

# Über neue Baumwollfarbstoffe

VON DR. H. R. HENSEL UND DR. G. LÜTZEL

FARBENFORSCHUNGSLABORATORIUM DER BADISCHEN ANILIN- & SODA-FABRIK AG.,  
LUDWIGSHAFEN AM RHEIN

Veröffentlicht zum 100-jährigen Bestehen der Badischen Anilin- & Soda-fabrik AG., am 6. April 1965

In diesem Beitrag werden neue Baumwollfarbstoffe nach zwei Gesichtspunkten behandelt: Im ersten Abschnitt berichten wir über die Synthese eines neuen Typs von Reaktivfarbstoffen aus Grundstoffen der Reppeschen Acetylen-Chemie. Im zweiten Teil wird ein Färbeverfahren beschrieben, das nicht von Reaktivfarbstoffen ausgeht. Die homöopolare Bindung zwischen Farbstoff und Baumwolle kommt vielmehr dadurch zustande, daß man Farbstoff und Substrat über Brückenglieder verknüpft. — Diese beiden Arbeitsprogramme führten zu den Sortimenten der ® Primazin-P- und ® Basazol-Farbstoffe, die neue coloristische Anwendungsmöglichkeiten bieten.

In seiner Rückschau auf die Hundertjahrfeier zur Entdeckung des ersten synthetischen Farbstoffs bezeichnete Zollinger [1] die Reaktivfarbstoffe als die „technisch wichtigste Entdeckung der letzten zwei Jahrzehnte auf dem Gebiete der Farbenchemie“. Nachdem man Baumwolle seit Jahrzehnten mit Küpen- und Direktfarbstoffen gefärbt hatte, bot sich jetzt durch die Reaktivfarbstoffe eine Möglichkeit, verhältnismäßig einfach gebaute, brillante Farbstoffe anzuwenden. Von dieser Entwicklung angeregt, wandte sich auch die Mode lebhafteren Nuancen zu. Die Aufgaben, die in diesem Zusammenhang von den Farbstoffproduzenten gelöst wurden, spiegelten sich in der großen Zahl der inzwischen geschaffenen Reaktivfarbstoff-Sortimente wider.

## I. Reaktivfarbstoffe mit Dichlorpyridazon-Resten [\*]

Die bis heute auf dem Markt erschienenen Reaktivfarbstoffe kann man auf wenige Typen zurückführen: Sie enthalten entweder aktivierte Vinyl- [(a) und (b)] oder Alkylhydrogensulfat-Gruppen (c), oder es handelt sich um Imidchloride mit der charakteristischen Gruppierung (d), mit einem am Imid-Kohlenstoff stehenden Halogenatom. Als Glied von Heteroringen ist besonders dieses Bauelement sehr variiert worden. Den zuerst entwickelten Reaktivfarbstoffen der s-Triazinreihe folgten solche auf der Basis chlorierter Pyrimidine, Chinoxaline [2] und Phthalazine. Bei den ® Remazol-Farbstoffen [3] handelt es sich um Vinylsulfone (a) oder um Verbindungen, die bei der alkalischen Fixierung auf der Faser in solche Gruppen übergehen. Analogen Bau besitzen auch die Farbstoffe mit Acrylamidgruppen (b).

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

[\*] Bearbeitet von H. R. Hensel.

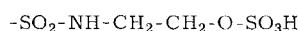
[2] K. G. Kleb, E. Siegel u. K. Sasse, Angew. Chem. 76, 423 (1964); Angew. Chem. internat. Edit. 3, 408 (1964).

[3] J. Heyna, Angew. Chem. 74, 966 (1962); Angew. Chem. internat. Edit. 2, 20 (1964).

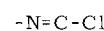


(a)

(b)



(c)

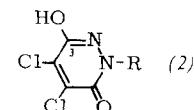
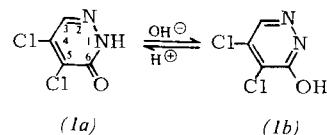


(d)

Die im folgenden beschriebenen Reaktivfarbstoffe sind 1-substituierte Derivate des 4,5-Dichlor-6-pyridazons. Auch hier ist die negative Austrittsgruppe wieder ein Halogenatom und die reaktive Gruppe Bestandteil eines Heterocyclus; es handelt sich jedoch nicht um Imidchloride.

### 1. Das 4,5-Dichlor-6-pyridazon-System

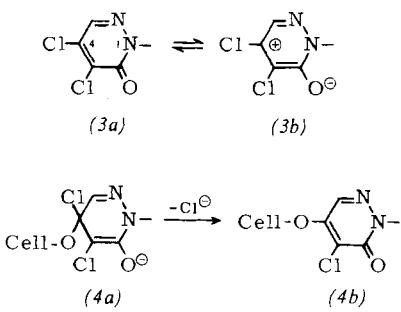
Die Beweglichkeit eines oder mehrerer Halogenatome im Pyridazonring hängt von besonderen Umständen ab. Aus Hydrazin und Mucochlorsäure (Dichlormaleinaldehyd-säure) hergestelltes 4,5-Dichlor-6-pyridazon wird nach Erwärmung in starker Natronlauge beim Ansäuern unversehrt mit beiden Chloratomen zurückgewonnen.



Solange das 1-ständige H-Atom unsubstituiert ist, liegt das Gleichgewicht zwischen der „Lactamform“ (1a) und der „Lactimform“ (1b) in NaOH-alkalischer Lösung zugunsten der aromatischen „Lactimform“. Auch in den 3-Hydroxy-4,5-dichlor-pyridazonen (2), dargestellt aus Dichlormaleinsäure und Hydrazinderivaten, haben die beiden Halogenatome keineswegs die für Reaktivkomponenten nötige Beweglichkeit.

Die spezielle Gruppierung (3a) der in 1-Stellung substituierten 4,5-Dichlor-6-pyridazone bedingt eine ausreichende Aktivierung des 4-ständigen Chloratoms. Daß es das 4-ständige Halogenatom ist, das sich besonders leicht gegen nucleophile Agentien austauschen läßt, hat erstmals Sonn [4] am bereits von Bistrzycki und Simonis [5] beschriebenen 1-Phenyl-4,5-dibrom-6-pyridazon erkannt. Später haben schweizerische Autoren [6] den Austausch mit sekundären Aminen untersucht, und schließlich gelang Dury [7] in einer umfassenden Arbeit über die Chemie der Pyridazone die Synthese vieler 4,5-disubstituierter Derivate.

Für die Entwicklung von Reaktivfarbstoffen bot sich die Möglichkeit zur Verknüpfung mit der Cellulosefaser an. Durch die Substitution in 1-Stellung von (*3a*) ist die



Enolisierung der Carbonylgruppe nicht mehr möglich. Ihre Polarisierung in (3b) bewirkt eine Elektronenverarmung des C-4-Atoms und schafft damit die Voraussetzung für eine nucleophile Reaktion. Mit dem Cellulose-Anion Cell-O bildet sich der Übergangszustand (4a) mit tetraedrischem C-4-Atom, der sich unter Abgabe des 4-ständigen Chloratoms und Rückbildung der Carbonylgruppe zu (4b) stabilisiert. Das Sauerstoffatom spielt also die Rolle des Elektronenacceptors. Betrachtet man das System als vinyloges Carbonsäurechlorid, so wird verständlich, weshalb nur das  $\beta$ -ständige Chloratom in 4-Stellung und nicht das  $\alpha$ -ständige in 5-Stellung aktiviert wird.

## 2. Synthese der Farbstoff-Vorprodukte

Versuche, das aus dem „Lactim“ (*1b*) erhältliche 3,4,5-Trichlorpyridazin wie substituierte s-Triazine einzusetzen, sind bereits von *Druey* [8] unternommen worden. Indessen ist „der stufenweise Austausch nicht so sauber möglich wie bei dem technisch so wichtigen Cyanurchlorid. Die Hoffnungen, welche wir in diese Produkte anfänglich gesetzt hatten, wurden deshalb zum Teil enttäuscht“.

Abweichend vom Prinzip des selektiven Halogen austausches wählten wir die Verknüpfung über das 1-ständige N-Atom. Die Synthese der 4,5-Dichlor-6-pyridazone aus Mucochlorsäure und Hydrazinderivaten ist

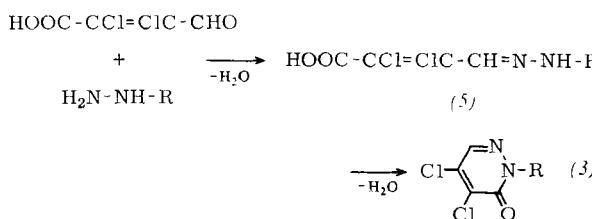
einfach und technisch gut durchführbar. Der Pyridazonring schließt sich oft schon beim Erwärmen einer wäßrigen Lösung der Komponenten [9].

Mucochlorsäure selbst ist nach neueren, von *Dury* und *Reicheneder* entwickelten Verfahren durch chlorierende Oxydation von 2-Butin-1,4-diol, einem Folgeprodukt des Acetylen, technisch gut zugänglich [10,11]. Es kam also zunächst darauf an, unsymmetrisch substituierte Hydrazinderivate herzustellen und deren Ringschluß zu den entsprechenden Pyridazonen zu untersuchen.

### a) Der Hydrazon-Pyridazon-Ringschluß

Während sich aliphatische Hydrazinderivate mit Mucohalogensäuren meist glatt cyclisieren lassen, zeigte es sich, daß die Neigung zum Ringschluß bei aromatischen Hydrazinderivaten stark von den Substituenten im Arylrest abhängt (vgl. Tabelle 1). Phenylhydrazin und Muco-

Tabelle 1. Umsetzung von Arylhydrazinen mit Mucochlorsäure



Methode A: in 10-proz. Salzsäure, 30 min, 90 °C.

