

stanz $R_f = 0,464$ und war nicht von racemischem Mevalolacton zu unterscheiden. Auch die in flüssigem Zustand aufgenommenen IR.-Absorptionsspektren der beiden Präparate waren in jeder Beziehung identisch. Zur Analyse wurde eine Probe zweimal im Kragenkolben bei $107^\circ/0,03$ Torr destilliert. $[\alpha]_D = +10,5^\circ$ ($c = 2,2$ in Chloroform); $n_D = 1,471$.

$C_6H_{10}O_3$ Ber. C 55,37 H 7,75% Gef. C 54,92 H 7,97%

Das aus dem Lacton nach den Angaben der Literatur²⁾²¹⁾ hergestellte *Benzhydrylamid XVII* wurde durch Chromatographie an Aluminiumoxyd der Aktivität III gereinigt und zeigte den Smp. $102-103^\circ$. $[\alpha]_D = -2,7^\circ$ ($c = 2,4$ in Chloroform); $[\alpha]_D = +3,7^\circ$ ($c = 2,3$ in Äthanol). Die Messung der Rotationsdispersionskurve von XVII wurde in Äthanollösung bei einer Konzentration von $9,17$ g/100 ml in einem Rohr von 1 dm Länge vorgenommen¹⁷⁾ und ergab folgende Werte: $[\alpha]_{650} = +1,3^\circ$, $[\alpha]_{600} = +4,6^\circ$, $[\alpha]_{589} = +5,7^\circ$, $[\alpha]_{500} = +6,0^\circ$, $[\alpha]_{490} = +7,7^\circ$, $[\alpha]_{400} = +12^\circ$, $[\alpha]_{380} = +13,3^\circ$, $[\alpha]_{360} = +14,9^\circ$, $[\alpha]_{350} = +16,3^\circ$, $[\alpha]_{340} = +18,6^\circ$.

$C_{19}H_{23}O_3N$ Ber. C 72,82 H 7,40% Gef. C 72,30 H 7,60%

Acetylierung des Benzhydrylamids XVII unter den üblichen Bedingungen lieferte Kristalle vom Smp. $108-109^\circ$, deren Menge zur genauen Bestimmung der sehr kleinen Drehung nicht mehr ausreichte.

$C_{21}H_{25}O_4N$ Ber. C 70,96 H 7,09% Gef. C 70,53 H 7,03%

Es liegt das O-Acetyl derivat des Benzhydrylamids XVII vor.

Die Analysen wurden in unserer mikroanalytischen Abteilung (Leitung W. MANSER) durchgeführt. Die IR.-Absorptionsspektren wurden von Fr. V. KLOPFSTEIN und Herrn R. DOHNER mit einem PERKIN-ELMER-Spektrophotometer, Mod. 21, aufgenommen.

SUMMARY

The naturally occurring enantiomer of mevalolactone is shown to possess the (*R*)-(–)-configuration XVIII by a direct correlation of its antipode with quinic acid.

Organisch-chemisches Laboratorium
der Eidg. Technischen Hochschule, Zürich

187. Über die Art der Bindung zwischen Reaktivfarbstoff und Cellulose

5. Mitteilung über textilchemische Untersuchungen¹⁾

von B. Krazer²⁾ und Hch. Zollinger³⁾

(4. VII. 60)

1. Problemstellung

Innerhalb weniger Jahre sind mehr als ein halbes Dutzend Sortimente von sogenannten Reaktivfarbstoffen in den Handel gebracht worden, nämlich:

für *Cellulosefasern* die Procion-⁴⁾, Cibacron-⁵⁾, Remazol-⁶⁾, Permafix-⁷⁾, Drimaren-⁸⁾, Reakton-⁹⁾ und Levafix-Farbstoffe⁷⁾,

für *Wolle* die Remalan-⁶⁾, Cibalanbrillant-⁵⁾ und Cibacrolan-Farbstoffe⁵⁾,

für *Polyamidfasern* die Procinyl-Farbstoffe⁴⁾.

