

Synthese von 6-Alkyl-, 6-Aryl- und 6-Heteroaryl-2,4-dichlor-1,3,5-triazinderivaten und ihre Verwendung als Reaktivsysteme für Baumwoll-Reaktivfarbstoffe

F. Lehr, M. Greve

Forschung Farben/Chemikalien der Sandoz AG, CH-4002 Basel, Switzerland

und

A. R. Katritzky

Department of Chemistry, University of Florida, Gainesville, Florida 32611, USA

(Received: 17 December, 1985)

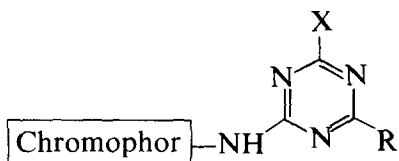
SUMMARY

Synthetic methods are described for 6-alkyl-, 6-aryl- and 6-heteroaryl-2,4-dichloro-1,3,5-triazines. Condensations of these triazines with amino-azo dyestuffs (e.g. 3-acetylamino-7-amino-4-(4',8'-disulfonaphthyl-2'-azo)-benzene) lead to a variety of reactive dyes, the applications of which for dyeing cotton are discussed.

1. EINLEITUNG

Als Reaktivfarbstoffe bezeichnet man farbige Verbindungen, die im Laufe des Färbeprozesses mit Hilfe bestimmter Gruppierungen (Reaktivsysteme, Anker) eine kovalente chemische Bindung mit dem Substrat (Textilfaser) eingehen.¹ Seit der Erfindung dieser Farbstoffklasse in den Jahren 1952–54 wurde über deren Synthesen, Wirkungsweisen und Eigenschaften mehrfach in Uebersichtsarbeiten berichtet.^{1–14}

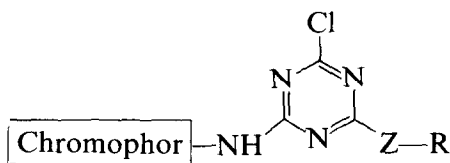
Neben Farbstoffen mit Vinylsulfon- bzw. Sulfatoethylsulfongruppierungen⁵ (®Remazol, Hoechst) oder 2,4,5-Trichlor- bzw. 5-Chlor-2,4-difluorpyrimidin-Systemen^{3,12} (®Levafix EA, Bayer bzw. ®Drimaren, Sandoz sowie ®Cibacron T, Ciba-Geigy) gehören die Triazin-Farbstoffe **1** (®Procion MX, ICI), **2** (®Cibacron, Ciba-Geigy bzw. ®Procion H und ®Procion HE, ICI) und **3** (®Cibacron F, Ciba-Geigy) zu den bedeutendsten Reaktivfarbstoffen.^{6,7}



1 X = Cl, R = Cl

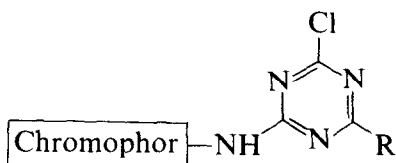
2 X = Cl, R = NH₂, subst. Amin

3 X = F, R = NH₂, subst. Amin



4 Z = O, R = Alkyl, Aryl

5 Z = S, R = Alkyl, Aryl



6 R = H, Alkyl

7 R = Aryl

8 R = Heteroaryl

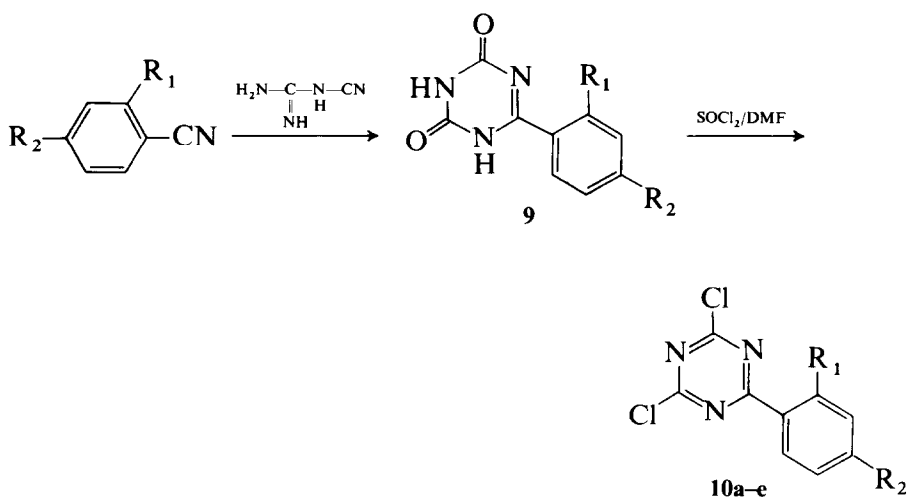
Von den [4'-Alkoxy- bzw. 4'-Aryloxy-2'-chlor-1',3',5'-triazin-6'-yl]-amino-farbstoffen **4** und [4'-Alkylthio- bzw. 4'-arylthio-2'-chlor-1',3',5'-triazin-6'-yl]-amino-farbstoffen **5** erreichte nur das Methoxyderivat **4** (Z = O, R = CH₃) technische Anwendung (®Cibacron Pront, Ciba-Geigy).¹⁵

Die bisher beschriebenen [4'-Alkyl- bzw. 4'-Aryl-2'-chlortriazin-6'-yl]-amino-farbstoffe **6** und **7** zeigen zwar auf Wolle teilweise gutes färberisches Verhalten, auf Baumwolle liefern sie jedoch wegen zu geringer Faseraffinität unbefriedigende Fixierausbeuten;¹⁶ [2'-Chlor-4'-heteroaryltriazin-6'-yl]-amino-farbstoffe **8** sind unseres Wissens bisher nicht bekannt.

In dieser Arbeit werden Synthesewege zu Farbstoffen der allgemeinen Formeln **6–8** aufgezeigt sowie deren färberische Eigenschaften beschrieben.

2. SYNTHESE VON 6-ALKYL-, 6-ARYL- UND 6-HETEROARYL-2,4-DICHLOR-1,3,5-TRIAZINDERIVATEN

Die 6-Aryl-2,4-dichlor-1,3,5-triazinverbindungen **10a–e** wurden auf folgendem Wege erhalten:



Umsetzung von entsprechend substituierten Benzonitrilen mit Dicyandiamin lieferte die 6-Aryl-1,3,5-triazin-2,4-dione **9**,¹⁷ die mit Thionylchlorid/Dimethylformamid in die in Tabelle 1 aufgeführten Chlor-derivate **10a–e** überführt wurden.¹⁸

6-(3'-Chlorphenyl)-2,4-dichlor-1,3,5-triazin **10f** bzw. 6-(4'-Chlorphenyl)-2,4-dichlor-1,3,5-triazin **10g** wurde durch Grignard-Reaktion aus 3- bzw. 4-Brom-1-chlorbenzol und Cyanurchlorid^{19–21} synthetisiert.

