet werden. Daneben auftretende Alkylierungsreaktionen der Reaktivgruppen untereinander können bei Verbindungen vom Typ (6) zu den Produkten (22) und (23) führen.

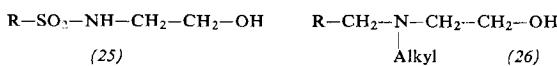


Aus Verbindungen vom Typ (7) können quartäre Ammoniumverbindungen (24) entstehen.



Diese Reaktionen sind erwünscht, wenn durch sie Farbstoffmoleküle mittelbar, d.h. unter Einbeziehung anderer Farbstoffmoleküle als Brücken, stabil mit der Faser verknüpft werden.

Als Hydrolysenprodukte können, infolge der Anwesenheit von Wasser und Hydroxyd-Ionen beim Färbevorgang die Alkohole (25) und (26) auftreten.



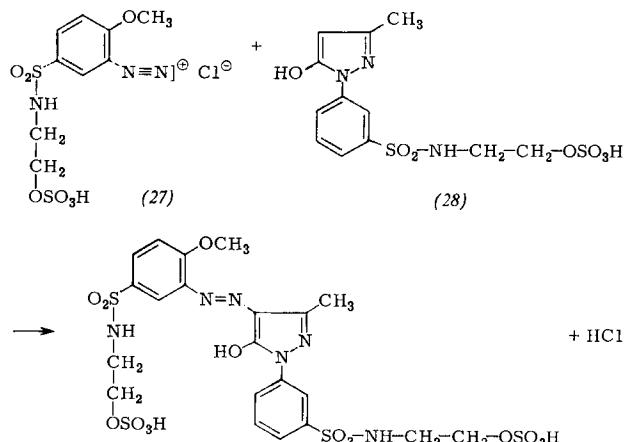
c) Aufbau der Farbstoffe

Die Levafix-Farbstoffe sind Kombinationen farbiger Moleküle mit zwei oder mehreren Reaktivgruppen der Formel (6) und (7). Als Farbstoff-Grundkörper dienen Vertreter beispielsweise der Azo-, Anthrachinon-, Küpen- oder Tetraazaporphin-Reihe. Die Reaktivgruppen vom Typ (6) sind mit Farbkörpern entweder direkt über die Sulfonamidgruppe oder über eine Brücke, z.B. einen Benzolring, verbunden. Reaktivgruppen des Typs (7) werden vorzugsweise mit großen Farbstoffmolekülen, wie sie unter den Küpenfarbstoffen zu finden sind, kombiniert und sind zur Erhöhung der Löslichkeit mit hydrophilen Gruppen, z.B. Sulfonamidgruppen, verknüpft.

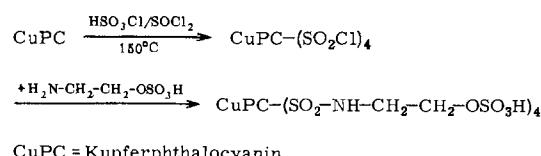
Die Substantivität der meisten Farbstoffe wird durch Einführung von Reaktivgruppen des Typs (6) oder von verbindenden Sulfonamidgruppen an Stelle von kerngebundenen Sulfonsäuregruppen herabgesetzt. Das gilt besonders dann, wenn alle Sulfonsäuregruppen dieser Art ausgetauscht wurden. Dieser Effekt wird bewußt ausgenutzt, um – ausgehend von wenig faseraffinen Farbstoffgrundkörpern und durch ausschließliche Verwendung der Reaktivgruppen als löslichmachende Farbstoffbestandteile, d.h. unter Verzicht auf zusätzliche ionogene Gruppen, wie kerngebundene Sulfonsäure- oder Carboxylgruppen – Farbstoffe mit sehr geringer Substantivität darzustellen. In den Levafix-Farbstoffen müssen daher die reaktionsfähigen Alkylhydrogensulfat-Gruppen zusätzlich die Funktion der wasserlöslichmachenden Gruppen übernehmen. Im allgemeinen wird die zur Applikation notwendige Löslichkeit mit zwei Reaktivgruppen pro Farbstoffmolekül erzielt; für große Farbstoffmoleküle oder solche, die leicht assoziieren, sind mehr als zwei Gruppen notwendig.

d) Synthese der Farbstoffe

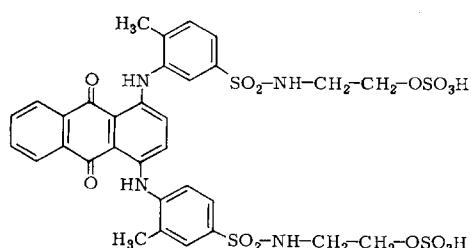
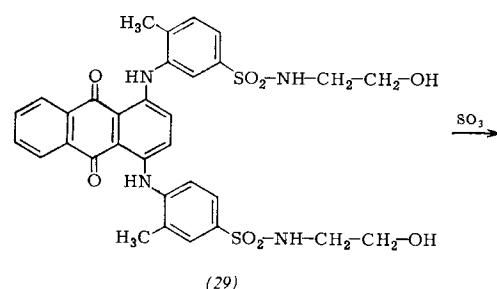
Die Reaktivgruppe (6) wird aus 2-Aminoethanol durch Umsetzung der Aminogruppe mit einem Sulfonsäurechlorid und durch Veresterung der Hydroxylgruppe mit Schwefelsäure in beliebiger Reihenfolge dargestellt. Man kann von Sulfochloriden der Farbstoff-Zwischenprodukte ausgehen oder von den Sulfochloriden der fertigen Farbstoff-Grundkörper. Im ersten Fall erhält man Zwischenprodukte mit Reaktivgruppen, z.B. (27) und (28), die dann zu Farbstoffen vereinigt werden, z.B. durch Kupplung.