B: in Eisessig/Acetanhydrid (5:1), 2 Std., 90–100 °C.

C: in  $H_2SO_4$  (96 %), 2 Std., 80 °C

D: durch Nitrierung in  $H_2SO_4$  mit  $HNO_3$  (65 %), 20 bis 40 °C.

E: aus der entspre

R	Methode	Ausb. [%]	Produkt	Fp [°C]
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	A, B, C	92	(3)	164
4-CH <sub>3</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	A, B, C	90	(3)	146-147
4-CO <sub>2</sub> H-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	A, B, C	85 75	(5) (3)	304[*]
4-SO <sub>3</sub> H-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	A, C	88	(3)	>340
2,6-(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>3</sub>	B, C	75	(3)	131
2-SO <sub>3</sub> H-5-NH <sub>2</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>3</sub>	C	80	(3)	>340
4-NO <sub>2</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	A, B C, D	90 95	(5) (3)	210 231-232
2-CH <sub>3</sub> O-4-NO <sub>2</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>3</sub>	A, B	85	(5)	187
2-NO <sub>2</sub> -4-CH <sub>3</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>3</sub>	A, B	90	(5)	195 (Zers.)
2-NH <sub>2</sub> -4-CH <sub>3</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>3</sub>	E	85	(3)	166
2,4-(NO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>3</sub>	B	95	(5)	206
3-NO <sub>2</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	A B, C	92 85	(5) (3)	206 216
4-NH <sub>2</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	E	78	(3)	153
3-NH <sub>2</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	E	82	(3)	145

[\*] Das Hydrazon (5) geht beim Schmelzen unter Entfärbung in das Pyridazon (3) über.

[9] H. R. Hensel u. H. Baumann, US.-Pat. 3045014 (20. Juni 1960), BASF; Chem. Zbl. 1964, 32—2063.

[10] F. Reicheneder u. K. Dury, DBP. 1119850 (24. April 1959), BASF; Chem. Zbl. 1962, 15765; DBP. 1125421 (28. Mai 1960), BASF; Chem. Zbl. 1963, 10643.

[11] K. Dury, Angew. Chem. 72, 864 (1960).

[4] A. Sonn, Liebigs Ann. Chem. 518, 290 (1935).

[5] A. Bistrzycki u. H. Simonis, Ber. dtsch. chem. Ges. 32, 535 (1899).

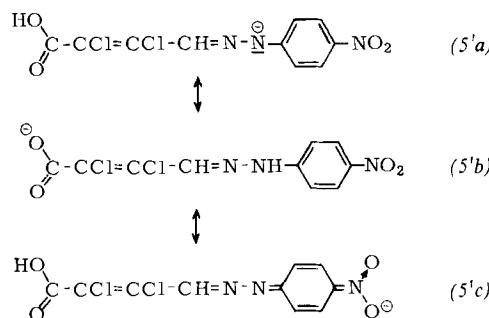
[6] K. Meier, B. H. Ringier u. J. Druey, Helv. chim. Acta 37, 523 (1954).

[7] K. Dury, *Angew. Chem.* 77, 282 (1965).

[8] J. Druey, Angew. Chem. 70, 5 (1958).

chlorsäure vereinigen sich schon in wäßriger Lösung bei 50 bis 60 °C zu 1-Phenyl-4,5-dichlor-6-pyridazon. Dabei wird die an der tiefgelben Farbe erkennbare Hydrazonstufe rasch durchlaufen. Mit p-Nitrophenylhydrazin oder 2,4-Dinitrophenylhydrazin entstehen dagegen, selbst in Eisessig unter Zusatz von Acetanhydrid, zunächst nur die offenkettigen Hydrone (5) [12]. Um den Ringschluß zu erzielen, muß man in konzentrierter Schwefelsäure auf 50 bis 60 °C erwärmen. Das in reiner Form farblose 1-(p-Nitrophenyl)-4,5-dichlor-6-pyridazon erhält man auch aus dem 1-Phenyl-4,5-dichlor-6-pyridazon durch Nitrieren.

Das offenkettige p-Nitrophenylhydrazon (5'), (5) mit R = p-NO<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, läßt sich an der freien Carboxylgruppe verestern. Charakteristisch für (5') ist die tief rotviolette Farbe bei der Reaktion mit wäßrigen Alkalien. Fargebend ist das mesomerie-stabilisierte Anion, von dem drei Grenzformen,



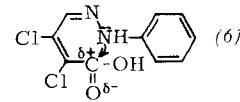
(5'a) bis (5'c), formuliert seien. Eine starke Farbvertiefung ist auch dann schon zu beobachten, wenn man über die gelbe Lösung des Nitrophenylhydrazons (5') in Dimethylformamid ätherische Diazomethandämpfe leitet. Die (nicht bewegte) Lösung färbt sich an der Oberfläche tief violett. Es ist die Farbe des Anions (5'a) ↔ (5'c). Sie verschwindet beim Umschütteln, oder wenn man die Diazomethanolösung zulaufen läßt. Dann erst entwickelt sich Stickstoff; beim Aufarbeiten der gelben Lösung erhält man den Methylester. Die Farbreaktion demonstriert eindrucksvoll die hohe Protonenaffinität des Diazomethans und die gesteigerte Beweglichkeit des Protons in (5'). Zugleich bestätigt sie den von E. Müller [12a] vorgeschlagenen Mechanismus der Diazomethan-Methylierung, wonach im Primärschritt das Proton unter Bildung eines Methyldiazonium-Kations gebunden wird.

Das aus vic.Xyridin gewonnene 2,6-Dimethylphenylhydrazin geht schon nach kurzem Erwärmen mit Mucochlorssäure in Eisessig in das blaßgelbe 1-(2',6'-Dimethylphenyl)-4,5-dichlor-6-pyridazon über. Auch eine Sulfogruppe in ortho-Stellung zum Hydrazin-Rest verhindert den Ringschluß zum Pyridazon nicht. Das beweist, daß sterische Faktoren auf die Ringschlußreaktion keinen entscheidenden Einfluß haben. Kalottenmodelle des 1-(p-Tolyl)-4,5-dichlor-6-pyridazons und seines 2'-Nitro-Derivats lassen erkennen, daß ein ortho-substituierter Arylrest einen Pyridazon-Ringschluß durchaus zuläßt. Eine coplanare Anordnung der beiden Ringe ist nicht erforderlich. Vielmehr ist anzunehmen, daß sie je nach der Substitution im Arylrest um einen gewissen Winkel gegeneinander verdreht sind, so wie dies auch

[12] Bei dem von A. N. Kosst, A. A. Schumakowa, Je. I. Koslowa und I. I. Grandberg in Nachr. Moskauer Univ. Ser. Math., Mechan., Astronom., Physik, Chem. 14, 205 (1959) [Chem. Zbl. 1961, 13 597] beschriebenen 2,4-Dinitrophenyl-Derivat vom Fp = 221 °C handelt es sich nach unseren Analysenergebnissen um das offenkettige Hydrazon.

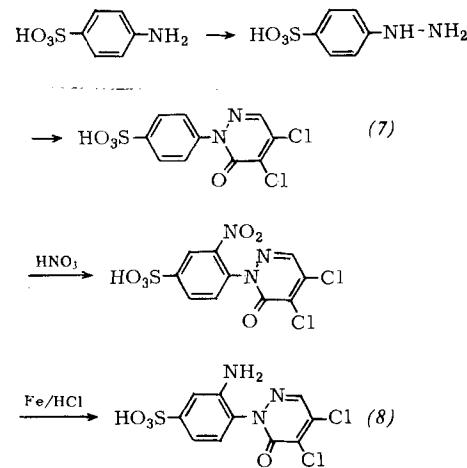
[12a] E. Müller: Neuere Anschauungen der organischen Chemie. 2. Aufl., Springer, Berlin-Göttingen-Heidelberg 1957, S. 444.

aus der Pyrazolonreihe bekannt ist [13]. Für den Ringschluß bestimmend sind also vorwiegend Substituenteneffekte, welche die Elektronendichte am N-1-Atom erhöhen oder verringern und dessen Angriff auf das positivierte Carboxyl-C-6-Kohlenstoffatom beeinflussen [vgl. Formel (6)].



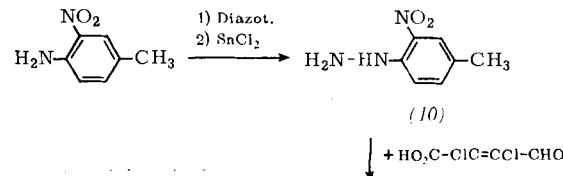
### b) 1-Aryl-4,5-dichlor-6-pyridazone in Diazo- und Kupplungskomponenten

Aminogruppen tragende 1-Phenyl-pyridazone erhält man über die entsprechenden Nitro- oder Acetamino-Verbindungen in bekannter Weise. In einer speziellen Darstellungsmethode geht man von der Sulfanilsäure aus, die man durch Diazotieren und Reduktion mit Natriumsulfit in das 4-Sulfophenylhydrazin überführt und ohne Isolieren mit Mucochlorssäure umsetzt. Auf diese Weise erhält man das Zwischenprodukt (7) in einem

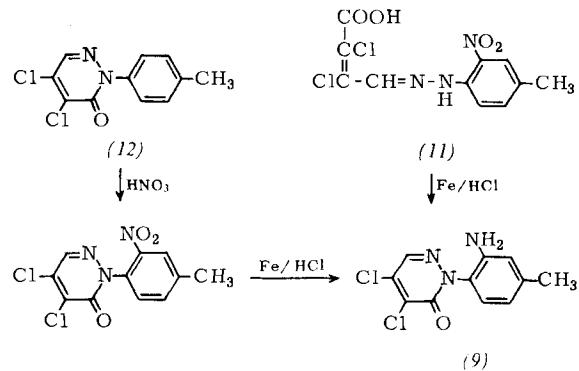


Zuge in saurer wäßriger Lösung mit 88-proz. Ausbeute. Durch Nitrierung und Reduktion nach Béchamp entsteht das Amin (8).