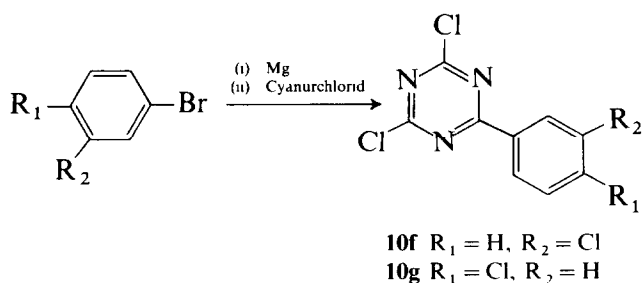
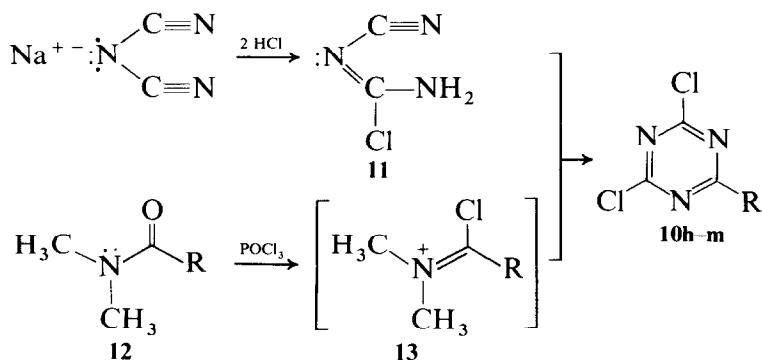


TABELLE 1
2,4-Dichlor-1,3,5-triazinderivate

Verbindung	R_1	R_2	Ausbeute (%)
10a	—H	—H	58
10b	—Cl	—H	51
10c	—CH ₃	—H	30
10d	—CH ₃	—CH ₃	57
10e	—OCH ₃	—H	46

Die Verbindungen **10h–m** wurden durch Reaktion von *N*-Cyanchlorformamidin **11**²² mit den aus den entsprechenden *N,N*-Dimethylcarbonsäureamiden **12**²³ und Phosphoroxychlorid gebildeten Zwischenprodukten **13** hergestellt^{24,25} (siehe Tabelle 2):



2,4-Dichlor-6-(1'-methylpyrrol-2'-yl)-1,3,5-triazin **10n** wurde durch direkte Reaktion von Cyanurchlorid mit *N*-Methylpyrrol erhalten.²⁶

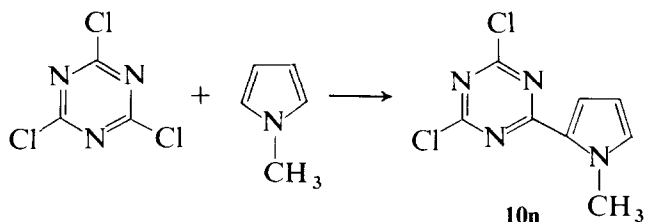
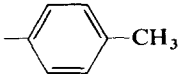
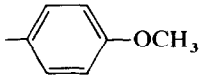




TABELLE 2
2,4-Dichlor-1,3,5-triazinderivate

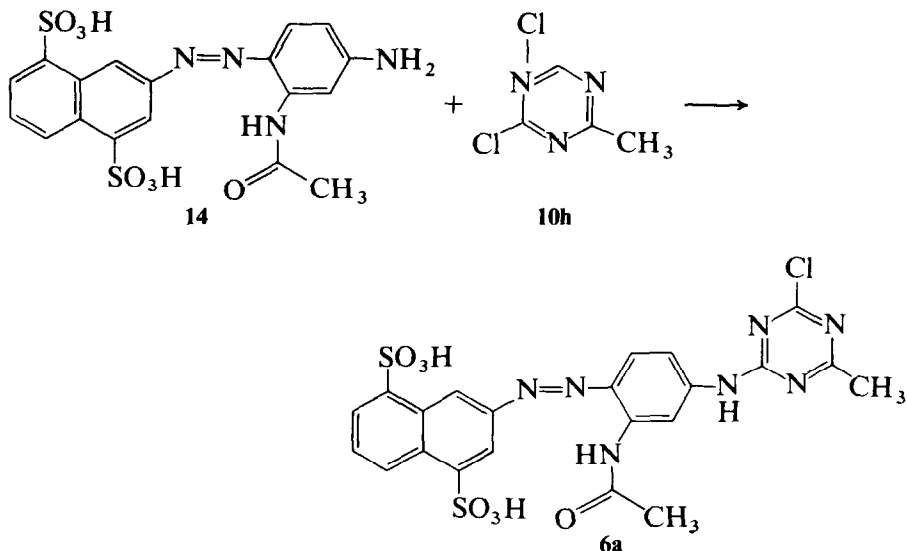
Verbindung	R	Ausbeute (%)
10h	$-\text{CH}_3$	28
10i	$-\text{C}_2\text{H}_5$	32
10j		33
10k		27
10l		20
10m		19

6-Aryl-2,4-dichlor-1,3,5-triazine sind ausserdem durch Reaktion von Aryloylchloriden mit Dicyandiamin^{27,28} sowie anschliessende Chlorierung mit Phosphoroxychlorid zugänglich.^{29,30} 6-Alkyl- und 6-Aryl-2,4-dichlor-1,3,5-triazine lassen sich auch durch Reaktion der entsprechenden Amidine mit Trichlormethylisocyanatdichlorid herstellen,³¹ und die Synthesen von 6-(2'-Heteroaryl)-2,4-dichlor-1,3,5-triazinen sind durch Umsetzung von Cyanurchlorid mit in 2-Stellung metallierten Heteroaromaten möglich.³²

Umsetzungen von Cyanurchlorid mit Pyrrol-, Thiophen- und Furan-derivaten (gegebenenfalls unter AlCl_3 -Katalyse) liefern 6-(2'- und 3'-Heteroaryl)-2,4-dichlor-1,3,5-triazine.²⁶

3. HERSTELLUNG VON REAKTIVFARBSTOFFEN MIT 2-ALKYL-, 2-ARYL- UND 2-HETEROARYL-4-CHLOR-1,3,5-TRIAZIN-SUBSTITUENTEN ALS ANKER

Durch Kondensation von 3-Acetyl-amino-1-amino-4-(4',8'-disulfonaphthyl-2'-azo)-benzol **11** mit 2,4-Dichlor-6-methyl-1,3,5-triazin **10h** in wässrigem Medium wurde der Reaktivfarbstoff **6a** erhalten:



In analoger Weise wurden alle in Tabelle 3 aufgeführten Farbstoffe **6** aus 2,4-Dichlor-6-methyl (bzw. 6-äthyl)-1,3,5-triazin **10h** (bzw. **10i**) und entsprechenden Aminoazofarbstoffen (Chromophoren) hergestellt.

Umsetzung der 6-Aryl-2,4-dichlor-1,3,5-triazinderivate **10a–10c**, **10e–10g** sowie **10k** mit Aminoazofarbstoffen (Chromophoren) lieferte die in Tabelle 4 beschriebenen Farbstoffe **7**.