¹⁾ 4. Mitteilung: G. BACK & HCH. ZOLLINGER, *Helv.* **42**, 1553 (1959).

²⁾ Auszug aus der Dissertation B. KRAZER, Universität Basel 1960.

³⁾ Neue Adresse: Technisch-Chemisches Laboratorium der Eidgenössischen Technischen Hochschule, Zürich.

⁴⁾ Imperial Chemical Industries Ltd.

Diese Aufzählung lässt die grosse Bedeutung dieser Farbstoffklasse erkennen. Sie ist auch rein wissenschaftlich interessant, da sie die genannten Fasern nach einem grundsätzlich neuen Verfahren zu färben erlaubt.

Alle bisherigen Methoden zum Färben der Cellulose basieren auf einer der folgenden zwei Möglichkeiten:

a) Physikalische Adsorption als vorzugsweise multimolekulare Schicht auf intermicellaren Oberflächen (Direktfarbstoffe). Da ein reversibles Gleichgewicht zwischen aufgezogenem Farbstoff (F_F) und Farbstofflösung (F_L) vorliegt, lassen sich auf diese Art keine hohen Nassechtheiten erreichen.

b) Überführung einer primär physikalisch adsorbierten Verbindung in einen wasserunlöslichen Farbstoff. Dazu gehören die Entwicklungsfarbstoffe vom Typ des Naphtol-AS, die Küpen- und Schwefel-Farbstoffe sowie, in gewissem Sinne, die durch Kunstharze fixierten Pigmente.

Bei den Färbungen mit Reaktivfarbstoffen sind vor allem die Nassechtheiten gegenüber solchen mit den konstitutionell verwandten Direktfarbstoffen stark verbessert. Die Färbungen lassen sich auch nicht, wie diejenigen der Küpen-, Schwefel- und Naphtol-AS-Farbstoffe, mit geeigneten Lösungsmitteln extrahieren.

Deshalb ist vermutet worden, dass bei dieser Farbstoffklasse die reaktive Gruppe mit der Cellulose eine kovalente Bindung eingeht. In analoger Weise wird bei entsprechenden Färbungen auf Wolle und Polyamidfasern eine Reaktion mit funktionellen Gruppen dieser Substrate angenommen. Die Bezeichnung «Reaktivfarbstoff» basiert auf dieser Hypothese.

Der Zweck dieser Arbeit besteht darin, mit Mitteln der klassischen organischen Chemie den Charakter der Farbstoff-Faser-Wechselbeziehung aufzuklären und – für den Fall, dass es sich tatsächlich um eine kovalente Bindung handelt – nachzuweisen, welche funktionellen Gruppen der Cellulose daran beteiligt sind.

Bevor (im 3. Abschnitt dieser Arbeit) darauf eingegangen wird, scheint es uns wichtig, einerseits zu erläutern, warum eine chemische Reaktion des Farbstoffes mit Cellulose *aus wässriger Phase* nicht selbstverständlich ist, und andererseits die bisherigen Versuche verschiedener Autoren zum Nachweis des kovalenten Charakters der Farbstoff-Faser-Bindung kritisch zu diskutieren.

2. Bisherige Versuche über die Farbstoff-Faser-Bindung bei Cellulose-Reaktivfarbstoffen

Die Entwicklungsgeschichte der Reaktivfarbstoffe ist schon von verschiedener Seite, am umfassendsten wohl kürzlich durch DAWSON, FERN & PRESTON¹⁰⁾, behandelt worden. Diesen Rückblicken kommt bei dieser Farbstoffklasse deshalb eine besondere Bedeutung zu, weil Farbstoffe, die sich reaktiv auf Cellulose fixieren lassen, schon vor mehr als 30 Jahren hergestellt und zum Teil sogar im Handel waren, aber nicht als Reaktivfarbstoffe erkannt wurden¹¹⁾.