(a):



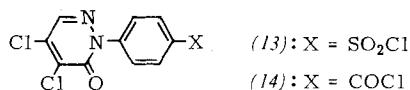
(b):



[13] H. Hopff, Chimia 15, 193 (1961).

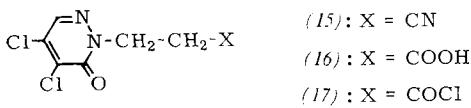
An einem Beispiel konnten wir nachweisen, daß der 4,5-Dichlor-6-pyridazon-Rest für die Substitution im 1-Phenyl-Rest wie ein Substituent 1. Ordnung wirkt, also in o- und p-Stellung dirigiert. Das 1-(2'-Amino-4'-tolyl)-4,5-dichlor-6-pyridazon (9) erhält man nämlich auf zwei Wegen: (a) 3-Nitro-p-toluidin wird über das Hydrazin-Derivat (10) mit Mucochlorsäure umgesetzt. Das Hydrazon (11), das auch nach Kochen in Eisessig unverändert bleibt, schließt den Ring zum Pyridazon erst nach Ausschaltung der Nitrogruppe durch Reduktion zur Aminogruppe. Das gleiche Amin (9) (nach Mischschmelzpunkt und IR-Spektren-Vergleich) erhält man andererseits [Weg (b)] aus dem p-Tolyl-pyridazon (12) durch Nitrierung und Reduktion. Die Nitrogruppe tritt also in o-Stellung zum Dichlорpyridazon-Rest ein.

Azokupplungskomponenten mit reaktiven Dichlor-pyridazon-Resten haben wir durch Acylierung mit Säurechloriden hergestellt. Aus 1-Phenyl-4,5-dichlor-6-pyridazon entsteht durch Eintragen in Chlorsulfonsäure das Sulfochlorid (13) ( $F_p = 141^\circ C$ ), mit Phosgen in der Harnstoff/ $AlCl_3$ -Schmelze nach *Braun* [14] die (14) zugrundeliegende Carbonsäure, die man auch aus p-Aminobenzoësäure über das Hydrazin-Derivat durch Umsetzen mit Mucochlorsäure erhält.



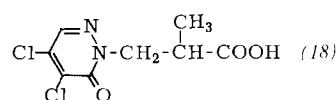
Mit den Säurechloriden (13) und (14) ( $F_p = 153^\circ C$ ) lassen sich Aminogruppen enthaltende Farbstoffe oder Farbstoff-Vorprodukte in der üblichen Weise acylieren. Die so gewonnenen Farbstoffe sind aber nur mäßig löslich. Wir bemühten uns daher um die Synthese von Vorprodukten mit aliphatischen Brückengliedern.

$\beta$ -Hydrazino-propionitril, aus Hydrazin und Acrylnitril leicht zugänglich, setzt sich mit Mucochlorsäure in über 90-proz. Ausbeute zum Pyridazonederivat (15) um, das sich mit Schwefelsäure (70 %) oder Salzsäure zur  $\beta$ -substituierten Propionsäure (16) verseifen lässt. Die mit dem Säurechlorid (17) acylierten Vorprodukte lassen sich zu



Azofarbstoffen umsetzen, die hinsichtlich Löslichkeit und Ziehvermögen den anwendungstechnischen Anforderungen voll genügen.

Das Brückenglied zwischen dem reaktiven 4,5-Dichlor-6-pyridazon-Rest und dem chromophoren System ist für das Ziehvermögen der Farbstoffe nicht ohne Bedeutung. Es wurden daher auch Farbstoff-Vorprodukte mit einer verzweigten aliphatischen Kette hergestellt. Das

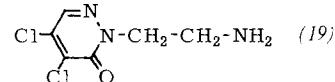


[14] W. Braun, DRP. 726227 (16. Febr. 1938), I.G.-Farbenindustrie; Chem. Zbl. 1943 I, 2757.

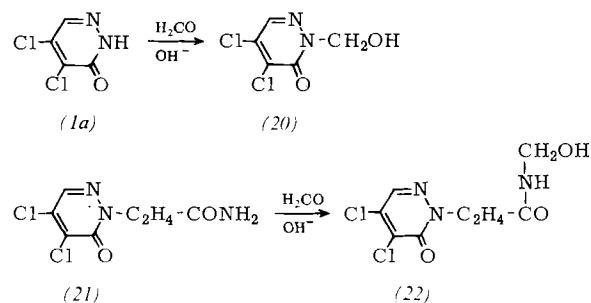
Isobuttersäurederivat (18) ( $F_p = 135^\circ C$ ) erhält man aus Hydrazin und Methacrylnitril durch Umsetzung mit Mucochlorsäure und anschließende Verseifung.

### c) Aminoalkyl- und Hydroxymethyl-Derivate des 4,5-Dichlor-6-pyridazons

$\beta$ -Aminoäthylhydrazin, hergestellt aus Hydrazin und Äthylenimin, lässt sich mit Mucochlorsäure einseitig zum Pyridazon-Derivat (19) umsetzen, das aus salzsaurer Lösung als Hydrochlorid ( $F_p = 265^\circ C$ ) isoliert wird. Das entsprechende  $\gamma$ -Aminopropyl-Derivat erhält man aus dem Nitril (15) durch katalytische Hydrierung. Derartige aliphatische Amine eignen sich besonders gut für die Umsetzung mit Farbstoffen der Anthraquinon- und Phthalocyanin-Reihe, die Säurechloridgruppen enthalten.



Aus dem in 1-Stellung unsubstituierten 4,5-Dichlor-6-pyridazon (*1a*) ( $F_p = 205^\circ\text{C}$ ) entsteht mit Formaldehyd in alkalischer Lösung die 1-Hydroxymethyl-Verbindung (*20*) ( $F_p = 104^\circ\text{C}$ ); auch das Propionsäureamid (*21*) ( $F_p = 173^\circ\text{C}$ ) lässt sich mit Formaldehyd zu (*22*) ( $F_p = 136^\circ\text{C}$ ) umsetzen. Derartige Methylole kann man nach



bekannten Verfahren [15,16] durch Kondensation in konzentrierter Schwefelsäure in Farbstoffe oder Farbstoff-Vorprodukte mit aktivierten Methylengruppen einführen.

### 3. Farbstoffe

### a) Zur Synthese der Farbstoffe

Günstig für die Farbstoffsynthese ist die hohe Beständigkeit der Dichlorpyridazon-Gruppe. Sie bleibt im gesamten pH-Bereich unterhalb 8,5 – sogar bei 100 °C – intakt. Der reaktive Rest ist robust genug, um Sulfierungen, Nitrierungen und Reduktionen zu überstehen. Auch die Herstellung von Metallkomplexen, Chromierungen und Kobaltierungen bei 100 °C, oxydierende Kupferung oder Kupplungen im alkalischen Bereich bis pH = 10 sind ohne besondere Vorsichtsmaßnahmen möglich.

[15] *J. Tscherniac*, DRP. 134979, 134980 (1901); Friedländer 6, 143, 145 (1904).

[16] A. Einhorn, Liebigs Ann. Chem. 343, 207 (1905); 361, 113 (1908). Vgl. Houben-Weyl: Methoden der Organischen Chemie. 4. Aufl., G. Thieme, Stuttgart 1957, Bd. XI/1, S. 795.

Für die Herstellung der Azo-, Anthrachinon- und Phthalocyanin-Farbstoffe sei im einzelnen auf die Patentliteratur verwiesen [17–24].

Alle bisher erwähnten Synthesen gehen von der Mucochlor-säure als Vorprodukt aus. Entsprechend ist auch Muco-bromsäure eingesetzt worden. Farbstoffe mit 4,5-Dibrom-6-pyridazon-Resten lassen sich zwar unter schonenderen Bedingungen (niedrigere Temperatur) auf der Faser fixieren, indessen wiegen die Vorteile den höheren Preis nicht auf.

### b) Ziehvermögen der Farbstoffe

Das Färben von Cellulosefasern wird in allen Fällen dadurch eingeleitet, daß die in Wasser gelösten Farbstoffmoleküle in die Cellulosemicellen eindringen. Dort können sie in verschiedener Weise fixiert werden. Für die substantiven Farbstoffe nimmt man nach neueren Anschauungen [25] eine Aggregation der Farbstoffmoleküle an, ohne daß der Farbstoff an der Cellulose eigentlich haftet. Anders ist es bei den Reaktivfarbstoffen: Diese werden zwar durch eine covalente Bindung an das Substrat fixiert, doch geht diesem Schritt eine Phase voraus, in der die Farbstoffmoleküle an der Faseroberfläche adsorbiert werden. Die Tatsache, daß sie dort bevorzugt mit den Cellulose-Anionen reagieren, erklärt sich aus einer vielfachen Konzentrationserhöhung, wie sie auch bei Reaktionen an Katalysatoroberflächen anzunehmen ist [25a].