Aus 2,4-Dichloro-6-(2'-furyl), -6-(2'-thiophenyl) sowie -6-(1'-methylpyrrol-2'-yl)-1,3,5-triazin **10l**, **10m** bzw. **10n** und entsprechenden Aminoazofarbstoffen wurden die Reaktivfarbstoffe **8** der Tabelle 5 erhalten.

4. APPLIKATORISCHE EIGENSCHAFTEN DER REAKTIVFARBSTOFFE **6**, **7**, **8** AUF BAUMWOLLE

Mit allen Farbstoffen **6**, **7** und **8** wurden im Temperaturbereich 40–98°C Baumwollfärbungen nach dem Ausziehverfahren^{10–14} durchgeführt. Dabei zeigten die Modelle **6** (siehe Tabelle 3) fast ausschliesslich Färbemaxima (höchste Farbausbeute, tiefste Anfärbung bei konstanter Farbstoffkonzentration) von 40°C. Die optimalen Färbetemperaturen der Farbstoffe **7** lagen in der Regel bei 60°C, die der 2-(2'-Chlorphenyl)-4-chlor-1,3,5-triazinderivate **7c** und **7k** jedoch über-

raschenderweise bei 40°C (Tabelle 4). Für die Farbstoffe **8** wurden optimale Färbetemperaturen zwischen 40–80°C bestimmt (Tabelle 5).

Die Auszugswerte AW^{10-14} der Farbstoffe **6–8** liegen in der Regel zwischen 70–95% (hohe Faseraffinität), bezüglich Fixierwert FW^{10-14} zeigen besonders die Farbstoffe **7d**, **7h**, **7k** sowie **8a** mit Werten über 70% gutes Reaktivfarbstoffniveau.

Die erhaltenen Baumwollfärbungen weisen gute Licht-, Wasch- und Schweissechtheiten auf und sind gegenüber oxidativen Einflüssen beständig.^{10-14,33,34}

5. EXPERIMENTELLER TEIL

Es werden die folgenden Abkürzungen benutzt: AAV (Allgemeine Arbeitsvorschrift), RV (Rotationsverdampfer), RT (Raumtemperatur), DMF (Dimethylformamid).

5.1. Verwendete Geräte, Chromatographien sowie Herstellung von Ausgangsverbindungen

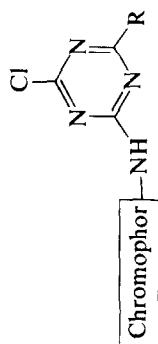
Folgende Geräte wurden benutzt: Schmelzpunkte: Tottoli-Schmelzpunktbestimmungsapparatur (Buechi). VIS-Spektren: Hewlett-Packard Diode Array Spektrophotometer HP 8450 (Angabe des Absorptionsmaximums λ_{\max} in nm). IR-Spektren: Perkin-Elmer-682-Spektrophotometer (Angaben in cm^{-1}). ^1H -NMR-Spektren: Bruker HX-90 sowie Bruker-Spektrospin AM 360. Alle chemischen Verschiebungen sind in δ -Werten in ppm angegeben, bezogen auf Tetramethylsilan als inneren Standard ($\delta = 0$ ppm). Die Kopplungskonstanten J sind in Hz angegeben, folgende Abkürzungen werden für die Multiplizitäten verwendet: s (Singulett), d (Dublett), t (Triplett), qa (Quartett), m (Multiplett), mc (Multiplett, zentriert). Färbungen: AHIBA-Färbeapparaturen mit automatischer Durchzieheinrichtung.

Säulenchromatographie: Flash-Chromatographie:³⁵ 180–200 g Kieselgel 60 (Merck); ca 10 g Substanz werden in Ether gelöst bzw. suspendiert, die Eluierung erfolgt mit Ether–Hexan-Gemischen bei 0.05 bar.

Dünnschichtchromatographie: Fertigfolien Polygram SIL G/UV 254 (Macherey–Nagel).

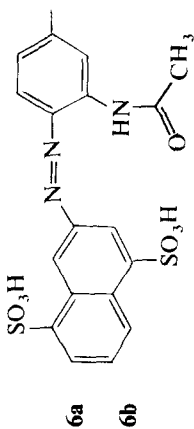
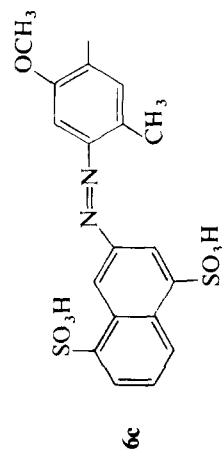
Die Herstellung von *N*-Cyanchlorformamidin **11** erfolgte nach Lit. 22

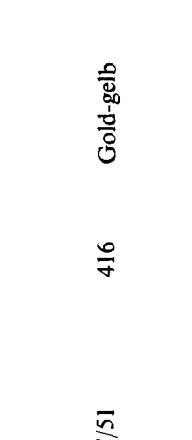

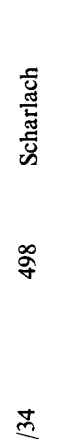
TABELLE 3



Reaktivfarbstoffe 6

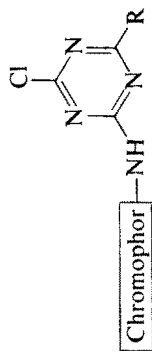
Chromophor	R	Optimale Färbetemperatur (°C)	AW/FW ^a (%)	λ_{\max} (DMF/H ₂ O) (nm)	Nuance auf Baumwolle
	—CH ₃	40	84/30	403	Gelb
	—C ₂ H ₅	40	83/50	403	Gelb
	—CH ₃	60	83/46	400	Gelb

**6b**

	40	87/51	416	Gold-gelb
	40	90/35	498	Scharlach
	40	77/34	498	Scharlach

^a AW, Auszugswert: Farbstoffanteil, der während des Färbeprozesses auf die Faser aufzieht. ¹⁰⁻¹⁴
FW, Fixierwert: Farbstoffanteil, der während des Färbeprozesses kovalent an die Faser gebunden wird. ¹⁰⁻¹⁴

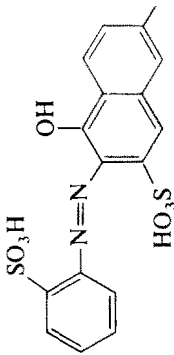

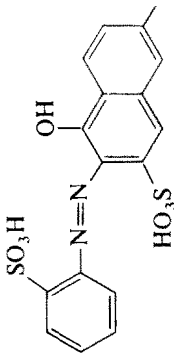
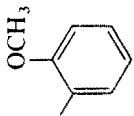
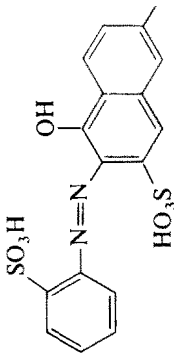
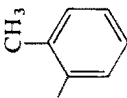
TABELLE 4