⁵⁾ CIBA Aktiengesellschaft.

⁶⁾ Farbwerke Hoechst A.G.

⁷⁾ Farbenfabriken BAYER Aktiengesellschaft.

⁸⁾ SANDOZ A.G.

⁹⁾ J. R. GEIGY A.G.

¹⁰⁾ T. L. DAWSON, A. S. FERN & C. PRESTON, J. Soc. Dyers Colourists 76, 210 (1960).

¹¹⁾ J. WEGMANN, J. Soc. Dyers Colourists 76, 205 (1960).

Wohl sind schon früh bewusst Versuche durchgeführt worden, die darauf hinzielten, eine Farbstoff-Faser-Bindung während eines Färbevorganges in Wasser zu erreichen. Hier darf auf in den bisherigen Darstellungen nicht erwähnte Untersuchungen von SCHROETER¹²⁾ hingewiesen werden, der bereits 1906 die Absicht hatte, Sulfochloride von Azoverbindungen an Cellulosefasern zu fixieren.

Die Reaktivfarbstoffe besitzen außer der eigentlichen Farbstoffmolekel eine reaktive Gruppe, die über eine Trägergruppe an den chromogenen Teil gebunden ist. Als wichtigste Beispiele sind zu nennen: Halogenierte aromatische Heterocyclen wie Dichlor- und Monochlor-triazine, Dichlor- und Trichlor-pyrimidine, Sulfofluoride, β -Chlorpropionyl-Derivate, Schwefelsäureester von β -Hydroxyäthylsulfonen bzw. die daraus entstehenden Vinylsulfone, Epoxyde und weitere Gruppen¹³⁾.

Die Färbeverfahren dieser Farbstoffe unterscheiden sich untereinander in bezug auf die Temperatur und den pH-Bereich, in dem eine optimale Fixierung erfolgt. Alle Färbeverfahren stimmen aber im Prinzip miteinander überein: Zuerst wird wie bei den Direktfarbstoffen aus neutraler, wässriger Lösung gefärbt, nachher aber wird das Färbebad alkalisch gestellt. Die oben erwähnten guten Nassechtheiten erhält man erst durch diese Erhöhung des pH-Wertes des Färbebades. Es ist deshalb wahrscheinlich, dass durch die Alkalizugabe eine Reaktion zwischen Farbstoff und Cellulosefaser ausgelöst wird.

Warum das Prinzip der Reaktivfarbstoffe erst in jüngster Zeit verwirklicht wurde, hat vor allem zwei Gründe:

Zunächst nahm man grundsätzlich an, dass Cellulose sehr wenig reaktionsfähig sei und es deshalb so brutaler Reaktionsbedingungen bedürfe, dass eine Faserschädigung nicht auszuschliessen ist.

Ausserdem glaubte man, sehr reaktionsfähige Verbindungen deshalb nicht verwenden zu können, weil man annahm, sie würden sicher bevorzugt mit dem Wasser des Färbebades reagieren. Es ist bestimmt nicht von der Hand zu weisen, dass die nucleophile Substitution der Chloratome in den oben erwähnten Verbindungen oder die nucleophile Addition an Äthylen- und Epoxy-Derivate in wässriger Lösung bevorzugt homogen mit H_2O -Molekülen oder Hydroxyl-Ionen, nicht aber in heterogener Reaktion mit den Hydroxylgruppen der Cellulose erfolgen sollte.