Für den Adsorptionsvorgang, bei dem das Verteilungsgleichgewicht zwischen Flotte und Faser zugunsten der Faser verschoben wird, spielen zwei Eigenschaften des Farbstoffs eine Rolle: Molekülbau und Löslichkeit. Einer Beeinflussung der Löslichkeit sind enge Grenzen gesetzt, in der Regel durch die Zahl der Sulfogruppen im Farbstoffmolekül; hinzu kommt noch ein Solvationseffekt bei Metallkomplexen.

Vielfältige Variationen sind dagegen im Molekülbau möglich. Setzt man den chromogenen Teil des Farbstoffmoleküls **[F]** als gegeben voraus, so kommt neben dem reaktiven Rest **[R]** besonders dem Brückenglied zwischen **[F]** und **[R]** eine bedeutsame Rolle zu. Bei den eingangs erwähnten, aus Imidchloriden synthetisierten Reaktivfarbstoffen der Triazin- und Pyrimidin-Reihe ist dies eine Iminogruppe, die durch die Beweglichkeit ihres Wasserstoffatoms die Hydrolysebeständigkeit und Re-

[17] H. R. Hensel, H. Baumann, K. Dury u. W. Federkiel, DBP. 1135115 (25. Juni 1959), BASF; Chem. Abstr. 58, 2526a (1963).

[18] A. Tartter u. H. R. Hensel, DBP. 1123065 (17. Aug. 1959), BASF; Chem. Zbl. 1963, 3770.

[19] H. R. Hensel, H. Baumann, A. Tartter u. H. Weißauer, Brit. Pat. 946471 (26. Jan. 1961), BASF.

[20] A. Tartter, H. R. Hensel u. H. Baumann, DBP. 1130096 (29. April 1960), BASF; Chem. Abstr. 57, 9998e (1962).

[21] A. Tartter, H. Baumann u. H. R. Hensel, DBP. 1150478 (4. Mai 1960), BASF; Chem. Zbl. 1964, 6/7–2509.

[22] H. Baumann, H. R. Hensel u. A. Tartter, DBP. 1154213 (18. Mai 1960), BASF; Chem. Zbl. 1964, 16–2395.

[23] A. Tartter, H. R. Hensel u. F. Graser, Belg. Pat. 613990 (15. Febr. 1962), BASF; Chem. Abstr. 58, 8068g (1963).

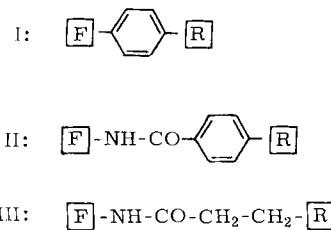
[24] H. R. Hensel u. H. Baumann, Belg. Pat. 636895 (2. Sept. 1963), BASF.

[25] H. Bach, E. Pfeil, W. Philippar u. M. Reich, Angew. Chem. 75, 407 (1963).

[25a] I. D. Rattee, Chimia 18, 293 (1964).

aktivität des Farbstoffs beeinflußt [26]. Andererseits können nach Zollinger [26a] aliphatische Brückenglieder durch ihre Flexibilität die Adsorption auf der Substratoberfläche begünstigen.

Die Reaktivfarbstoffe der 4,5-Dichlor-6-pyridazon-Reihe lassen sich hinsichtlich des Brückenglieds verschiedenen Bauprinzipien zuordnen. Bei den aus den Aminen der Tabelle 1 hergestellten Azofarbstoffen des



Typs I ist der Chromophor **[F]** über einen Phenylrest direkt mit dem 4,5-Dichlor-6-pyridazon-Ring verbunden. Dagegen enthalten die durch Acylierung mit den Säurechloriden (13), (14) und (17) hergestellten Farbstoffe eine Carbonamid- oder eine Sulfamidbrücke, die über ein aromatisches (Typ II) oder ein aliphatisches (Typ III) Glied mit dem Pyridazonrest **[R]** verbunden sind.

Diese Farbstoffe zeigen somit eine gewisse Analogie zu den Dichlorchinolin-Farbstoffen der ® Levafix-E-Reihe. In diesem läßt sich die Vorstellung von Rattee [25a], der die hohe Farbausbeute [\*] der Dichlorchinolin-Farbstoffe zum Teil mit ihrem ausgeprägt planar-angularen Bau erklärt, auf die 4,5-Dichlor-6-pyridazon-Farbstoffe nicht übertragen. Hier zeigen vielmehr die Farbstoffe vom Typ III die besten coloristischen Eigenschaften. Die freie Beweglichkeit des Restes **[R]** begünstigt den Adsorptionsvorgang und den folgenden nucleophilen Austausch des reaktiven Chloratoms. Die statistisch bedingte Zahl der Zusammenstöße erscheint höher als bei den starr gebauten Farbstoffmolekülen vom Typ I und II. Ein weiterer Vorteil der wegen der nichtplanaren Anordnung unterbrochenen Konjugation ist, daß sich der chromogene und der reaktive Teil des Farbstoffmoleküls gegenseitig nicht beeinflussen, was sich u. a. in einer hohen Lichteinheit äußert.

### c) Beständigkeit und Fixierung der Farbstoffe

Daß für die Reaktivität der hier besprochenen Farbstoffe das 4-ständige Chloratom des Pyridazonrestes verantwortlich ist, wurde im Abschnitt I.1 erläutert.

Die Kinetik des nucleophilen Austausches steht in unmittelbarem Zusammenhang mit einigen sehr wesentlichen praktischen Fragen der Anwendungstechnik und Synthese. Zu einem ersten Anhalt haben wir als Modellsubstanz das Propionsäure-Derivat (16) näher untersucht. Gemessen wurde die Abspaltung von Chlorid-Ionen in 4-proz. wäßriger Lösung – also etwa unter den Bedingungen des Färbebads. Variiert wurden Zeit, Temperatur und pH-Wert.

[26] S. Horrobin, J. chem. Soc. (London) 1963, 4130.

[26a] H. Zollinger, Chimia 15, 186 (1961).

[\*] Unter Farbausbeute, genauer Färbeausbeute (Rendement), verstehen wir den Anteil eines im Verlauf eines Färbevorganges auf der Faser verbliebenen, also nicht mehr auswaschbaren Farbstoffs. Die Farbausbeute ist bei den hier besprochenen Reaktivfarbstoffen identisch mit dem Fixiergrad, d. i. der Anteil des an die Faser homöopolar gebundenen Farbstoffs.

Wie man aus Abbildung 1 ersieht, ist bei pH > 9 erst bei höherer Temperatur eine Hydrolyse zu beobachten. In entsprechenden Versuchen mit Dinatriumhydrogenphosphat als Puffer (pH = 8,5) wurden selbst nach 20-stündigem Kochen

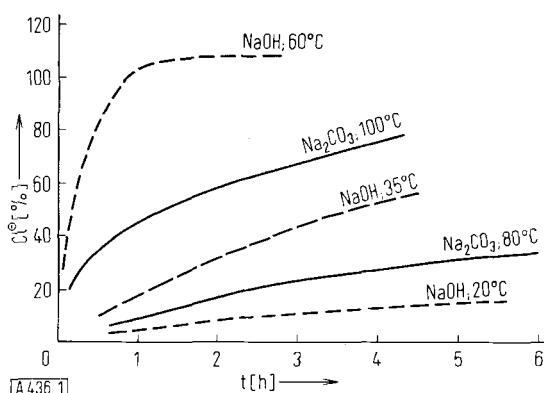


Abb. 1. Zur Abspaltung von Chlorid-Ionen aus 4,5-Dichlor-6-pyridazonyl-propionsäure (16) in 4-proz. wässriger Lösung (gesamte Cl-Menge  $\equiv$  200 %).

— in sodaalkalischer Lösung (pH = 9,9).  
 - - - in NaOH-alkalischer Lösung (pH = 11).

(100 °C) keine Chlorid-Ionen festgestellt. Auch in Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Lösung (pH = 9,9) bei 20 bis 40 °C treten nach 20 Stunden noch keine Chlorid-Ionen auf; dies ist erst in Gegenwart stärkerer Basen bei pH-Werten über 10 der Fall. Während eine sodaalkalische Lösung der Testverbindung bei 35 °C noch beständig ist, ist in NaOH-alkalischer Lösung bei 35 °C nach 3½ Stunden, bei 60 bis 65 °C schon nach 5 Minuten, die Hälfte des Chlors aus der 4-Stellung abgespalten.

Nach Baumgarte und Feichtmayr [27], die für verschiedene pH-Bereiche die Halbwertszeit der Farbstoff-Hydrolyse (d. h. die Zeit, bei der 50 % des Farbstoffs hydrolysiert sind), ermittelt haben, liegt ein S<sub>N</sub>2-Mechanismus vor.

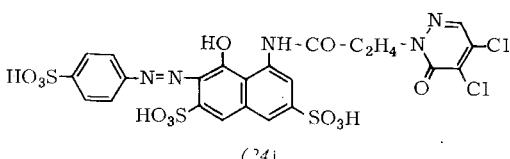
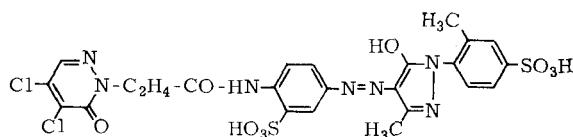
Ausschlaggebend für die technische Anwendung der 4,5-Dichlor-6-pyridazon-Farbstoffe war, daß sie aus alkalischen Druckpasten auf Baumwolle und Zellwolle ohne besondere Zusätze sehr rasch fixiert werden. Die Haltbarkeit der Druckpasten ist fast unbegrenzt. Da die Substanzität der Farbstoffe gering ist, bereitet auch das Auswaschen der nicht fixierten Anteile keine Schwierigkeiten.