Reaktivfarbstoffe 7

Chromophor	R	Optimale Färbetemperatur (°C)	AW/FW (%)	λ_{\max} (DMF/H ₂ O) (nm)	Nuance auf Baumwolle
<div>7a</div>		60	95/66	403	Gelb
<div>7b</div>		60	86/51	406	Gelb

TABELLE 4—fortsetzung

Chromophor	R	Optimale Färbetemperatur (°C)	AW/FW (%)	λ_{max} (DMF/H ₂ O) (nm)	Nuance auf Baumwolle
7g 		60	91/64	482	Orange
7h 		40–60	82/71	481	Orange
7i 		60	71/50	482	Orange

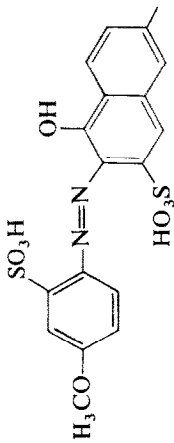
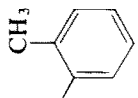
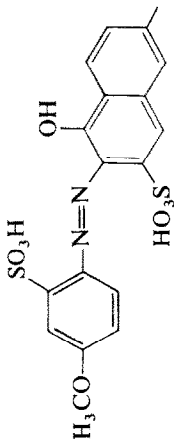
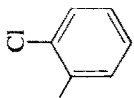
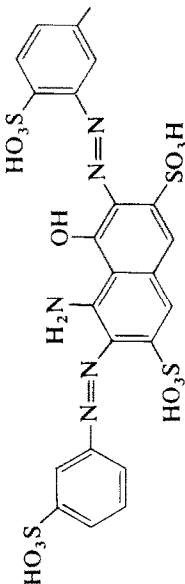

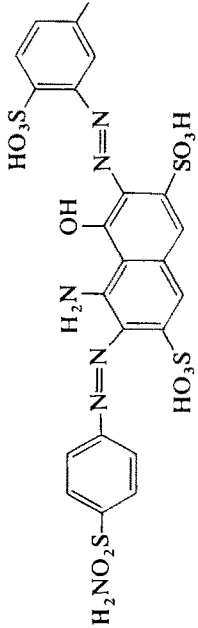
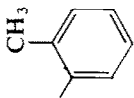
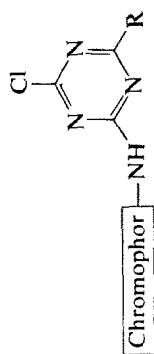
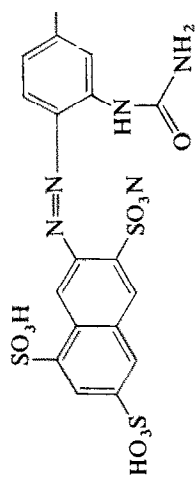
7j			60	82/57	497	Scharlach
7k			40	97/71	498	Scharlach
7l			60	91/72	585	Marine-blau
7m			60	81/40	608	Marine-blau

TABELLE 5



Reaktivfarbstoffe 8

Chromophor	R	Optimale Färbetemperatur (°C)	AW/FW (%)	λ_{\max} (DMF/H ₂ O) (nm)	Nuance auf Baumwolle
		60	97/72	404	Gelb
		60	96/59	404	Gelb
		80	83/48	404	Gelb



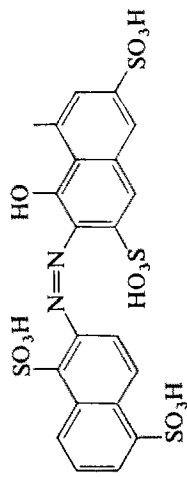
8d

40-60

89/64

419

Gold-gelb

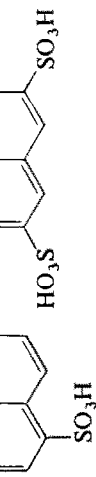


8e

40

87/60

Rot

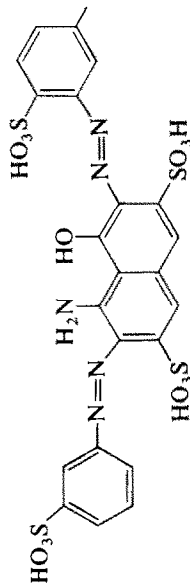


8f

40

67/45

Rot



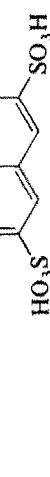
8g

40-60

88/62

586

Marine-blau



8h

60-80

92/58

588

Marine-blau



aus Natriumdicyanamid (Degussa), die der *N,N*-Dimethylcarbonsäureamide **12** nach Lit. 23 bzw. Lit. 36 aus Dimethylamin sowie den entsprechenden käuflichen Carbonsäurechloriden.

Alle angegebenen Ausbeuten sind nicht optimiert.

5.2. Herstellung von 6-Alkyl-, 6-Aryl- und 6-Heteroaryl-2,4-dichlor-1,3,5-triazinderivaten 10

5.2.1. Herstellung der Triazinverbindungen 10a–10e

Allgemeine Arbeitsvorschrift 1 (AAV 1):^{17,18} In einem 2L Kolben mit Rührer, Rückflusskühler, Thermometer und Tropftrichter werden bei 120°C zu einem Gemisch aus 0.95 mol Benzonitril (bzw. entsprechend substituiertes Benzonitril), 200 g 2-Methoxyethanol und 10 g Kaliumhydroxid innerhalb von 45 Minuten portionenweise 100 g Dicyandiamid zugesetzt. Nach 4 Stunden Rühren bei 118–120°C werden bei 90–95°C 400 g 50%ige Natronlauge innerhalb 10 Minuten zugetropft, und es wird weitere 10–12 Stunden bei 118–120°C gerührt. Nach Abkühlen auf 90°C wird 1 L Wasser zugegeben, und nach dem Abkühlen auf RT wird das Reaktionsgemisch zu weiteren 3 L Wasser gegossen. Nach kurzem Rühren mit 15 g Aktivkohle wird abfiltriert, das Filtrat wird mit *ca* 470 ml 30%iger Salzsäure auf pH = 4 gestellt und weitere 5 Stunden bei RT gerührt. Das jeweils ausgefallene 6-Aryl-1,3,5-triazin-2,4-dionderivat **9** wird abgesaugt und im Vakuum bei 80°C getrocknet.

0.84 mol **9** werden mit 490 ml Thionylchlorid im 1.5 L Kolben mit Rührer, Rückflusskühler, Thermometer sowie Tropftrichter auf 55°C erwärmt (zur Verbesserung der Rührbarkeit muss eventuell weiteres Thionylchlorid zugegeben werden). Innerhalb 30–60 Minuten werden 80 g Dimethylformamid zugegeben, wobei das Reaktionsgemisch leicht unter Rückfluss siedet. Bei 60–65°C wird nun solange gerührt, bis eine gelbliche Lösung entsteht (4–16 Stunden), anschliessend wird das überschüssige Thionylchlorid im Vakuum bei *ca* 45–60 mm abdestilliert. Der Rückstand wird auf 10°C abgekühlt und mit einer Schlauchquetschpumpe zu einer Vorlage von 1 L Eiswasser gepumpt. Bei 0–10°C wird *ca* 1 Stunde nachgerührt, der Niederschlag wird abfiltriert, mit Wasser gewaschen und im Exsikkator über Phosphorpentoxid getrocknet.