Beide Annahmen liegen zwar nahe, treffen aber nur bedingt zu. Sie wurden beide zunächst auch noch bestätigt durch die Erfahrung mit Farbstoffen von GÜNTHER¹⁴⁾ einerseits, und Farbstoffen, die GUTHRIE¹⁵⁾ in neuerer Zeit synthetisierte. Die Farbstoffe von GÜNTHER hydrolysierten sich bereits in der Kälte bei Gegenwart von Soda, waren also sehr reaktionsfähig und infolgedessen ziemlich unstabil. Im Gegensatz dazu verlangten die Farbstoffe von GUTHRIE ganz brutale Reaktionsbedingungen. Die Reaktion fand erst bei hoher Temperatur und Zugabe von grossen Mengen an Ätzalkalien zum Färbebad statt. Aus all diesen Gründen wurde von verschiedener Seite¹⁶⁾ bezweifelt, ob in wässriger Lösung eine Reaktion stattfinden kann, die zu einer kovalenten Faser-Farbstoff-Bindung führt.

Seit der Einführung der Reaktivfarbstoffe sind verschiedenartige Versuche gemacht worden, um den kovalenten Charakter dieser Bindung nachzuweisen.

¹²⁾ G. SCHROETER, Ber. deutsch. chem. Ges. 39, 1559 (1906).

¹³⁾ Zusammenstellung aller bis Mitte 1960 bekannten reaktiven Gruppen: HCH. ZOLLINGER, Rev. Textile Progr. Manchester 1960, Band 11 (im Druck).

¹⁴⁾ A. P. 1 567 731, I. G. Farben (J. GÜNTHER).

¹⁵⁾ J. D. GUTHRIE, Amer. Dyestuff Reporter 41, 13 (1952).

¹⁶⁾ Vgl. E. ELÖD, Diskussionsbemerkung in Melliand Textilber. 40, 1042 (1959).

VICKERSTAFF¹⁷⁾ schliesst aus den folgenden Tatsachen auf das Vorhandensein einer kovalenten chemischen Bindung bei Färbungen mit Dichlortriazin-Reaktivfarbstoffen (Procion-Farbstoffe der I.C.I.):

- a) Durch die verschiedenen Sulfosäuregruppen sind die Procionfarbstoffe gut wasserlöslich. Foulardierte man einen solchen Farbstoff aus neutraler Lösung auf Baumwolle, so kann man ihn leicht wieder auswaschen. Behandelt man aber mit Alkali und erwärmt gleichzeitig, so ist ein grosser Teil des Farbstoffes *kochecht* fixiert.
- b) Durch Kochen mit Lösungsmitteln wie Pyridin, o-Chlorphenol oder Chloroform können Farbstoffe bei Direkt- und Küpen-Färbungen wieder von der Faser heruntergelöst werden. Dies ist aber bei Reaktivfarbstoffen nach der Fixierung nicht der Fall.
- c) Die Löslichkeit von Polyvinylalkohol und von Cellulose in Wasser bzw. Kupferaminlösungen (SCHWEITZER's Reagens) wird erniedrigt, wenn diese Polyhydroxy-Verbindungen vorher mit Reaktivfarbstoffen umgesetzt worden waren.
- d) Eine Cellulosefärbung eines Azoreaktivfarbstoffes lässt sich mit Natriumdithionit reduzieren. Das mit der reaktiven Gruppe verbundene Spaltstück des Farbstoffes lässt sich wieder diazotieren und mit einer Kupplungskomponente zu einer Färbung umsetzen, die ebenso gute Nassechtheiten besitzt wie die ursprüngliche Reaktivfärbung.

Weitere Versuche über den Charakter der Reaktivbindung sind von anderen Autoren beschrieben worden:

- e) WEGMANN¹⁸⁾ gelangen Farbstoffsynthesen in der Faser, indem er die Cellulose zuerst mit einem Chloratom eines sulfogruppenhaltigen, aber ungefärbten Dichlor-anilinotriazins umsetzte und das zweite Chloratom dann auf der Faser gegen einen Farbstoff mit freier Aminogruppe substituierte. Die erhaltene Färbung war mit einer solchen vollkommen identisch, bei der der ganze Farbstoff *in vitro* hergestellt und dann damit gefärbt wurde. Diese Versuche sagen aber über die Faser-Farbstoff-Bindung nur aus, dass sie bei beiden Reaktionswegen gleich ist, nicht aber, welcher Art sie ist.
- f) WEGMANN¹⁸⁾ und SCHWERTASSEK¹⁹⁾ schliessen aus verschiedenen Löslichkeits- und Quellungserscheinungen reaktiv gefärbter Cellulose auf eine kovalente Bindung.