An einer Reihe von Dichlorpyridazon-Farbstoffen, von denen ein Gelb- (23) und ein Rotfarbstoff (24) angeführt seien, haben Baumgarte und Meyer [27a] die Farbausbeute colorimetrisch bestimmt. Es zeigte sich, daß man durch Dämpfen bei 100 °C im allgemeinen nach 3 min, bei 110 °C schon nach 1 min, die maximale Farbausbeute erhält. Durch Heißluftfixierung bei 150 °C erzielt man bereits nach 30 sec eine Farbausbeute von 50 bis 60 %, nach 1 min eine solche bis zu 75 %.

Die Dichlorpyridazon-Farbstoffe können auch zum Färben von Cellulosefasern aus der Flotte eingesetzt werden. Für manche neuere Färbeverfahren, bei denen man

[27] U. Baumgarte u. F. Feichtmayr, Mellandi Textilber. 44, 163, 267, 600, 716 (1963); 45, 775 (1964).

[27a] U. Baumgarte u. G. Meyer, BASF, persönliche Mitteilung.



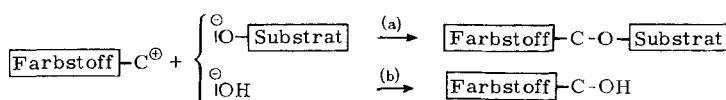
Reaktivfarbstoffe unter stark alkalischen Bedingungen bei Raumtemperatur anwendet, ist ihr Fixiervermögen dagegen nicht immer ausreichend.

Vertreter dieses neuen Typs von Reaktivfarbstoffen sind als "Primazin-P-Farbstoffe im Handel. Der Buchstabe „P“ soll andeuten, daß es sich um Pyridazon-Derivate handelt. Sie sind mit allen anderen Reaktivfarbstoffen kombinierbar.

## II. Bindung nucleophil angreifbarer Farbstoffe über Brückenglieder an Cellulose [\*]

Die Frage der homöopolaren Bindung von Farbstoffen an hochmolekulare, nucleophil reaktionsfähige Substrate wird seit dem Aufkommen der Reaktivfarbstoffe – besonders bei der Cellulose – eingehend geprüft. Um derartige Bindungen zu erzeugen, versuchte man im wesentlichen, Farbstoffe mit Reaktivgruppen auszustatten, die positivierte, einem nucleophilen Angriff durch das Substrat-Anion zugängliche C-Atome bilden können. In der Praxis haben sich die bereits auf Seite 303 genannten Reaktivfarbstoffsysteme durchgesetzt [1, 2].

Beim Färbeprozeß (a) sind jedoch außer dem Substrat weitere nucleophile Partner (z. B. OH<sup>⊖</sup>-Ionen) anwesend. Ein Teil des Reaktivfarbstoffs geht so zwangsläufig durch hydrolytische Nebenreaktionen (b) verloren (siehe Schema 1).



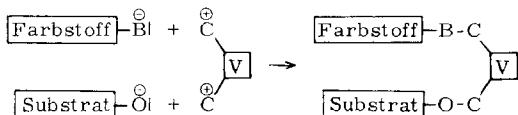
Schema 1.

Die Farbausbeute beträgt deshalb in der Regel nur etwa 60 bis 85 Prozent [1]. Bei Reaktivfarbstoffen, die zu wasserunlöslichen Produkten hydrolysierten [2], wird die Farbausbeute durch das auf dem Substrat abgelagerte Hydrolyseprodukt erhöht. Hydrolytisch inaktivierte Reaktivfarbstoffe werden häufig substantiv, d. h. in Form höhermolekularer Aggregate [25] in das Substrat eingelagert. Diese, nicht homöopolar mit dem Substrat verbundenen Farbstoffanteile verringern die Naßechtheiten von Reaktivfärbungen und müssen durch einen intensiven Waschprozeß abgetrennt werden [1].

Wir suchten deshalb nach anderen Reaktionen mit dem Ziel, Farbstoffe, die frei von solchen reaktiven Gruppen sind, mit höherer Ausbeute homöopolar an nucleophil

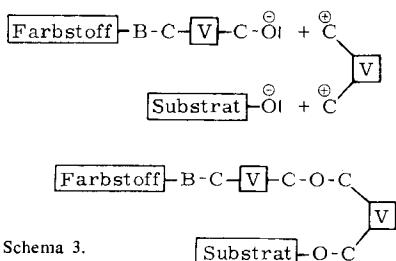
[\*] Bearbeitet von G. Lützel.

reagierende Substrate zu binden. Hierbei fanden wir, daß man beide Partner mit einer Farbausbeute bis zu etwa 90 % – auch unter den Bedingungen des technischen Färbens und Druckens – über mehrfunktionelle nichtfarbige Brückenglieder  $\text{V}$  homöopolar verknüpfen kann (Schema 2) [28]. Bei dieser Reaktion treten solche Farbstoffe, die nucleophil reagierende Gruppierungen ( $\text{B}^{\ominus}$ ) enthalten und nucleophil reagierende Substrate, wie das Cellulose-Anion (Alkoholat-Anion), über Brückenglieder, die mehrere positivierte C-Atome bilden können, gemäß Schema 2 zu gemischten Addukten zusammen. Das positivierte C-Atom gehört bei dieser Reaktion nicht dem Farbstoff, sondern dem



**Schema 2.**

Auch polyfunktionelle Brückenglieder, deren reaktionsfähige Gruppen zum Teil hydrolytisch inaktiviert wurden, können – solange sie noch über zwei reaktionsfähige Gruppen verfügen – in die Reaktion nach Schema 2 eintreten. Zudem entstehen durch die Hydrolyse des Brückenglieds Verbindungen mit nucleophil reagierenden Resten, die nun ihrerseits mit Brückengliedern reagieren können. Eine der vielen denkbaren Kombinationen zeigt Schema 3.



Imidchloride wie Cyanursäurechlorid und seine Umsetzungsprodukte mit Aminen oder Phenolen [29–31], sowie einige Verbindungen mit Epoxyd- [32,33], Schwefelsäureester- oder Halogenalkyl-Gruppen [33] sind schon als Brückenglieder beschrieben worden. Mit diesen Verbindungstypen konnten wir jedoch nur unbefriedigende Ausbeuten erhalten.

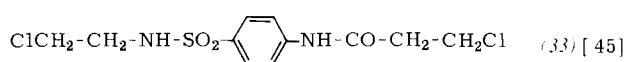
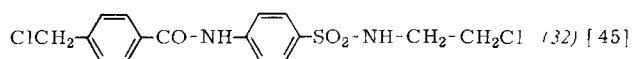
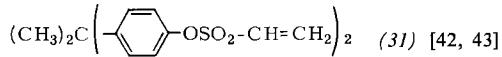
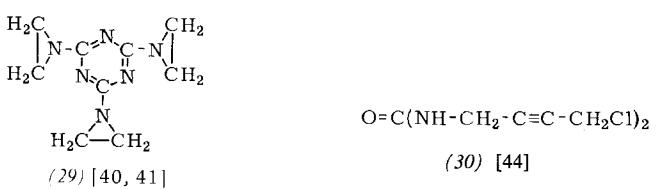
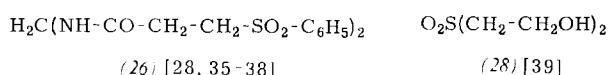
- [28] G. Lützel, W. Rohland, A. Tartter, G. Barts, W. Dietrich, R. Müller u. W. Federkiel, DAS 1155088 (2. Nov. 1960), BASF.
  - [29] W. F. Beech, D. A. Garrett, H. R. Hadfield u. R. L. Denyer, DBP. 1058016 (21. Nov. 1957), ICI; Chem. Zbl. 1960, 3047.
  - [30] R. L. Denyer u. H. R. Hadfield, DBP. 1059398 (21. Nov. 1957), ICI; Chem. Zbl. 1960, 5651.
  - [31] W. F. Beech, D. A. Garrett, H. R. Hadfield u. R. L. Denyer, DBP. 1059399 (21. Nov. 1957), ICI; Chem. Zbl. 1960, 3047.
  - [32] P. Jäger, E. Koller, J. Wegmann u. H. Zollinger, DBP. 1091980 (26. Aug. 1958), Ciba; Chem. Zbl. 1961, 8480.
  - [33] K. Wedemayer, K. G. Kleb, H. A. Dortmann u. D. Delfs, Belg. Pat. 574366 (21. Dez. 1958), Farbenfabriken Bayer.

Die zunächst unbewiesene Annahme neuer homöopolärer Bindungen im Reaktionsprodukt konnten wir durch mehrere Versuchsergebnisse stützen. So sind die z. B. mit 1,3,5-Tri-( $\beta$ -chlorpropionyl)-hexahydro-s-triazin (34c), mit 2,4,6-Triäthylenimino-s-triazin (29) (Triäthylenmelamin) oder mit Methylen-bisacrylsäureamid (25) als Brückenglied erzeugten Baumwollfärbungen hervorragend naßbecht; der Farbstoff kann selbst durch siedendes Dimethylformamid nicht abgelöst werden. Die so umgesetzte Cellulose ist im Gegensatz zum unbehandelten Gewebe in Kupferoxydammoniak-Lösung außerordentlich schwer löslich. Zum Vergleich lassen sich nichtsubstantive Farbstoffe, die nach analogen Versuchsbedingungen, aber ohne Brückenglied auf Baumwolle aufgebracht wurden, durch Auswaschen mit Wasser wieder völlig entfernen. Schließlich konnten wir auch an wasserlöslichen Cellulose-Modellen ( $\beta$ -Dextrin) eine homöopolare Verknüpfung mit Farbstoffen chromatographisch nachweisen [34].