Die auf diese Weise erhältlichen Verbindungen **10a–10e** lassen sich ohne weitere Reinigungsoperationen zur Synthese der Reaktivfarbstoffe **7** verwenden.

2,4-Dichlor-6-phenyl-1,3,5-triazin 10a: Aus 97.9 g (0.95 mol) Benzonitril werden nach AAV 1 125 g (58% d.Th.) **10a** erhalten.

Schmp. 120°C (Lit. 18: 121°C).

$C_9H_5Cl_2N_3$ (226.1) ber.: C, 47.8%; H, 2.2%; Cl, 31.4%; N, 18.6%.
gef.: C, 47.1%; H, 2.4%; Cl, 31.4%; N, 18.1%.

6-(2'-Chlorphenyl)-2,4-dichlor-1,3,5-triazin 10b: 130.6 g (0.95 mol) 2-Chlorbenzonitril liefern nach AAV 1 126.9 g (51% d.Th.) **10b**.

Schmp. 150–153°C (Lit. 37: 152–154°C).

$C_9H_4Cl_3N_3$ (260.5) ber.: C, 41.5%; H, 1.5%; Cl, 40.8%; N, 16.1%.
gef.: C, 41.5%; H, 1.9%; Cl, 39.2%; N, 15.7%.

6-(2'-Methylphenyl)-2,4-dichlor-1,3,5-triazin 10c: 117 g (1.0 mol) 2-Methylbenzonitril liefern nach AAV 1 73 g (30% d.Th.) **10c**.

Schmp. 113–113.5°C nach Säulenchromatographie.

1H -NMR ($CDCl_3$, 360 MHz): 2.72 (s, 3H, $C(2')-CH_3$), 7.36 (mc, 2H, $H-C(3') + H-C(5')$), 7.50 (mc, 1H, $H-C(4')$), 8.23 (dd, $J = 9$ Hz, $J = 3$ Hz, 1H, $H-C(6')$).

$C_{10}H_7Cl_2N_3$ (240.1) ber.: C, 50.0%; H, 2.9%; Cl, 29.5%; N, 17.5%.
gef.: C, 50.2%; H, 3.0%; Cl, 30.0%; N, 17.6%.

6-(2',4'-Dimethylphenyl)-2,4-dichlor-1,3,5-triazin 10d: 131 g (1.0 mol) 2,4-Dimethylbenzonitril liefern nach AAV 1 144 g (57% d.Th.) **10d**.

Schmp. 139–140°C nach Säulenchromatographie.

1H -NMR ($CDCl_3$, 360 MHz): 2.40 (s, 3H, $C(4')-CH_3$), 2.70 (s, 3H, $C(2')-CH_3$), 7.15 (mc, 2H, $H-C(3') + H-C(5')$), 8.19 (d, $J = 9$ Hz, $H-C(6')$).

$C_{11}H_9Cl_2N_3$ (254.1) ber.: C, 52.0%; H, 3.6%; Cl, 27.9%; N, 16.5%.
gef.: C, 52.0%; H, 3.5%; Cl, 28.4%; N, 16.2%.

6-(2'-Methoxyphenyl)-2,4-dichlor-1,3,5-triazin 10e: 50.5 g (0.38 mol) 2-Methoxybenzonitril liefern nach AAV 1 45 g (46% d.Th.) **10e**.

Schmp. 140–142°C nach Säulenchromatographie.

1H -NMR ($CDCl_3$, 360 MHz): 3.94 (s, 3H, $C(2')-OCH_3$), 7.0–7.15 (m, 2H, $H-C(3') + H-C(5')$), 7.57 (mc, 1H, $H-C(4')$), 8.02 (dd, $J = 9$ Hz, $J = 3$ Hz, 1H, $H-C(6')$).

$C_{10}H_7Cl_2N_3O$ (256.1) ber.: C, 46.9%; H, 2.8%; Cl, 27.7%; N, 16.4%;
O, 6.2%.
gef.: C, 46.6%; H, 2.7%; Cl, 27.7%; N, 16.1%;
O, 6.8%.

5.2.2. Herstellung der Triazinverbindungen 10h–10m

Allgemeine Arbeitsvorschrift 2 (AAV 2):^{24,25} In einem 500 ml Kolben mit Rührer, Rückkühler (Calciumchlorid-Trockenrohr), Thermometer sowie Tropftrichter werden 0.12 mol des betreffenden *N,N*-Dimethylcarbonamids in 240 ml Methylenchlorid gelöst. Innerhalb 15–20 Minuten werden 11 ml Phosphoroxychlorid zugetropft, wobei eine schwache Exothermie beobachtet wird. Nach ca 30 Minuten werden 12.4 g (0.12 mol) *N*-Cyanchlorformamidin **11** portionenweise zugegeben, und es wird anschliessend 20 Stunden bei RT gerührt, wobei eine orangefarbene Lösung entsteht. Das Reaktionsgemisch wird im Scheidetrichter dreimal mit je 100 ml Wasser gewaschen und über Glaubersalz getrocknet. Nach Entfernung des Lösungsmittels im RV wird das erhaltene Rohprodukt durch Flash-Chromatographie³⁵ bzw. durch Umkristallisation gereinigt.

2,4-Dichlor-6-methyl-1,3,5-triazin 10h: Aus 10.5 g (11.1 ml; 0.12 mol) *N,N*-Dimethylacetamid werden nach AAV 2 ca 8–9 g Rohprodukt erhalten.

Säulenchromatographie liefert 5.5 g (28% d.Th.) **10h**.

Schmp. 96–98°C (Lit. 20: 98°C).

$C_4H_3Cl_2N_3$ (164.0) ber.: C, 29.2%; H, 1.8%; Cl, 43.3%; N, 25.6%.
gef.: C, 28.4%; H, 1.9%; Cl, 43.0%; N, 24.8%.

2,4-Dichlor-6-ethyl-1,3,5-triazin 10i: 12.1 g (0.12 mol) *N,N*-Dimethylpropionamid liefern nach AAV 2 ca 10 g Rohprodukt, aus dem durch Säulenchromatographie 6.9 g (32% d.Th.) **10i** isoliert werden.

Schmp. 34–36°C (Lit. 20: 35°C).

$C_5H_5Cl_2N_3$ (178.0) ber.: C, 33.7%; H, 2.8%; Cl, 39.8%; N, 23.6%.
gef.: C, 34.3%; H, 3.0%; Cl, 38.5%; N, 23.2%.

6-(4'-Methylphenyl)-2,4-dichlor-1,3,5-triazin 10j: Aus 8.2 g (0.05 mol) *N,N*-Dimethyl-*p*-toluolylamid werden nach AAV 2 und Umkristallisation aus Ethanol 4.0 g (33% d.Th.) **10j** erhalten.