g) BOHNERT & WEINGARTEN²⁰⁾ sowie neuerdings ELÖD & NAKAHARA²¹⁾ haben die Aktivierungsenergie der Hydrolyse der Faser-Farbstoff-Bindung bestimmt. Dabei haben sich recht hohe Werte ergeben (15–30 kcal/Mol).

Alle diese Versuche zeigen zwar, dass es sich um eine sehr starke Wechselwirkung zwischen Farbstoff und Faser handelt, aber es geht daraus nicht hervor, welcher Art diese Beziehung ist.

Diesem Problem wesentlich näher kommen die Färbeversuche von DAWSON²²⁾, DARUWALLA & SUBRAMANIAM²³⁾. Sie verwendeten Cellulose, die mit Perjodat und Chlorit an den Kohlenstoffatomen 2 und 3 oder mit Stickstoffdioxyd am Kohlenstoffatom 6 des Glukosebausteins oxydiert war.

Dadurch liess sich zeigen, dass entgegen den bisherigen Vermutungen¹⁸⁾²⁴⁾ nicht nur die primären, sondern auch sekundäre Hydroxylgruppen am Fixierungsvorgang beteiligt sind.

¹⁷⁾ TH. VICKERSTAFF, J. Soc. Dyers Colourists 73, 237 (1957).

¹⁸⁾ J. WEGMANN, Mellandi Textilber. 39, 1006 (1958).

¹⁹⁾ K. SCHWERTASSEK, Faserforsch. u. Textiltechn. 9, 321 (1958); 11, 159 (1960).

²⁰⁾ E. BOHNERT & R. WEINGARTEN, Mellandi Textilber. 40, 1036 (1959).

²¹⁾ E. ELÖD & Y. NAKAHARA, Mellandi Textilber. 41, 567 (1960).

²²⁾ T. L. DAWSON, J. Soc. Dyers Colourists 74, 584 (1958).

²³⁾ E. H. DARUWALLA & P. SUBRAMANIAM, J. Soc. Dyers Colourists 74, 296 (1958).

²⁴⁾ J. WEGMANN, Textil-Rdsch. 13, 323 (1958).

Allerdings ziehen auch Direktfarbstoffe sehr viel schwächer auf mit Perjodat und Chlorit behandelte Cellulose. Da aber ein vorheriges Aufziehen eine Voraussetzung für die Fixierung ist, ist es fraglich, inwieweit aus den Färbeversuchen auf oxydierter Baumwolle Schlüsse auf die Art der Fixierung gezogen werden dürfen.

Wesentlicher für die Aufklärung des Fixierungsvorganges sind die Versuche von DAWSON²²⁾, wonach sich reaktiv gefärbte Baumwolle weniger weit oxydieren lässt als die ungefärbte. Dies deutet darauf, dass ein Teil der oxydierbaren Hydroxylgruppen durch den Reaktivfarbstoff verestert wurde und deshalb nicht mehr reagiert.

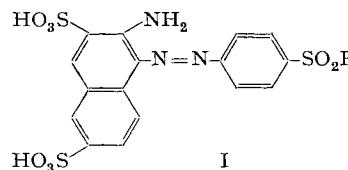
3. Übertragung des Tosylat-Abbaus von Zuckern auf Reaktivfärbungen

Durch die im folgenden beschriebenen Versuche glauben wir, wenigstens für eine Gruppe von Reaktivfärbungen einen klaren Nachweis für den Charakter der Farbstoff-Faser-Bindung und gleichzeitig für den Bindungsort geben zu können.