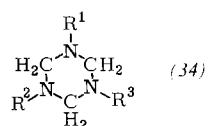
## 1. Brückenglieder

Als Brückenglieder eignen sich Verbindungen, die mindestens zwei positiviertes C-Atome bilden, an denen ein nucleophiler Angriff möglich ist. Derartige mehrfunktionelle Verbindungen [(25)–(33), (34a)–(34m)], z. B. mit polarisierten C=C-Doppelbindungen, mit additionsfähigen heterocyclischen Dreiringen oder mit aktivierten Halogenatomen, haben wir hergestellt [(26), (30)–(33), (34e), (34h)] und ihre Reaktionsfähigkeit an Hand der Farbausbeute auf Baumwolle verglichen.

### a) Herstellung



- [34] U. Baumgarte u. G. Lützel, unveröffentlicht.



(a)  $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{R}^3 = -\text{CO}-\text{CH}=\text{CH}_2$  [28, 35-38, 46-48]

(b)  $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{R}^3 = -\text{CO}-\text{CCl}=\text{CH}_2$  [49, 50]

(c)  $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{R}^3 = -\text{CO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{Cl}$  [28, 35-38, 52]

(d)  $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{R}^3 = -\text{CO}-\text{CHCl}-\text{CH}_2\text{Cl}$  [49, 50]

(e)  $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{R}^3 = -\text{SO}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$  [53, 54]



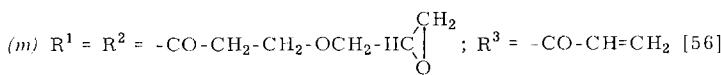
(g)  $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{R}^3 = -\text{CO}-\text{CH}_2\text{Cl}$  [57, 58]

(h)  $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{R}^3 = -\text{CO}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2\text{Cl}$  [44]

(i)  $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{R}^3 = p\text{-CO-C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2\text{Cl}$  [48, 58]

(k)  $\text{R}^1 = \text{R}^2 = -\text{CO}-\text{CH}=\text{CH}_2$ ;  $\text{R}^3 = -\text{CO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{SO}_3\text{Na}$  [28, 35-38, 49]

(l)  $\text{R}^1 = \text{R}^2 = -\text{CO}-\text{CH}=\text{CH}_2$ ;  $\text{R}^3 = -\text{CO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$  [28, 35-38, 49, 51]



[35] J. Dehnert, W. Grosch, G. Lützel u. W. Rohland, Belg. Pat. 627761 (30. Jan. 1963), BASF.

[36] G. Lützel, W. Rohland, G. Meyer u. H. Wirth, Belg. Pat. 630085 (26. März 1963), BASF.

[37] W. Rohland u. G. Lützel, Brit. Pat. 932080 (16. Jan. 1962), BASF.

[38] G. Lützel u. W. Rohland, Belg. Pat. 631235 (18. April 1963), BASF.

[39] J. Eisele, G. Lützel u. W. Rohland, Belg. Pat. 622341 (11. Sept. 1962), BASF.

[40] H. Bestian, Liebigs Ann. Chem. 566, 210 (1950).

[41] G. Lützel, W. Rohland u. D. Ludsteck, DBP. 1159899 (4. Febr. 1961), BASF.

[42] H. Distler, DBP. 1094735 (18. Juli 1959), BASF; Chem. Zbl. 1962, 8419.

[43] D. Ludsteck, G. Lützel, W. Rohland u. H. Distler, Franz. Pat. 1321629 (23. Febr. 1962), BASF.

[44] W. Grosch, D. Ludsteck, G. Lützel u. W. Rohland, Belg. Pat. 631290 (19. Apr. 1963), BASF.

[45] G. Lützel u. W. Rohland, Belg. Pat. 631294 (19. April 1963), BASF.

[46] A. Ballauf u. R. Wegler, DBP. 859170 (22. März 1942), Farbenfabriken Bayer; Chem. Zbl. 1953, 3150.

[47] R. Wegler u. A. Ballauf, Chem. Ber. 81, 527 (1948).

[48] R. Wegler u. H. Herlinger in Houben-Weyl: Methoden der organischen Chemie. 4. Aufl., Georg Thieme, Stuttgart 1963, Bd. XIV/2, S. 392.

[49] E. Zerner, M. Gradsten u. F. W. West, US.-Pat. 2559694 (10. Juni 1948), Sun Chemical Corporation; Chem. Abstr. 45, 9914f (1951).

[50] G. Lützel u. W. Rohland, Belg. Pat. 631257 (18. April 1963), BASF.

[51] G. Lützel u. W. Rohland, Belg. Pat. 624513 (7. Nov. 1962), BASF.

[52] J. M. Gradsten u. M. Pollock, J. Amer. chem. Soc. 70, 3079 (1948).

[53] D. Ludsteck, W. Rohland u. G. Lützel, DBP. 1178071 (16. Febr. 1961), BASF.

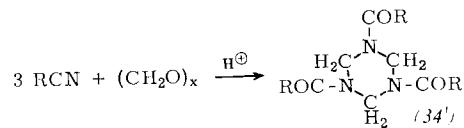
[54] D. Ludsteck, G. Lützel u. W. Rohland, DAS 1147191 (23. Febr. 1961), BASF.

[55] E. Zerner u. M. W. Pollock, US.-Pat. 2651631 (16. Okt. 1951), Sun Chemical Corp.; Chem. Abstr. 48, 10788 (1954).

[56] W. Grosch, G. Lützel u. W. Rohland, Belg. Pat. 629382 (8. März 1963), BASF.

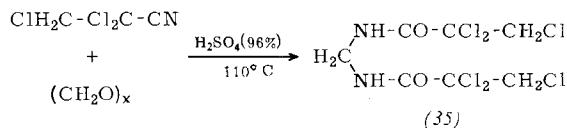
[57] H. A. Levine, US.-Pat. 2976152 (19. Dez. 1958), General Aniline and Film Corporation; Chem. Abstr. 55, 14139 (1961).

Die 1,3,5-Triacyl-hexahydro-s-triazine (34') wurden nach dem von Wegler und Ballauf [46-48] angegebenen Verfahren aus Nitrilen und Paraformaldehyd oder Trioxan in wasserfreiem Medium mit stark sauren Kondensationsmitteln teilweise direkt, teilweise [z. B. (34f)] und (34l)] durch nucleophile Addition an (34a) darge-



stellt. Das Schwefel-Analoge (34e) entsteht bei der protonenkatalysierten Kondensation von Vinylsulfonsäureamid mit Paraformaldehyd [53].

In Gegenwart von Wasser führt die Reaktion von Nitrilen mit Paraformaldehyd zu Methylen-bisacylamiden [48]. Wir erhielten diese jedoch mit einigen Nitrilen auch in wasserfreiem Medium mit Ausbeuten bis zu 85 %. Während z. B.  $\alpha,\beta$ -Dichlorpropionitril noch zum 1,3,5-Tris( $\alpha,\beta$ -dichlorpropionyl)-hexahydro-s-triazin (34d), das bisher nur durch Halogenanlagerung an die  $\alpha,\beta$ -un gesättigte Vorstufe (34a) erhalten wurde [49], cyclisiert,



liefert  $\alpha,\alpha,\beta$ -Trichlorpropionitril [61] – so umgesetzt – N,N'-Methylen- bis -( $\alpha,\alpha,\beta$ -trichlorpropionsäureamid) (35) ( $\text{Fp} = 161$  °C; NH-Banden:  $1520 \text{ cm}^{-1}, 3340 \text{ cm}^{-1}$ ).

## b) Reaktion

Brückenglieder wie (25) bis (34') können im Prinzip mit Gruppen reagieren, die eine Cyanäthylierung zulassen. Hierzu zählen z. B. NH-, SH-, OH- oder aktivierte CH<sub>2</sub>-Gruppen. Cyanäthylierung und homöopolare Verknüpfung sind allerdings wegen der beim Färbe prozeß gesetzten Schranken (Lösungsmittel, Temperatur) nur begrenzt vergleichbar.

[58] W. Rohland u. G. Lützel, Franz. Pat. 1354040 (26. April 1963), BASF.

[59] L. A. Lundberg, US.-Pat. 2475846 (31. Okt. 1946), American Cyanamid Co.; Chem. Abstr. 44, 873 (1950).

[60] C. Price u. L. Krishnamurti, J. Amer. chem. Soc. 72, 5334 (1950).

[61] J. G. Lichy, US.-Pat. 2231838 (15. März 1940), Wingfoot Corp.; Chem. Abstr. 35, 3268<sup>3</sup> (1941).