Schmp. 148–151°C.

¹H-NMR (CDCl₃–DMSO, 90 MHz): 2.47 (s, 3H, C(4')–CH₃), 7.25–8.45 (AB-System); A-Teil: 7.30 (*J* = 9 Hz, 2H, H–C(3') + H–C(5')); B-Teil: 8.33 (*J* = 9 Hz, 2H, H–C(2') + H–C(6')).

$C_{10}H_7Cl_2N_3$ (240.1) ber.: C, 50.0%; H, 2.9%; Cl, 29.5%; N, 17.5%.
gef.: C, 50.2%; H, 3.1%; Cl, 29.6%; N, 17.6%.

6-(4'-Methoxyphenyl)-2,4-dichlor-1,3,5-triazin 10k: Aus 9.5 (0.05 mol) *N,N*-Dimethyl-*p*-methoxybenzoylamid werden nach AAV 2 und Umkristallisation aus Ethanol 3.5 g (27% d.Th.) **10k** erhalten.

Schmp. 130–134°C.

¹H-NMR (CDCl₃–DMSO, 90 MHz): 3.93 (s, 3H, C(4')–OCH₃), 6.9–8.65 (AB-System); A-Teil: 7.00 (*J* = 9 Hz, 2H, H–C(3') + H–C(5')); B-Teil: 8.43 (*J* = 9 Hz, 2H, H–C(2') + H–C(6')).

C₁₀H₇Cl₂N₃O ber.: C, 46.9%; H, 2.8%; Cl, 27.7%; N, 16.4%;
(256.1) O, 6.2%.

gef.: C, 47.4%; H, 2.9%; Cl, 27.0%; N, 16.5%;
O, 7.2%.

2,4-Dichlor-6-(2'-furyl)-1,3,5-triazin 10l: Nach AAV 2 werden aus 13.3 g (0.096 mol) *N,N*-Dimethyl-2-furamid,³⁶ 9 ml Phosphoroxychlorid sowie 9.8 g (0.096 mol) *N*-Cyanchlorformamidin *ca* 8 g Rohprodukt erhalten.

Säulenchromatographie liefert 4.1 g (20% d.Th.) **10l** vom Schmp. 104–105°C.

¹H-NMR (CDCl₃, 90 MHz): 6.67 (dd, *J* = 4 Hz, *J* = 3 Hz, 1H, H–C(4')), 4.6–4.85 (m, 2H, H–C(3') + H–C(5')).

C₇H₃Cl₂N₃O (216.0) ber.: C, 38.9%; H, 1.4%; Cl, 32.8%; N, 19.5%;
O, 7.4%.

gef.: C, 39.4%; H, 1.4%; Cl, 32.2%; N, 19.7%;
O, 7.4%.

2,4-Dichlor-6-(2'-thienyl)-1,3,5-triazin 10m: Nach AAV 2 werden aus 12.4 g (0.08 mol) *N,N*-Dimethyl-2-thiophenamid, 7.5 ml Phosphoroxychlorid sowie 8.3 g (0.080 mol) *N*-Cyanchlorformamidin *ca* 10 g Rohprodukt erhalten.

Säulenchromatographie liefert 3.5 g (19% d.Th.) **10m** vom Schmp. 149–150°C.

¹H-NMR (CDCl₃, 90 MHz): 7.20 (dd, *J* = 4 Hz, *J* = 5 Hz, 1H, H–C(4')), 7.75 (dd, *J* = 5 Hz, *J* = 1 Hz, 1H, H–C(5')), 8.23 (dd, *J* = 4 Hz, *J* = 1 Hz, 1H, H–C(3')).

C₇H₃Cl₂N₃S (232.1) ber.: C, 36.2%; H, 1.3%; Cl, 30.6%; N, 18.1%;
S, 13.8%.

gef.: C, 36.8%; H, 1.5%; Cl, 29.9%; N, 17.9%;
S, 14.2%.

5.2.3. Herstellung der Triazinverbindungen **10f**, **10g** und **10n**

6-(3'-Chlorphenyl)-2,4-dichlor-1,3,5-triazin 10f:¹⁹⁻²¹ Eine aus 6.3 g (0.26 mol) Magnesiumspänen sowie 50.7 g (31.2 ml; 0.265 mol) 3-Bromchlorbenzol in 100 ml Ether hergestellte Grignard-Lösung wird unter Eiskühlung zu einer Lösung von 46.1 g (0.25 mol) Cyanurchlorid in 200 ml Toluol innerhalb *ca* 15 Minuten zugetropft, wobei der Temperatur nicht über 5°C steigen soll.

Es wird *ca* 90 Minuten bei 0–5°C nachgerührt, anschliessend lässt man über Nacht auf RT aufwärmen. Das Reaktionsgemisch wird nun im RV eingengt, wonach der Rückstand in einer Soxhlet Apparatur *ca* 30 Stunden mit 2–3 L Hexan extrahiert wird. Nach Entfernung des Lösungsmittels im RV verbleiben 50.2 g (77% d.Th.) **10f**.

Schmp. 100–103°C (aus Hexan).

¹H-NMR (CDCl₃, 360 MHz): 7.48 (t, *J* = 9 Hz, 1H, H—C(5')), 7.62 (mc, 1H, H—C(4')), 8.40 (mc, 1H, H—C(6')), 8.49 (mc, 1H, H—C(2')).
C₉H₄Cl₃N₃ (260.5) ber.: C, 41.5%; H, 1.5%; Cl, 40.8%; N, 16.1%.
gef.: C, 42.7%; H, 1.4%; Cl, 40.1%; N, 16.2%.

6-(4'-Chlorphenyl)-1,2,4-dichlor-1,3,5-triazin 10g: In analoger Weise wird eine aus 6.3 g (0.26 mol) Magnesiumspänen sowie 50.7 g (0.265 mol) 4-Bromchlorbenzol hergestellte Grignard-Lösung mit 46.1 g (0.25 mol) Cyanurchlorid umgesetzt. Das Reaktionsgemisch wird im RV eingengt, der Rückstand wird in einer Soxhlet Apparatur *ca* 30 Stunden mit 2–3 L Hexan extrahiert, wonach bei Abkühlen der Hexanlösung 33.3 g (51% d.Th.) **10g** auskristallisieren.

Schmp. 149–151°C.

¹H-NMR (CDCl₃, 360 MHz): 7.45–8.5 (AB-System); A-Teil: 7.52 (*J* = 9 Hz, 2H, H—C(3') + H—C(5')); B-Teil: 8.47 (*J* = 9 Hz, 2H, H—C(2') + H—C(6')).

C₉H₄Cl₃N₃ (260.5) ber.: C, 41.5%; H, 1.5%; Cl, 40.8%; N, 16.1%.
gef.: C, 41.8%; H, 1.3%; Cl, 40.6%; N, 16.1%.