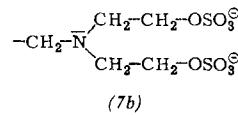
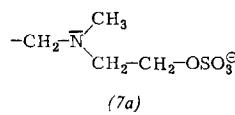
Im zweiten Fall wird durch Umsetzung mit 2-Aminoethyl-hydrogensulfat direkt der fertige Farbstoff dargestellt.



Falls ein Farbstoff unter Bedingungen hergestellt werden muß, unter denen sich die Reaktivgruppe zerstört, ist es vorteilhaft, zunächst den Farbstoff mit -SO₂-NH-CH₂-CH₂-OH-Gruppen darzustellen (29) und diesen durch Sulfatierung, beispielsweise mit konz. Schwefelsäure oder mit Pyridin/SO₃, in den reaktionsfähigen Farbstoff überzuführen.



Farbstoffe mit der Reaktivgruppe (7) werden nach ähnlichen Verfahren, ausgehend von Aminoalkoholen mit funktionellen Gruppen, die eine Verknüpfung mit einem Farbstoffgrundkörper ermöglichen, dargestellt. Die Variationsbreite ist hier größer, da einerseits die Brückengruppe zum Farbstoff beliebig und andererseits der am aktivierenden Stickstoff gebundene Alkylrest verschieden sein kann. Bewährt haben sich die Systeme (7a) und (7b).



e) Anwendung

Die Levafix-Farbstoffe sind infolge ihrer geringen Substantivität [*] nur für solche Färbeverfahren geeignet, bei denen Substantivität nicht erforderlich oder sogar unerwünscht ist. Sie werden deshalb im Zeugdruck und in der Foulardfärberei von Textilien aus nativer oder regenerierter Cellulose verwendet, und zwar aus konzentrierten Lösungen oder Druckpasten, die Alkalien (wie z. B. Soda, Pottasche oder Natronlauge) und Hilfsmittel (z. B. Harnstoff) enthalten. Bei der Färbereaktion in Dämpfapparaturen bei 100 bis 120 °C oder in Kondensieranlagen bei 130 bis 150 °C sind die Ausbeuten an fixiertem Farbstoff sehr hoch (90 % und mehr). Dies ist auf die Verwendung mehrerer Reaktivgruppen und das Fehlen zusätzlicher wasserlöslichmachender Gruppen im Farbstoffmolekül zurückzuführen. Beim Waschprozeß, der dem Färbevorgang folgt und bei dem Alkali, Hilfsmittel und nicht fixierte Farbstoffanteile von der Faser abgelöst werden, kommt es daher nicht zu stark verschmutzten Bädern. Da die nicht fixierten Farbstoffanteile keine oder eine nur geringe Substantivität besitzen, tritt ein Anbluten unbedruckter oder mit anderen Farbstoffen gefärbter Gewebeteile nicht auf.

Die Levafix-Farbstoffe lassen sich sowohl untereinander als auch mit Farbstoffen anderer Klassen kombinieren, z. B. mit Naphthol-AS-Kombinationen, Küpenfarbstoffen, Schwefelsäureestern von Leukoküpenfarbstoffen, Pigmentfarbstoffen und Anilinschwarz. Hervorzuheben ist die gute Waschechtheit der Drucke und Färbungen als Folge der stabilen Farbstoff-Faser-Bindungen.

2. Reaktivfarbstoffe mit 2,3-Dichlorchinoxalin als Reaktivgruppe [**]

Levafix-Farbstoffe mit einer aliphatischen Reaktivgruppe eignen sich wenig für das Färben aus langer Flotte, d.h. aus einer verdünnten Farbstofflösung und für das immer mehr an Bedeutung gewinnende Kaltverweilverfahren [18]. Um für die Färberei brauchbar zu sein, muß der Reaktivfarbstoff eine ausreichende Substantivität sowie eine möglichst hohe Reaktionsfähigkeit

[*] Als Maß für die Substantivität gilt der prozentuale Anteil vom Gesamtfarbstoff, der bei pH = 7 im Gleichgewicht auf die Cellulose aufgezogen ist.

[**] Bearbeitet von E. Siegel und K. Sasse. Teile dieser Arbeit wurden von E. Siegel in Hamburg (27. 2. 1962) und Bonn (7. 1. 1964) vorgetragen.