Eine in zahlreichen Patenten²⁵⁾ beschriebene und neuerdings auch in der Technik²⁶⁾ verwendete reaktive Gruppe ist die Sulfofluorid-Gruppierung. Ihrem farbierischen Verhalten nach gehören die diese Gruppierung tragenden Farbstoffe mit den Vinylsulfon-, den Monochlortriazin- und den β -Chlorpropionyl-Derivaten zu den Warmfärber-Typen. Chemisch verhalten sie sich aber, wie im folgenden ausgeführt ist, anders als die anderen Warmfärber-Typen: Es gelang, eine bekannte Reaktion aus der Zuckerchemie auf Färbungen mit Sulfofluorid-Farbstoffen zu übertragen.

Aus Arbeiten über die Konstitutionsaufklärung von Kohlehydraten, besonders von substituierten Monosacchariden, ist die folgende Bestimmungsmethode²⁷⁾ für freie primäre Hydroxylgruppen bekannt: Wenn man bei einer solchen Verbindung alle freien Hydroxylgruppen mit p-Toluolsulfosäurechlorid verestert und den so erhaltenen Tosylester mit Natriumjodid in Aceton im Bombenrohr bei 100° 24 h behandelt, so werden primäre Tosylgruppen gegen Iod ausgetauscht, während die Ester sekundärer Hydroxylgruppen mit wenigen Ausnahmen²⁸⁾ nicht verändert werden.

Eine Färbung des Farbstoffes I auf Baumwolle kann man als Bildung des Celluloseesters eines Benzolsulfosäure-Derivates auffassen. Es zeigte sich, dass man die Enttosylierungsreaktion auf solche Färbungen übertragen kann.



Wir färbten Baumwolle mit dem Farbstoff I nach dem Pad-Steam-Verfahren (vgl. exper. Teil). Dann wurde gut gewaschen und kochend geseift. Der Farbstoffgehalt der Färbung wurde aus dem Stickstoffgehalt berechnet. Wir behandelten darauf die gefärbte und getrocknete Baumwolle 24 Std. in absolutem Aceton mit einem Überschuss an Natriumjodid bei 110–120° im Bombenrohr. Anschliessend wurde mit

²⁵⁾ I. C. I., B. P. 824960; DBP. 1052946; CASSELLA, B. P. 827570, F. P. 1193706; CIBA F. P. 1192485; HOECHST, Belg. P. 578517.

²⁶⁾ Nach Textile World, 1960, Nr. 4, S. 65, bringen die FARBWERKE CASSELLA, Mainkur, Sulfofluorid-Reaktivfarbstoffe in den Handel.

²⁷⁾ J. W. H. OLDHAM & J. K. RUTHERFORD, J. Amer. chem. Soc. 54, 366 (1932).

²⁸⁾ K. HESS & W. EVEKING, Ber. deutsch. chem. Ges. 67, 1908 (1934).

Aceton und destilliertem Wasser solange gewaschen, bis kein Jodid-Ion mehr im Waschwasser nachzuweisen war.

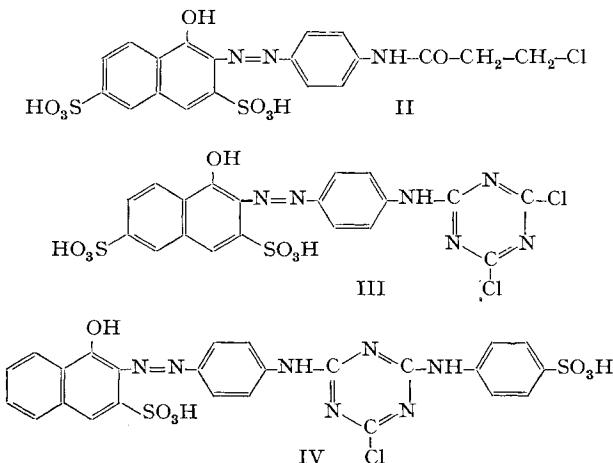
Die so behandelte Baumwolle wurde getrocknet und eine Jod- sowie eine Stickstoff-Analyse gemacht. Zur Kontrolle wurde der von der Faser abgelöste Farbstoff im Waschwasser kolorimetrisch bestimmt. Daneben wurde nicht gefärbte Baumwolle derselben Behandlung unterworfen. Diese nimmt nur ein Fünftel der Jodmenge der gefärbten Faser auf. Der nach der Natriumjodid-Behandlung auf der Faser zurückbleibende Teil des Farbstoffes lässt sich auch bei wiederholter Behandlung mit Natriumjodid im Bombenrohr nicht von der Faser ablösen.