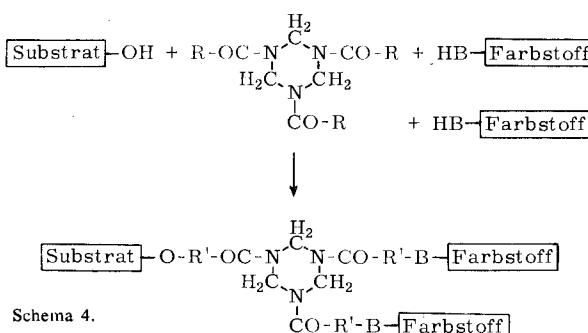
Die besten Farbausbeuten erhielten wir mit 1.3.5-Triacyl-hexahydro-s-triazinen (34). Diese Verbindungen sind als Zwischenglieder aus folgenden Gründen besonders leistungsfähig:

1. Die drei Substituenten sind – wie das Kalottenmodell zeigt – sehr leicht beweglich.

2. Die Carbonylgruppen wirken stark polarisierend.

3. Wird beim aromatischen 2.4.6-Trichlor-s-triazin ein Halogenatom nucleophil gegen einen anderen Substituenten ausgetauscht, so wird gleichzeitig die Reaktivität der restlichen Halogenatome vermindert. Die reaktiven Substituenten am nichtaromatischen Hexahydro-s-triazin-Grundgerüst zeigen dagegen – auch wenn ein Teil von ihnen substituiert wurde – keine gravierenden Unterschiede zur unsubstituierten Verbindung [62].

Die Reaktion eines 1.3.5-Triacyl-hexahydro-s-triazins (34') mit nucleophil reaktionsfähigen Farbstoffen und Substraten zeigt vereinfacht das Schema 4.



Unter der Annahme, daß jede der drei reaktionsfähigen Gruppen mit drei Partnern (Substrat, Farbstoff, Wasser) mit gleicher Wahrscheinlichkeit reagieren kann, sind  $3^3 = 27$  verschiedene Addukte denkbar, wovon jedoch nur 12 (= 44,5 %) einer Farbstoff-Substrat-Verbindung entsprechen. Die spektralphotometrisch an Lösungen von Farbstoff-Cellulose-Verbindungen in konzentrierter Phosphorsäure [63] bestimmten Farbausbeuten [27a] liegen jedoch wesentlich höher. Unter optimalen Reaktionsbedingungen wurden mit vielen Farbstoffen Ausbeuten von etwa 90 % erreicht. Die hydrolytische Konkurrenzreaktion ist also weitgehend zurückgedrängt.

Bifunktionelle Alkylen-bisacylamide, wie (25)–(27) liefern meist geringere Farbausbeuten als die 1.3.5-Triacyl-hexahydro-s-triazine (34a)–(34d).  $\alpha$ -Methyl-substituierte Analoga wie N,N'-Methylen-bis-(methacrylsäureamid) [59] oder 1.3.5-Trimethacryloyl-hexahydro-s-triazin gehen unter Färbebedingungen (vgl. Abschn. II.4) im Gegensatz etwa zur  $\alpha$ -Halogenverbindung (34b) praktisch keine covalente Bindung mit nucleophilen Gruppen enthaltenden Farbstoffen ein.

Die Farbausbeute geht auch mit 1.3.5-Tri-vinylacetyl-hexahydro-s-triazin [60], in dem die Konjugation zwischen Carbonylgruppe und Doppelbindung durch eine Methylenegruppe unterbrochen ist, im Vergleich zu  $\alpha,\beta$ -ungesättigten oder  $\beta$ -halogen-substituierten 1.3.5-Triacyl-hexahydro-s-triazinen, z. B. (34a) und (34c), stark zurück.

Die Farbausbeute von Halogenmethyl-benzoyl-Derivaten nimmt bei zunehmender Halogensubstitution stark ab. Wir

[62] F. Feichtmayr, G. Lützel u. F. Würstlin, BASF, unveröffentlicht.

[63] E. Rexroth, BASF, persönliche Mitteilung.

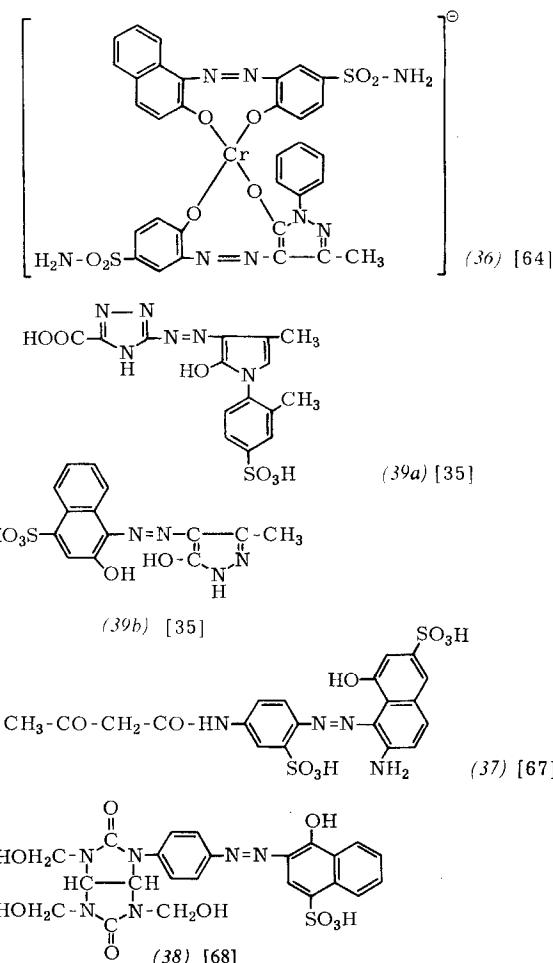
erreichten mit 1.3.5-Tris-( $p$ -trichlormethyl-benzoyl)-hexahydro-s-triazin ( $F_p = 220\text{--}221^\circ\text{C}$ ) im Gegensatz zu der  $p$ -Chlormethyl-benzoyl-Verbindung (34i) praktisch keine Färbung. Ähnlich verhält sich N,N'-Methylen-bis-( $\alpha,\alpha,\beta$ -trichlorpropionsäureamid) (35) im Vergleich zu (25).

## 2. Farbstoffe

Farbstoffe oder farblose Substanzen, die man nach Schema 4 umsetzen will, müssen nucleophile Gruppen enthalten. Man erreicht dies z. B. durch Einbau von primären oder sekundären Aminogruppen, Sulfonsäureamid- oder N-monosubstituierten Sulfonsäureamidgruppen, von Hydroxy- oder Mercaptogruppen, von Acetoacetylgruppen oder von heterocyclischen, NH-Gruppen enthaltenden Ringsystemen.

Es ist jedoch nicht möglich, Voraussagen über die Farbausbeute aufzustellen. Die Nucleophilie der protonenaktiven Gruppen ist als Bezugsgröße nicht verwendbar. Zudem hängt die Farbausbeute beispielsweise von Zahl und Stellung der nucleophilen Gruppen in Farbstoff und Substrat sowie von den Nachbarsubstituenten, dem Diffusionsvermögen des Farbstoffs und seiner räumlichen Orientierung zum Substrat ab (vgl. auch Abschn. II.4).

Es zeigt sich [28], daß z. B. Farbstoffe mit Sulfonsäureamid- ((36), braun) [64, 65], Aminoalkylsulfonsäure-



[64] H. Pfitzner, DRP. 742939 (28. Dez. 1938), BASF; Chem. Zbl. 44 I, 1331.

amid- [66], Acetoacetyl- ((37), rot) [67] sowie OH-Gruppen ((38), rot) [68] oder NH-Gruppen enthaltenden Heterocyclen ((39a), (39b), gelb) [35], z. B. Derivate des Triazols, Pyrazolons, Indols oder Imidazols, in der Regel gute Farbausbeuten ergeben.

Zur homöopolaren Verknüpfung der Farbstoffe (36) bis (39b) mit Cellulose imprägniert man Baumwollgewebe z. B. mit einer wässrigen Lösung von 20 g/l Farbstoff, 10 bis 20 g/l Methylen-bisacrylsäureamid (25), 10 g/l Soda oder 10 g/32-proz. Natronlauge, trocknet, dämpft 5 min und wäscht in kochender Seifenlösung.

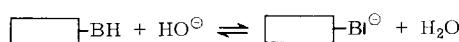
### 3. Substrate

Auch die zur homöopolaren Verknüpfung geeigneten Substrate müssen Gruppierungen enthalten oder bilden, die das positivierte C-Atom eines Brückenglieds nucleophil angreifen können. Hierzu zählen beispielsweise die Hydroxygruppen von Polysacchariden und die Amino- oder Mercaptogruppen natürlicher Polyamide sowie deren Ionen.

Wir haben die Reaktion (Schema 4) vorwiegend zum Färben von Cellulose verwendet. Die Ergebnisse lassen sich jedoch auch auf hydroxygruppenhaltige Substrate, wie Papier, <sup>®</sup>Cellophan-Folie, Weizenstärke oder  $\beta$ -Dextrin [34], eine aus sieben Glucoseeinheiten bestehende cyclische Verbindung, übertragen. Hochmolekulare Polyamide wie Wolle oder Seide geben im Vergleich zu Cellulose oft etwas geringere Farbausbeuten.

### 4. Färben von Cellulose

Hexahydro-s-triazin-Derivate besitzen keine nennenswerte Substantivität. Derartige Brückenglieder werden deshalb vorwiegend bei Imprägnierverfahren (Druck, Foulard-Färberei) verwendet, bei denen Substantivität unerwünscht ist. Man imprägniert das Substrat mit wässrigen Lösungen oder Druckpasten, die Farbstoff, Brückenglied und alkalisch wirkende Katalysatoren enthalten. Diese binden im Primärschritt Protonen und erzeugen so aus Farbstoff und Substrat die nucleophilen Reaktionspartner:



Basische Verbindungen, die selbst stark nucleophil reagieren, z. B. Äthylendiamin und Hexamethylenediamin, verdrängen andere Partner (z. B. Cellulose) aus der Reaktion. Deshalb sind besonders solche Verbindungen geeignet, die unter den Reaktionsbedingungen keine Gruppierungen bilden, die stärker nucleophil als Hydroxyd-Ionen sind. Hierzu zählen vor allem anorganische Laugen und ihre alkalisch reagierenden Salze wie  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{NaHCO}_3$  usw., aber auch Pyridin oder <sup>®</sup>Triton B (Benzyltrimethyl-ammoniumhydroxyd).