[18] H. Zollinger, Angew. Chem. 73, 125 (1961).

keit gegenüber Cellulose aufweisen, und die Reaktivgruppe sollte befähigt sein, sich in einer für die nucleophile Substitution durch eine Hydroxylgruppe der

Tabelle 2. In Reaktivfarbstoffen als Reaktivgruppen verwendete Stickstoff-Heterocyclen mit beweglichen Chloratomen.

Reaktivgruppe	Warenzeichen der Farbstoffe	Lit.
	Procion® (ICI)	[21]
	Cibacron® (Ciba) Procion-H® (ICI)	[22]
		[23]
		[24]
		[25]
		[26]
	Reacton® (Geigy) Drimaren® (Sandoz)	[27] [28]
		[29]

[19] J. Wegmann, Textil-Praxis 1960, 829.

[20] H. Ackermann u. P. Dussy, Melland Textilber. 42, 1167 (1961).

[21] DAS 1041461 (29. Nov. 1954), ICI; DAS 1062367 (29. Nov. 1954), ICI.

[22] DAS 1076242 (27. Jan. 1956), CIBA; Belg. Pat. 559944 (10. Aug. 1956), CIBA.

[23] Belg. Pat. 592148 (23. Juni 1959), CIBA.

[24] DAS 1067404 (12. Okt. 1957), BASF.

[25] Belg. Pat. 607999 (8. Sept. 1960), Sandoz.

[26] DAS 1088460 (4. Sept. 1956), ICI; Franz. Pat. 1194043 (5. Apr. 1957), BASF; Belg. Pat. 572994 (21. Nov. 1957), Sandoz; Belg. Pat. 572973 (22. Nov. 1957), Bayer.

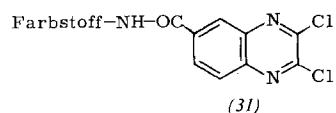
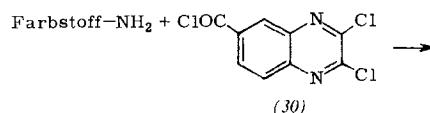
[27] DAS 1109807 (23. Mai 1958), Geigy.

[28] Belg. Pat. 573300 (29. Nov. 1957), Sandoz; Belg. Pat. 578742 (28. Mai 1958), Sandoz.

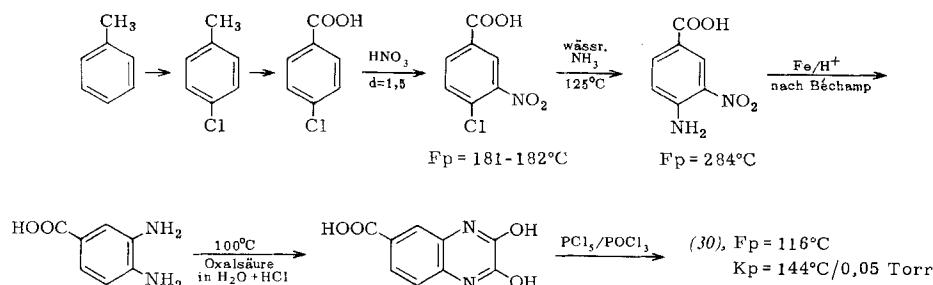
[29] Belg. Pat. 604068 (23. Mai 1960), CIBA.

Cellulose sterisch günstigen Weise an die Cellulose-Oberfläche anzulagern.

Diese Forderungen erfüllen quasi-aromatische Stickstoff-Heterocyclen mit beweglichen Chloratomen vom Typ des Cyanurchlorids oder des Tetrachlorpyrimidins. Infolge der Bildung von Wasserstoffbrücken zwischen den Hydroxylgruppen der Cellulose und den Hetero-Stickstoffatomen, die eine hohe Elektronendichte aufweisen, lagern sich diese Heterocyclen sterisch günstig auf die Celluloseoberfläche auf. Außerdem besitzen sie bei den jeweils optimalen Färbetemperaturen eine sehr gute Reaktionsfähigkeit.



atome im heterocyclischen Rest, gelingt die selektive Acylierung primärer oder sekundärer Aminogruppen unter Erhaltung der Chloratome in 2- und 3-Stellung.



Schema 1. Synthese von 2,3-Dichlorchinoxalin-6-carbonsäurechlorid.

Bei der Suche nach neuen Reaktivfarbstoffen versprach daher die Bearbeitung der Stickstoff-Heterocyclen mit beweglichen Chloratomen den größten Erfolg. Bisher wurden fast ausschließlich die dem Cyanurchlorid am nächsten stehenden Chlortriazine und Chlordiazine als Reaktivgruppen beschrieben (Tabelle 2). Das jeweils beweglichste Chloratom dieser Verbindungen wird mit der Aminogruppe eines Farbstoffmoleküls umgesetzt; die restlichen Halogenatome stehen zur Reaktion mit der Faser zur Verfügung [18–20].

a) Synthese neuer Reaktivgruppen

Wir beschäftigten uns mit den bisher kaum bearbeiteten kondensierten Stickstoff-Heterocyclen mit beweglichen Chloratomen. Da zu erwarten war, daß mehrkerige kondensierte Systeme zu schwerlöslichen Farbstoffen von geringer molekularer Farbstärke führen würden, untersuchten wir zunächst das von *Sasse* und *Wegler* bearbeitete 2,3-Dichlorchinoxalin [30].