2,4-Dichlor-6-(1-methylpyrrol-2-yl)-1,3,5-triazin 10n:²⁶ In einem 500 ml Kolben mit Rührer, Thermometer sowie Rückflusskühler mit Gasableitungsrohr wird eine Lösung von 46.1 g (0.25 mol) Cyanurchlorid und 21.1 g (23.2 ml; 0.26 mol) *N*-Methylpyrrol in 200 ml Toluol 6 Stunden am Rückfluss gekocht. Nach Abkühlung auf RT wird das

Reaktionsgemisch im Scheidetrichter nacheinander mit 100 ml Wasser, 100 ml 5%iger Natriumbicarbonatlösung und 100 ml Wasser gewaschen.

Trocknung über Glaubersalz und Entfernung des Lösungsmittels im RV liefern *ca* 51 g Rohprodukt, das zur Abtrennung von nicht umgesetztem Cyanurchlorid mit 750 ml Hexan unter Rühren auf Siedetemperatur erhitzt wird. Es wird über Nacht auf RT abkühlen gelassen, abfiltriert und im Vakuum über Diphosphorpentoxid getrocknet. Man erhält 37.5 g **10n** (66% d.Th.) vom Schmp. 156–157°C (Lit. 26: 157°C). ¹H-NMR (CDCl₃, 90 MHz): 4.06 (s, 3H, N—CH₃), 6.24 (mc, 1H, H—C(4')), 6.97 (mc, 1H, H—C(3')), 7.48 (mc, 1H, H—C(3')).

C₈H₆Cl₂N₄ (229.1) ber.: C, 41.9%; H, 2.6%; Cl, 31.0%; N, 24.5%.
gef.: C, 41.8%; H, 2.7%; Cl, 31.0%; N, 24.4%.

5.3. Synthese der Reaktivfarbstoffe 6–8

Die zur Synthese der Reaktivfarbstoffe **6–8** erforderlichen Aminoazofarbstoffe (Chromophore) lassen sich durchwegs nach bekannten Methoden herstellen.^{38–46}

Zur Herstellung des Reaktivfarbstoffs **6a** werden in einem 1L Kolben mit Rührer, Thermometer, pH-Elektrode sowie Rückflusskühler 9.3 g (0.02 mol) 3-Acetyl-amino-1-amino-4-(4',8'-disulfonaphthyl-2'-azo)-benzol **14**³⁸ in 400 ml Wasser gelöst und mit 3.6 g (0.022 mol) 2,4-Dichlor-6-methyl-1,3,5-triazin **10h** versetzt. Es wird bei RT solange gerührt (*ca* 1.5 Stunden), bis gemäss Dünnschichtchromatogramm (Laufmittel: Gemisch aus 300 ml Ethylmethylketon, 120 ml 25%ige wässrige Ammoniaklösung und 100 ml Diethylamin) vollständiger Umsatz stattgefunden hat. Durch tropfenweise Zugabe von 10%iger Soda-Lösung wird während der Reaktion stets ein pH-Wert von 6–7 gehalten. Zur Isolierung des Reaktionsproduktes **6a** werden 25 g Kochsalz pro 100 ml Reaktionslösung portionenweise zugegeben. Der ausgefallene Farbstoff wird abgesaugt, bei 50–60°C im Vakuum getrocknet und in einer Mühle pulverisiert. Der in dem gelben Pulver vorhandene Farbstoffanteil (neben anorganischen Salzen) wird durch Titration bestimmt.⁴⁷

Während die Umsetzungen der 6-Alkyl-2,4-dichlor-1,3,5-triazinverbindungen **10h** und **10i** mit Aminoazofarbstoffen (Chromophoren) zu Reaktivfarbstoffen **6** (Tabelle 3) bei RT erfolgen, muss bei den Kondensationen mit 6-Aryl-2,4-dichlor-1,3,5-triazinderivaten **10a–10e** sowie **10j–10k** zu **7** (Tabelle 4) auf 40–50°C erwärmt werden, wobei die

Reaktionszeiten bis zu 20 Stunden betragen können. Im Falle der 2,4-Dichlor-6-(1'-heteroaryl)-1,3,5-triazinverbindungen **10l** bzw. **10m** ist eine Reaktionstemperatur von *ca* 40°C erforderlich; bei den Umsetzungen mit **10n** muss auf 60–65°C erwärmt werden (siehe Reaktivfarbstoffe **8**, Tabelle 5). Die Ausbeuten dieser Reaktionen betragen in der Regel zwischen 80–90%.

5.4. Applikatorische Prüfungen der Reaktivfarbstoffe auf Baumwolle

5.4.1. Bestimmung der optimalen Färbetemperaturen

In AHIBA-Färbeapparaturen werden vier Färbebäder, die jeweils 100 ml Wasser, 0.1 g des zu prüfenden Reaktivfarbstoffs sowie 5 g Kochsalz enthalten, auf zunächst 30°C erwärmt. Es werden jeweils 5 g gebleichtes Baumwoll-Tricot eingetragen und nach weiteren 30 Minuten werden jeweils 2 g Soda zugefügt. Nach weiteren 30 Minuten wird innerhalb von 30 Minuten auf die jeweilige Färbetemperatur von 40, 60, 80 und 98°C erwärmt. Nach einer Färbezeit von 60 Minuten bei der jeweiligen Temperatur wird das Gewebe 3 Minuten in fließendem kaltem Wasser, dann 3 Minuten in fließendem heissem Wasser gespült. Darauf wird das gefärbte Material 15 Minuten in 200 ml Seifenlösung ausgekocht, nochmals 3 Minuten in fließendem heissem Wasser gespült und im Trockenschrank bei *ca* 70°C getrocknet.

Durch visuellen Vergleich der einzelnen Färbungen lässt sich leicht feststellen, bei welcher Temperatur die höchste Farbstoff-Fixierung erfolgt (Färbemaximum, optimale Färbetemperatur, siehe Tabellen 3–5).

5.4.2. Bestimmung von Auszugswert *AW* und Fixierwert *FW*

Aus dem bei der optimalen Temperatur gefärbten Muster wird durch farbmetrische Messung die Farbstoffmenge bestimmt, die zu Färbungen in 1/1 Richttyptiefe führt.⁴⁸

Mit dieser Farbstoffmenge wird die Baumwollfärbung nach obiger Färbevorschrift bei der optimalen Färbetemperatur wiederholt, wobei durch Extinktionsmessungen des Färbebades vor und nach der Färbung sowie der bei den Spülvorgängen erhaltenen Farbstofflösung die Auszugswerte AW^{10-14} sowie die Fixierwerte FW^{10-14} bestimmt werden (siehe Tabellen 3–5).