[65] F. Graser, D. Weiser, G. Lützel u. W. Rohland, Belg. Pat. 631 584 (26. Apr. 1963), BASF.

[66] A. Tartter, G. Lützel u. W. Rohland, Franz. Pat. 1336945 (30. Aug. 1962), BASF.

[67] H. Baumann u. G. Lützel, BASF, unveröffentlicht.

[68] G. Lange, G. Krehbiel, F. Kohler u. H. J. Grasshoff, DAS 1153 839 (11. Juni 1959), BASF.

Ist eine der Komponenten wasserunlöslich, so wendet man sie in einem mit Wasser mischbaren Lösungsmittel an, z. B. in Dimethylformamid. Bei mäßig wasserlöslichen Verbindungen genügt es oft, sie feinverteilt auf das Substrat aufzubringen; sie lösen sich, wenn man einige Minuten dämpft. Farbstoff und Brückenglied können auch aus verschiedenen Lösungsmitteln nacheinander aufgebracht werden. Anschließend wird getrocknet und die Reaktion durch Temperaturerhöhung eingeleitet. Danach folgt ein Waschprozeß, durch den das Substrat von Hilfsmitteln, Alkalien und nicht gebundenem Farbstoff gereinigt wird.

Die Farbausbeute ist bei gleichem Farbstoff von Art und Menge des Brückenglieds abhängig. 1.3.5-Triacylhexahydro-s-triazine (34') erreichen mit den Farbstoffen (36)–(39b) schon bei Gewichtsverhältnissen von Farbstoff:Vernetzer wie etwa 2:1 bis 3:2 Maximalwerte (vgl. Abb. 2). In der Praxis ist es daher möglich, mit einem konstanten Farbstoff-Vernetzer-Verhältnis von etwa 2:1 zu arbeiten.

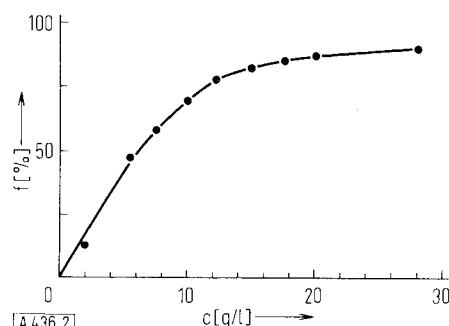


Abb. 2. Zur Farbausbeute (f) von Baumwolldrucken mit dem 1:2-Chromkomplex des Farbstoffs (39b) und dem Brückenglied (34a) [27a]. (Farbstoff-Konzentration: 30 g/kg Druckpaste.)  
Abszisse: Konzentration des Brückenglieds (34a) [g/l].  
Ordinate: Farbausbeute f [%].

Bei sehr verdünnten Farbstofflösungen (unter etwa 10 g/l) empfiehlt es sich, zur Kompensation der Hydrolyse eine Konzentration von etwa 6 bis 10 g/l Vernetzer nicht zu unterschreiten. Man erhält dann jedoch Färbungen und Drucke von ungewöhnlich hoher Farbausbeute.

Die für eine maximale Ausbeute erforderliche Reaktionszeit ist bei konstantem Farbstoff/Vernetzer-Verhältnis wie bei den Reaktivfarbstoffen abhängig vom Applikationsverfahren (Druck, Färbung), von der Art der Wärmezufuhr (Dämpfen, trockene Hitze, Kontakt-Hitze) [\*], von der Temperatur und von Zusatzstoffen (z. B. Harnstoff) (vgl. Tabelle 2). Viele Farbstoffe und Brückenglieder liefern schon nach einer Dämpfzeit von

Tabelle 2. Richtwerte zur Reaktionsdauer bei der Verknüpfung von Vernetzer, Substrat und Farbstoff.

Dämpfen bei:		trockene Hitze bei:	
102 °C	110 °C	150 °C	190 °C
3 min	45 sec	3 min	1 min

30 bis 60 sec bei 100 bis 110 °C hohe Farbausbeuten. Solche Farbstoffe können nach dem technisch interessanten Kurzfixier-Verfahren, bei dem das Tex-

[\*] Bei „trockenem Erhitzen“ wird die Cellulose in einem Luftbad berührungsfrei erhitzt, bei „Kontakthitze“ läßt man sie über heiße Metalltrommeln laufen.

tilgut mit Verweilzeiten von nur etwa 60 sec durch Spezialdämpfapparate (z. B. Bogendämpfer) geführt wird, appliziert werden.

Die Verknüpfungsreaktion kann z. B. mit dem Farbstoff (39a) auch bei Raumtemperatur durchgeführt werden. Hierzu wird das mit der alkalischen Lösung von Farbstoff, Brückenglied und Neutralsalzen imprägnierte feuchte Substrat (z. B. Baumwolle) etwa 15 Stunden gelagert.

Die beschriebenen Brückenglieder gestatten also, einfach darstellbare Farbstoffe, die nucleophile Grup-

pen enthalten, mit hohen Echtheiten homöopolar an Cellulose zu binden. Mit dem neuen <sup>®</sup>Basazol-Farbstoffsortiment, das nach dieser Verknüpfungsreaktion angewendet wird, konnten in der Textilindustrie bereits gute Ergebnisse erzielt werden [69]. Gegenüber Reaktivfarbstoffen hat die getrennte Handhabung von Farbstoff und Brückenglied vor allem bei Druck- und Imprägnierverfahren entscheidende Vorteile.

Eingegangen am 16. November 1964 [A 436]

[69] G. Meyer, Textil-Praxis 18, 767 (1963); Melliand Textilber. 46, 190 (1965).

## Metallchelate als Polymerisationsinitiatoren

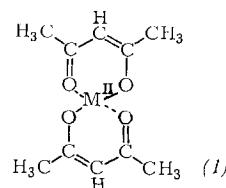
VON DR. E.-G. KASTNING, DR. H. NAARMANN, DR. H. REIS UND DR. CH. BERDING  
BADISCHE ANILIN- & SODA-FABRIK AG., LUDWIGSHAFEN AM RHEIN

Veröffentlicht zum 100-jährigen Bestehen der Badischen Anilin- & Sodaefabrik AG., am 6. April 1965

*Metallchelate sind als Initiatoren für die Polymerisationen von Vinylverbindungen geeignet. Wie an der Styrolpolymerisation gezeigt wird, hängt die Wirkung der Initiatoren sowohl vom Zentralatom als auch vom Liganden ab. Mangan(III)- und Kobalt(III)-Chelate aliphatischer 1,3-Dicarbonylverbindungen sind am wirksamsten. – Durch  $\gamma$ - oder UV-Bestrahlung, oder durch Kombination mit Cokatalysatoren wie organischen Halogenverbindungen oder mehrfach ungesättigten Kohlenwasserstoffen lassen sich die Metallchelat-Initiatoren aktivieren. Ein radikalischer Polymerisationsmechanismus ist wahrscheinlich. Das Metallzentralatom beeinflußt dabei den sterischen Bau der Polymerkette.*

Metallchelate sind seit langem bekannt und verhältnismäßig leicht zugänglich [1]. Was Polymere anbelangt, so war bisher bekannt, daß einige Chelate, beispielsweise die des Kobalts, Mangans oder Kupfers, die Lufthärtung von Lacken und Harzen beschleunigen (Sikkativen). Kombiniert mit Metallalkylen bilden Acetylacetone des Titans, Vanadiums oder Kobalts Ziegler-Natta-Katalysatoren für die Polymerisation von Olefinen; ferner beschleunigen Metallchelate die Polyaddition organischer Isocyanate [2]. Die Metallchelate werden besonders wegen ihrer Löslichkeit in organischen Flüssigkeiten geschätzt.

Bei Versuchen zur Cyclooligomerisierung des Äthylens setzten wir Acetylacetone (1) von Metallen der VIII.



[1] F. Gach, Mh. Chem. 21, 89 (1900).

[2] Brit. Pat. 886 626 (2. Sept. 1959), Erf.: D. M. O'Mant u. H. J. Twitchell, Imperial Chemical Industries.

Gruppe des Periodensystems als Katalysatoren ein und erhielten zu unserer Überraschung Polyäthylen. Dieser Befund gab den Anstoß, die Auslösung der Vinylpolymerisation durch Metallchelate allgemein zu untersuchen. Wegen der Variationsmöglichkeiten sowohl für das Zentralatom als auch für den Ligand hat man fast unbegrenzt viele Metallchelate zur Auswahl.

### 1. Prüfung der Wirksamkeit von Metallchelaten als Polymerisationsinitiatoren

Wir haben die Abhängigkeit der Initiatorwirkung vom Zentralatom und vom Ligand an der Styrolpolymerisation untersucht. Dazu wurde stabilisatorfreies Styrol mit je 0,5 Gew.-% Metallchelat in einer Stickstoffatmosphäre eine Stunde erwärmt und dann der Umsatz zu Polystyrol bestimmt.

#### a) Einfluß des zentralen Metallatoms

Nach Abbildung 1 liefern die Acetylacetone von Metallen der VII. und VIII. Gruppe des Periodensystems unter allen geprüften Metall-acetylacetonaten (siehe Tab. 1) die höchsten Polystyrol-Ausbeuten. Besonders