Dieses selbst eignet sich nicht als Reaktivgruppe, da die selektive Verknüpfung mit einem Molekül Aminofarbstoff unter Erhaltung eines der beiden Chloratome Schwierigkeiten bereitet und das nach der Einführung der substituierten Aminogruppe in das Molekül verbleibende Chloratom zu stark deaktiviert ist.

Wertvolle Reaktivfarbstoffe (31) erhielten wir dagegen, als wir das 2,3-Dichlorchinoxalin über eine am Benzolring gebundene Chlorcarbonyl- oder Chlorsulfonyl-Gruppe mit Aminofarbstoffen verknüpften. Da die Reaktionsfähigkeit des Chloratoms der Chlorcarbonyl- oder Chlorsulfonyl-Gruppe größer ist als die der Chlor-

2,3-Dichlorchinoxalin-6-carbonsäurechlorid (30) ist auf dem im Schema 1 skizzierten Weg technisch gut zugänglich.

Die Verbindung (30) ist eine im Vakuum destillierbare [31] farblose Verbindung von typischem Carbonsäurechlorid-Geruch, die durch Wasser nur langsam hydrolysiert wird, sich jedoch mit in Wasser gelösten Aminoazo- oder Aminoanthrachinon-Farbstoffen sowie mit Aminogruppen enthaltenden Phthalocyanin-Farbstoffen oder Farbstoffvorprodukten bei 40 bis 70 °C glatt unter Acylierung der Aminogruppe durch die Chlorcarbonyl-Gruppe umsetzt.

Wir suchten dann sowohl in der 2,3-Dichlorchinoxalin-Reihe als auch bei anderen kondensierten, bicyclischen Systemen, wie dem 1,4-Dichlorphthalazin, 2,4-Dichlorchinazolin, 2-Chlorbenzoxazol, 2-Chlorbenzthiazol und dem 2-Chlorbenzimidazol, nach weiteren brauchbaren Reaktivkomponenten.

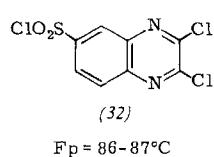
α) Chinoxalin-Derivate

Unter den Chlorchinoxalin-Derivaten (32) bis (37) ergab das 2(3)-Monochlorchinoxalin-6-carbonsäurechlorid (34) die besten Reaktivfarbstoffe; das 2,3-Dichlorchinoxalin-6-sulfochlorid (32) ist zum Aufbau von Reaktivfarbstoffen für die Färberei nicht ganz so gut geeignet wie die Carbonsäurechloride (30) und (34), da die Substantivität von Azofarbstoffen mit einer Sulfonamidgruppe im Molekül geringer ist als diejenige von Azofarbstoffen mit Carbonamidgruppen.

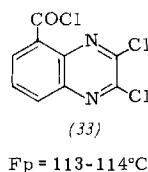
Die Verknüpfung des 2,3-Dichlorchinoxalins mit dem Farbstoff über eine Carbonsäureamid- oder Sulfonamid-Gruppe hat einen aktivierenden Einfluß auf die Chloratome im Chinoxalin-Rest. Modellversuche zeigten, daß dieser Einfluß von Substituenten in 6-Stellung sehr ausgeprägt ist und daß die aktivierende Wirkung mit zunehmend elektronenziehendem Charakter des Substituenten (d. h. zunehmend positivem Wert seiner Substituentenkonstante σ nach Hammett) zunimmt. Weniger stark, aber deutlich vorhanden und dem Gang der Hammett-Konstante eigenartigerweise entgegengesetzt ist der Einfluß von Substituenten im Anilinrest von 2,3-Dichlorchinoxalin-6-carbonsäure-aniliden (38), die

[30] K. Sasse, R. Wegler, G. Unterstenhöfer u. F. Grewe, Angew. Chem. 72, 973 (1960).

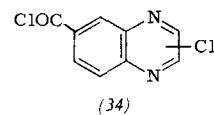
[31] Franz. Pat. 1193734 (11. Jan. 1957), Geigy.



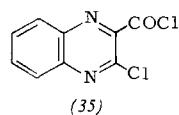
Fp = 86-87°C



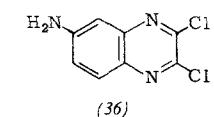
Fp = 113-114°C



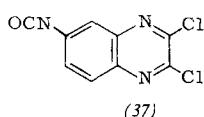
Fp = 113-115°C
Kp = 138-139°C / 0,28 Torr



Fp = 122-123°C



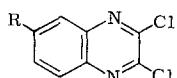
H2N-



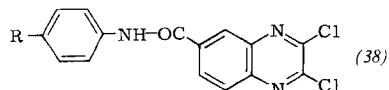
OCN-

als Modelle für Farbstoffe auf der Basis von 2,3-Dichlorchinoxalin-6-carbonsäure betrachtet werden können. Von den Dichlortriazin-Farbstoffen weiß man, daß sich Farbstoffe mit der gleichen Reaktivgruppe in ihrer Reaktionsfähigkeit oft um den Faktor 10 und mehr unterscheiden (Tabelle 3) [32, 33].