Echtheitsprüfungen werden nach international festgelegten Normen durchgeführt.^{10-14,33,34}

DANK

Wir danken den Herren C. Borg, R. Iseli, T. Kessler, G. Voegtlin und M. Weibel für die Durchführung der Synthesereaktionen, Frau T. Zardin für die Bearbeitung der ¹H-NMR-Spektren, Frau R. Tyralla und Frau V. Zeman für die Ausführung der Elementaranalysen, Herrn H. Salathe für die Aufnahme der VIS-Spektren, Herrn H. Ulshoefer und seinen Mitarbeitern für die applikatorischen Prüfungen auf Baumwolle sowie Frau M. Altoka für die Mithilfe bei der Abfassung des Manuskripts. Unser besonderer Dank gilt Herrn Prof. Dr E. J. Moriconi sowie Herrn Dr W. Baumann für Anregungen und Diskussionsbeiträge bei der Durchführung dieser Arbeit.

LITERATURVERZEICHNIS

1. H. Zollinger, *Angew. Chem.*, **73**, 125 (1961).
2. E. Siegel, *Chimia Supplementum*, 100 (1968).
3. E. Siegel, in *The Chemistry of Synthetic Dyes*, Vol. VI, Reactive Dyes, ed. K. Venkataraman. New York and London, Academic Press (1972).
4. D. W. Ramsay, *J. Soc. Dyers Colour.*, **97**, 102 (1981); *Chem. Abstr.*, **95**, 26 588j (1981).
5. H. U. von der Eltz, *Melliand Textilber.*, **63**, 798 (1982); *Chem. Abstr.*, **97**, 217 827 (1982).
6. C. V. Stead, *Dyes and Pigments*, **3**, 161 (1982); *Chem. Abstr.*, **96**, 201 238q (1982).
7. E. Brunnschweiler und G. Siegrist, *Textilveredlung*, **19**, 305 (1984); *Chem. Abstr.*, **102**, 80 139q (1985).
8. U. Kirner, *Melliand Textilber.*, **65**, 696 (1984); *Chem. Abstr.*, **101**, 231 792e (1984).
9. I. D. Rattee, *Rev. Prog. Color. Relat. Top.*, **14**, 50 (1984); *Chem. Abstr.*, **103**, 197 357w (1985).
10. M. Haelters, *Melliand Textilber.*, **61**, 1016 (1980); *Chem. Abstr.*, **94**, 141 057b (1981).
11. P. Elzer, *Melliand Textilber.*, **59**, 986 (1978); *Chem. Abstr.*, **91**, 92 873s (1979).
12. U. Ruf und W. B. Egger, *Textilveredlung*, **13**, 304 (1978); *Chem. Abstr.*, **89**, 148 036z (1978).

13. H. Gerber, *Textilveredlung*, **8**, 224 (1973); *Chem. Abstr.*, **78**, 148 847n (1973).
14. M. Capponi und R. C. Senn, *Chimia*, **19**, 271 (1965).
15. Siehe 3, S. 136–9.
16. Siehe 3, S. 139–41.
17. BASF, Deutsche Auslegeschrift 1 026 436 (30.3.1955); *Chem. Abstr.*, **52**, 7 720i (1958).
18. BASF, Deutsche Auslegeschrift 1 178 052 (12.8.1959); *Chem. Abstr.*, **61**, 16 080g (1964).
19. A. Ostrogovich, *Chem. Ztg.*, **36**, 738 (1912); *Chem. Abstr.*, **6**, 2911 (1912).
20. R. Hirt, H. Nidecker und R. Berchtold, *Helv. Chim. Acta*, **33**, 1365 (1950).
21. C. Grundmann, H. Ulrich und A. Kreutzberger, *Chem. Ber.*, **86**, 181 (1953).
22. E. Allenstein, *Z. Anorg. Allgem. Chem.*, **322**, 265 (1963); *Chem. Abstr.*, **59**, 8589c (1963).
23. A. H. Schlesinger und E. J. Prill, *J. Am. Chem. Soc.*, **78**, 6123 (1956).
24. R. L. N. Harris, *Synthesis*, 907 (1981).
25. R. L. N. Harris, PCT, WO 81/03020 (22.4.1980); *Chem. Abstr.*, **96**, 104 284u (1982).
26. J. K. Chakrabarti und D. E. Tupper, *J. Heterocyclic Chem.*, **11**, 417 (1974).
27. P. Adams, D. W. Kaiser, D. E. Nagy, G. A. Peters, R. L. Sperry und J. T. Thurston, *J. Org. Chem.*, **17**, 1162 (1952).
28. H. Koopman, *Recueil*, **80**, 158 (1961).
29. F. C. Schaefer, J. T. Geoghegan und D. W. Kaiser, *J. Amer. Chem. Soc.*, **77**, 5918 (1955).
30. A. E. S. Fairfull und D. A. Peak, *J. Chem. Soc.*, 803 (1955).
31. Bayer, Deutsche Patentschrift DE 1 178 437 (22.12.1962); *Chem. Abstr.*, **61**, 16 081d (1964).
32. J. K. Chakrabarti, R. W. Goulding und A. Todd, *J. Chem. Soc., Perkin I*, 2499 (1973).
33. W. Kruker, *Textilveredlung*, **19**, 335 (1984).
34. H. Heuberger, *Textilveredlung*, **9**, 517 (1974).
35. W. C. Still, M. Kahn und A. Mitra, *J. Org. Chem.*, **43**, 2923 (1978).
36. R. I. Meltzer, A. D. Lewis und J. A. King, *J. Amer. Chem. Soc.*, **77**, 4062 (1955).
37. *Beilsteins Handbuch der Organischen Chemie*, Bd. 26, E III/IV, S. 192.
38. Sandoz, Deutsche Offenlegungsschrift DE 3 244 999 (11.12.1981); *Chem. Abstr.*, **99**, 141 483r (1983).
39. Sandoz, Deutsche Offenlegungsschrift DE 3 331 861 (13.9.1982); *Chem. Abstr.*, **101**, 24 970w (1984).
40. Sandoz, Deutsche Offenlegungsschrift DE 3 332 212 (17.9.1982); *Chem. Abstr.*, **101**, 8 707k (1984).
41. Sandoz, Brit. Pat. Appl., GB 2 064 571 (6.12.1979); *Chem. Abstr.*, **96**, 21 275r (1982).
42. ICI, Brit. Pat. Appl., GB 2 057 479 (17.7.1979); *Chem. Abstr.*, **95**, 134 368w (1981).
43. Sandoz, Deutsche Offenlegungsschrift DE 3 043 915 (6.12.1979); *Chem. Abstr.*, **95**, 117 059d (1981).

44. Cassella, Deutsche Offenlegungsschrift DE 2 614 550 (3.4.1976); *Chem. Abstr.*, **88**, 51 938 m (1978).
45. Sumitomo Chemical Co., Eur. Pat. Spec. EP 22 265 (6.7.1979); *Chem. Abstr.*, **94**, 193 701b (1981).
46. Bayer, Deutsche Offenlegungsschrift DE 3 151 959 (30.12.1981); *Chem. Abstr.*, **99**, 124 079w (1983).
47. E. Knecht und E. Hibbert, *New Reduction Methods in Volumetric Analysis*. London, Longmans, Green and Co.; *Chem. Abstr.*, **13**, 105 (1919).
48. H. A. Christ, *Textilueredlung*, **20**, 241 (1985).