Tabelle 3. Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten für die pseudomonomolekulare Hydrolyse des jeweils ersten Chloratoms bei 22°C und pH = 13 in wäßrigem Dioxan. 10⁻³ Mol heterocyclische Chlorverbindung und 2·10⁻² Mol Natriumhydroxyd in 100 ml Dioxan/Wasser (60:40). Titration des freigesetzten Chlorid-Ions nach Volhard.



R	k·10 ³ [min ⁻¹]	R	k·10 ³ [min ⁻¹]
CH ₃ O-	11,4	C ₆ H ₅ NH-OC-	390
C ₆ H ₅ CO-HN-	15,2	Cl-	2600
H-	52	O ₂ N-	>300 000
CH ₃ -	285		



R	k·10 ³ [min ⁻¹]	R	k·10 ³ [min ⁻¹]
O ₂ N-	172	H-	390
Cl-	250	CH ₃ O-	460
CH ₃ -	345		

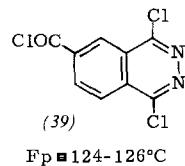
β) Phthalazin- und Chinazolin-Derivate

Auch das gegenüber dem 2,3-Dichlorchinoxalin ($k_{OH^-} = 0,052 \text{ min}^{-1}$) reaktionstragere 1,4-Dichlorphthalazin ($k_{OH^-} = 0,012 \text{ min}^{-1}$) wird durch die Einführung einer Chlorcarbonyl-Gruppe in 6-Stellung zu einer brauchbaren Reaktivkomponente (39) [34]. Dagegen werden in dem schon an sich sehr reaktionsfähigen 2,4-Dichlorchinazolin ($k_{OH^-} > 1 \text{ min}^{-1}$) die Chloratome durch eine Chlorcarbonyl- oder eine Carbonsäureamid-Gruppe in 7-Stellung (40) so aktiviert, daß die selektive Acylierung eines Aminogruppen enthaltenden Farb-

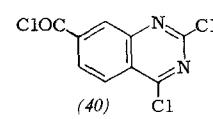
[32] H. H. Sumner u. T. Vickerstaff, Melliand Textilber. 42, 1161 (1961).

[33] C. Preston u. A. S. Fern, Chimia 15, 177 (1961).

stoffmoleküls mit der Chlorcarbonyl-Gruppe kaum mehr möglich ist und die gebildeten Reaktivfarbstoffe rasch hydrolysieren.



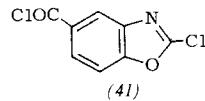
Fp = 124-126°C



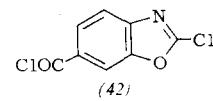
Fp = 65-68°C
Kp = 150-153°C / 0,13 Torr

γ) Benzoxazol- und Benzthiazol-Derivate

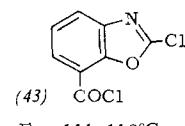
Auch aus den 2-Chlorbenzoxazol- und 2-Chlorbenzthiazol-Derivaten (41) bis (44) erhielten wir gut brauchbare Reaktivfarbstoffe [34]. Die 2-Chlorbenzoxazol-Farbstoffe sind sehr reaktionsfähig, die mit ihnen hergestellten Färbungen jedoch nicht so kochbeständig wie die mit 2,3-Dichlorchinoxalin-Farbstoffen.



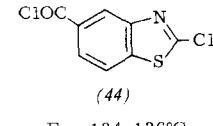
Fp = 78-79°C



Fp = 109-110°C



Fp = 111-112°C



Fp = 134-136°C

b) Synthese der 2,3-Dichlorchinoxalin-Farbstoffe

Viele der in Reaktivfarbstoffen üblichen Azo-, Anthraquinon- und Phthalocyanin-Farbstoffe mit einer primären oder sekundären Aminogruppe im Molekül sowie ihre aminogruppen-haltigen Vorprodukte können mit 2,3-Dichlorchinoxalin-6-carbonsäurechlorid acyliert werden. Beispielsweise erhält man den roten Reaktivfarbstoff (45) durch Einwirkung von fein gepulvertem



2,3-Dichlorchinoxalin-6-carbonsäurechlorid auf die wäßrige Lösung einer äquimolaren Menge des Dinatriumsalzes der 1-Amino-8-hydroxynaphthalin-3,6-disulfonsäure bei 40°C und pH = 4 bis 6 und Kuppeln des Acylierungsproduktes mit diazotierter 1-Aminobenzol-2-sulfonsäure bei pH = 7 bis 8.

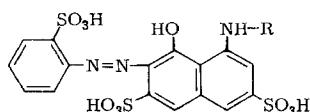
Da der relativ große 2,3-Dichlorchinoxalin-Rest die Wasserlöslichkeit der Farbstoffe merklich erniedrigt, müssen in manchen Fällen mehr wasserlöslichmachende Gruppen vorhanden sein als in entsprechenden Dichlortriazin-Farbstoffen.

Monoazofarbstoffe, wie man sie durch Kuppeln diaziertener Anilinsulfosäuren mit 1-Phenylpyrazolonen erhält, sind die Grundlage brillanter, grünstichiger Gelbtöne; Kupplungsprodukte diazotierter Anilinsulfosäuren mit Hydroxynaphthalin-sulfonsäuren und besonders mit Aminohydroxynaphthalin-sulfonsäuren,

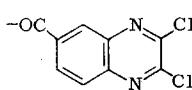
z. B. (45), ergeben klare Orange- und Rottöne. Aminogruppen enthaltende Derivate der 1-Amino-4-phenylamino-anthrachinon-2-sulfonsäure sind die Basis brillanter Blautöne. Farbstoffe mit einer Türkisnuance enthalten Kupfer- oder Nickelphthalocyanin-sulfonsäuren als farbgebende Komponenten. Kupfer-, Chrom- und Kobaltkomplexe von Mono- und Disazofarbstoffen liefern Violett-, Marineblau-, Braun-, Grau- und Schwarztöne. Das Sortiment der 2.3-Dichlorchinoxalin-Farbstoffe ist unter der Bezeichnung LevafixE-Farbstoffe im Handel [34].

c) Coloristische Eigenschaften der 2.3-Dichlorchinoxalin-Farbstoffe

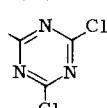
Ein idealer Reaktivfarbstoff sollte mit Cellulose möglichst rasch und vollständig reagieren und daneben im wäßrig-alkalischen Milieu möglichst hydrolysenbeständig sein. Die 2.3-Dichlorchinoxalin-Farbstoffe erfüllen diese nur schwer miteinander vereinbaren Forderungen überraschend gut. Das färberische Verhalten der neuen Reaktivfarbstoffe sei am Beispiel des Farbstoffs (45) gezeigt. Zum Vergleich haben wir den Dichlortriazin-Farbstoff (46) und den Monochlortriazin-Farbstoff (47) gewählt.



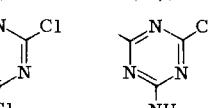
(45), R =



(46), R =



(47), R =



Die optimale Temperatur für das Färben aus langer Flotte, die ein Maß für die Reaktionsfähigkeit der Reaktivgruppen ist, beträgt für (46) 25 °C, für (45) 40 °C und für (47) 80 °C. Die 2.3-Dichlorchinoxalin-Farbstoffe kommen somit den sehr reaktionsfähigen Dichlortriazin-Farbstoffen am nächsten. Das zeigt sich auch bei ihrem Verhalten im Kaltverweilverfahren [35]:

Abbildung 2 gibt als Funktion der Zeit den Anteil vom Farbstoff wieder, der bei Raumtemperatur mit dem Cellulosegewebe reagierte hat. Mercerisierte Baumwollpopeline wurde mit einer Lösung von je 10⁻² Mol/l Reinfarbstoff und den angegebenen säurebindenden Mitteln und Zusätzen getränkt, zwischen Gummiwalzen von überschüssiger Feuchtigkeit abgepreßt, aufgerollt und verschiedene Zeiten bei Raumtemperatur sich selbst überlassen, wobei der Farbstoff mit der Cellulose reagierte. Anschließend wurde der nichtfixierte Farbstoffanteil ausgewaschen und colorimetrisch bestimmt.

Die Reaktionsgeschwindigkeit ist beim Dichlortriazin-Farbstoff (46) am größten: er hat seine maximale Fixierungsquote von 87 % schon nach 15 bis 20 Minuten erreicht, der 2.3-Dichlorchinoxalin-Farbstoff (45) erst nach 6 bis 8 Stunden (88 %). Der Monochlortriazin-Farbstoff (47) hat dagegen auch nach 24 Stunden noch

[34] E. Siegel u. K. Sasse, Belg. Pat. 613586 (7. Febr. 1961), 614375 (24. Febr. 1961), 614896 (9. März 1961), Bayer.

[35] Messungen von W. Beckmann u. K. Greiner.

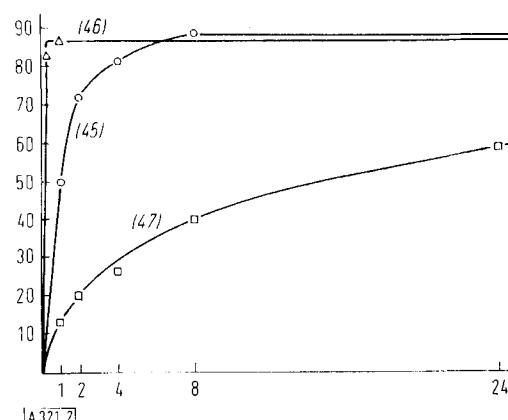


Abb. 2. Von mercerisierter Baumwollpopeline fixierter Farbstoff als Funktion der Zeit. Die Zahlen an den Kurven bezeichnen die Farbstoffe. Bei (45) und (46) wurden je 20 g/l Soda und je 100 g/l Harnstoff und bei (47) 30 ml/l 32-proz. Natronlauge sowie 10 g/l Natriumsulfat zugesetzt.
Ordinate: Fixierter Farbstoff [% der Gesamtmenge]
Abszisse: Zeit [Stunden]

nicht ausreagiert, und seine maximale Fixierungsquote liegt wesentlich unter den Werten von (45) und (46).

Obgleich der 2.3-Dichlorchinoxalin-Farbstoff (45) mit der Cellulose rasch und in sehr hoher Ausbeute reagiert, ist seine Hydrolysengeschwindigkeit in der alkalischen Farbstofflösung („Klotzflotte“) wesentlich geringer als beim Monochlortriazin-Farbstoff (Abb. 3) [35]. Diese Hydrolysenbeständigkeit in der alkalischen Klotzflotte ist beim Kaltverweilverfahren wichtig, da die Farbstärke während des Foulardierens nicht merklich abfallen darf.

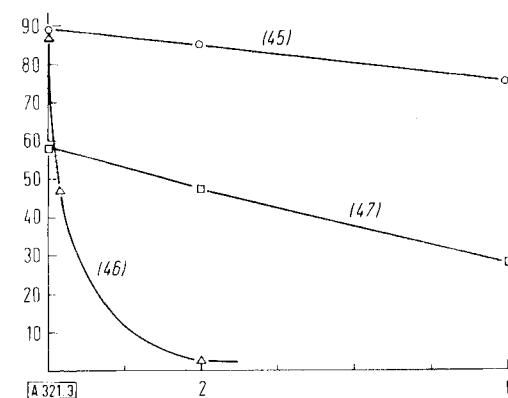


Abb. 3. Hydrolysebeständigkeit der Farbstoffe (45) bis (47) in wäßrig-alkalischer Lösung. Einzelheiten siehe Text.
Ordinate: Fixierter Farbstoff [% der Gesamtmenge]
Abszisse: Aufbewahrungszeit der alkalischen Farbstofflösung vor dem Färben [Stunden]

Die für das Kaltverweilverfahren verwendeten Farbstofflösungen wurden nach der Alkalizugabe 0, 2 oder 6 Stunden bei Raumtemperatur stehen gelassen, dann auf mercerisierte Baumwollpopeline aufgeklotzt und diese 24 Stunden gelagert. Für den Farbstoff (46) wurde außerdem 10 Minuten nach Alkalizugabe ein Zwischenwert gemessen. Die bei sofortigem Aufklotzen erhaltenen Fixierungsquoten entsprechen den maximalen Ausbeuten in Abbildung 2. Je größer die Neigung der Kurven in Abbildung 3 ist, desto rascher wird der Farbstoff hydrolysiert.

Hohe Reaktionsfähigkeit mit der Cellulose bei möglichst großer Hydrolysenbeständigkeit ist nicht nur in der Färberei erwünscht, sondern auch im Textildruck,

für den man neuerdings Reaktivfarbstoffe verlangt, die bei guter Beständigkeit der alkalischen Druckpasten schon in sehr kurzen Dämpfzeiten von 30 Sekunden bis 1 Minute fixieren. Die sehr reaktionsfähigen Dichlortriazin-Farbstoffe erfüllen zwar die zweite Forderung, sind jedoch in der soda-alkalischen Druckpaste nicht ausreichend beständig [32]. 2,3-Dichlorchinoxalin-Farbstoffe sind zur Zeit die einzigen, die schon nach 30 Sekunden Dämpfzeit ausreagiert haben und in soda-alkalischen Druckpasten Haltbarkeiten von über drei Wochen aufweisen.

2,3-Dichlorchinoxalin-Farbstoffe erreichen in ihren Naßechtheiten zwar nicht ganz die zum Teil „Indanthren“®-echten Reaktivfarbstoffe auf Basis nachbargruppen-aktivierter Äthylhydrogensulfate (siehe oben); sie sind aber in ihrem Echtheitsniveau den Dichlortriazin-Farbstoffen vergleichbar.

d) Betrachtungen zum Färbemechanismus

Aufschluß über die Reaktionsfähigkeit des 2,3-Dichlorchinoxalin-Farbstoffs (45) und des Dichlortriazin-Farbstoffs (46) mit Wasser und mit Sorbit (als Cellulose-Modell [33]) gaben Messungen von Hildebrand [36]. Er ermittelte die pseudomonomolekularen Reaktionskonstanten durch papierchromatographische Trennung der nach verschiedenen Zeiten aufgearbeiteten Reaktionsgemische, Elution und colorimetrische Bestimmung der Produkte. Wie Tabelle 4 zeigt, ist das Verhältnis $k_{\text{Sorbit}}/k_{\text{H}_2\text{O}}$ für den 2,3-Dichlorchinoxalin-Farbstoff (45) ungünstiger als für den Dichlortriazin-Farb-

Tabelle 4. Pseudomonomolekulare Reaktionskonstanten für die Umsetzung der Farbstoffe (45) und (46) mit Wasser und mit Sorbit (50 g Sorbit/l Wasser) bei pH = 10 und 25 °C.

Farbstoff	k_{Sorbit} [min ⁻¹ ·Mol ⁻¹]	$k_{\text{H}_2\text{O}}$ [min ⁻¹]	$\frac{k_{\text{Sorbit}}}{k_{\text{H}_2\text{O}}}$
(45)	0,42	$1,8 \cdot 10^{-4}$	2340
(46)	12,4	$33,0 \cdot 10^{-4}$	3760

[36] W. Beckmann, D. Hildebrand u. H. Pesenecker, Melliand Textilber. 43, 1304 (1962).

stoff (46). Daß (45) dennoch eine ebenso hohe Fixierungsquote wie (46) erreicht (Abb. 2), hängt damit zusammen, daß bei der heterogenen Reaktion mit Cellulose die Diffusionsgeschwindigkeit zu berücksichtigen ist: der Dichlortriazin-Farbstoff wird innerhalb der zur Diffusion in der Faser notwendigen Zeit bereits teilweise hydrolysiert (Halbwertszeit der Diffusion: 12 min; Halbwertszeiten der Hydrolyse: für (46) 30 min, für (45) 550 min). Außerdem hat der 2,3-Dichlorchinoxalin-Farbstoff eine größere Substantivität als der Dichlortriazin-Farbstoff, was auf die größere räumliche Ausdehnung und Substantivität des Dichlorchinoxalin-Systems zurückzuführen ist [37].

Die Elementaranalyse von Baumwollgewebe, das mit dem 2,3-Dichlorchinoxalinrot (45) nach verschiedenen Verfahren gefärbt worden war, zeigte, daß beim Kaltverweilverfahren (25 °C) und beim Färben aus langer Flotte (40 °C) nur eines der beiden Chloratome mit der Cellulose reagiert. Unter energischeren Fixierbedingungen, z.B. Dämpfen bei 103 °C oder trockenes Erhitzen auf 140 °C („Thermofixieren“), tritt auch das zweite Chloratom mit Cellulose oder mit Wasser in Reaktion, so daß danach nur noch ca. 15 % des dem zweiten Chloratom entsprechenden Chlorgehaltes nachweisbar sind.

Die angeführten Untersuchungen und die den Levafix-Farbstoffen zugrundeliegenden präparativen Arbeiten wurden im ZW-Laboratorium der Farbenfabriken Bayer unter der Leitung von Herrn Dr. D. Delfs ausgeführt. An der Aufstellung des Levafix-E-Sortiments waren die Herren Dr. R. Pütter, Dr. J. Singer, Dr. W. Wolf, Dr. H. Jäger und Dr. K. Gerlach vom Wissenschaftlichen Hauptlaboratorium der Farbenfabriken Bayer sowie die Herren Dr. K. Greiner, Dr. H. Gutjahr und Dr. M. Söll von der Anwendungstechnischen Abteilung der Farbenfabriken Bayer maßgeblich beteiligt. Herrn Professor Otto Bayer danken wir für die starke Förderung, die er diesen Arbeiten angediehen ließ.

Eingegangen am 29. Juli 1963 [A 321]

Auf Wunsch der Autoren erst jetzt veröffentlicht

[37] Messungen von W. Beckmann.

ZUSCHRIFTEN

Tetrachlor-diazo-cyclopentadien aus Hexachlor-cyclopentadien

Von Dr. H. Disselnkötter

Wissenschaftliches Hauptlaboratorium
der Farbenfabriken Bayer AG., Leverkusen

Herrn Professor H. Meerwein zum 85. Geburtstag gewidmet

Wir fanden, daß Hexachlor-cyclopentadien mit Hydrazinhydrat oder mit substituierten Hydrazinen in niederen Alkoholen die intensiv roten Hydrazone (1a) bis (1c) des Tetrachlor-cyclopentadienons liefert [1]. Zur Darstellung von (1a) wurden in eine siedende Lösung von 545 g (2 Mol) Hexachlor-cyclopentadien in 1,5 l Methanol innerhalb 30 min 300 g (6 Mol) Hydrazinhydrat eingetropft. Nach 30 min

Sieden wurde der Ansatz auf 40 °C abgekühlt und in 15 l Wasser gegossen. Die Kristalle wurden abgesaugt, abgepreßt und mit Petroläther gewaschen. Trocknen im Vakuum lieferte 340 g Rohprodukt, das aus Benzol umkristallisiert 210 g (1a) (45 % Ausbeute) ergab. (1b) und (1c) wurden erhalten, indem man in eine kalte Lösung von Hexachlor-cyclopentadien in Äthanol die dreifach-molare Menge des entsprechenden Hydrazins eintropfte, einige Stunden rührte und wie bei (1a) beschrieben aufarbeitete. Bisher waren nur arylsubstituierte Hydrazone wie (1c) (durch Kupplung von Diazoiumsalzen mit Tetrachlor-cyclopentadien) erhältlich [2].

(1a) ist in Salzsäure nicht löslich und bildet weder mit überschüssigem Hexachlor-cyclopentadien noch mit Carbonyl-Verbindungen Azine. In Essigester/Methanol (2 + 1 Vol.) wird (1a) durch wäßrige Hypochloritlösung in heterogener Mischung glatt zu Tetrachlor-diazo-cyclopentadien (1d) oxydiert [$X = N_2$, hellgelbe Nadeln vom Fp = 103 °C (Zers.)]