Tabelle 1. *Analysenresultate des Farbstoff-Jod-Austausches*

gefärbte Baumwolle	Farbstoffgehalt: $1,07 \cdot 10^{-3}$ Mol/100 g
mit NaI behandelte Färbung	Farbstoffgehalt: $0,35 \cdot 10^{-3}$ Mol/100 g Iodgehalt a): $0,86 \cdot 10^{-3}$ Mol/100 g
Waschwasser des NaI-Versuches	Farbstoffgehalt: $0,85 \cdot 10^{-3}$ Mol/100 g
a) Nach Abzug der von ungefärbter Baumwolle aufgenommenen Iodmenge; Analysengenauigkeit: N- und I-Analysen ca. $\pm 8\%$, kolorimetrische Bestimmung: $\pm 3\%$.	

Die Analysenresultate (Tab. 1) zeigen, dass rund drei Viertel des auf der Baumwolle fixierten Farbstoffes *quantitativ* gegen Jod ausgetauscht werden.

Dieser Teil des Farbstoffes verhält sich also tatsächlich genau wie ein Sulfosäureester eines primären Zuckeralkohols. Dass die Reaktion wirklich spezifisch für Sulfofluoridfarbstoffe ist, ergibt sich daraus, dass Färbungen von β -Chlorpropionyl-, Mono- und Di-chlortriazin-Farbstoffen durch eine Natriumjodidbehandlung nicht verändert werden. Wir verwendeten dafür Färbungen der folgenden Farbstoffe:



Es darf vermutet werden, dass in dem durch Natriumjodid nicht ausgetauschten Teil der Sulfofluoridfärbungen der Farbstoff ebenfalls esterartig, jedoch an den sekundären Hydroxylgruppen der Glukoseeinheiten (2- und/oder 3-Stellung) gebunden ist.

Wie an anderer Stelle erwähnt²⁹⁾, lässt sich bei Sulfofluoridfärbungen auch durch *Hydrolyse in H₂¹⁸O* der kovalente Charakter der Farbstoff-Faser-Bindung nachweisen. Da unsere vorläufigen Versuche aber experimentell bedingte Unsicherheiten aufweisen, wollen wir hier darauf nicht näher eintreten.

Wir glauben, mit diesem Sulfoester-Jodid-Austausch den kovalenten Charakter der Reaktivfärbungen vom Typ der Sulfofluorid-Farbstoffe eindeutig nachgewiesen zu haben.

Selbstverständlich darf man streng genommen daraus nicht schliessen, dass auch bei *anderen* reaktiven Gruppen eine kovalente Faser-Farbstoff-Bindung vorliegen *müsste*. Auf Grund des prinzipiell analogen färberischen Verhaltens *aller* bisher bekannt gewordenen Typen von Reaktivfarbstoffen ist dies jedoch äusserst wahrscheinlich.

Ein anderer Weg zur Charakterisierung der Faser-Farbstoff-Bindung besteht im Abbau einer reaktiv gefärbten Cellulose zu einem identifizierbaren Produkt, das aus einem Farbstoffteilchen und einem Oligosaccharid oder – vorzugsweise – Glukose besteht.

Wir haben bisher vergeblich versucht, aus mikrobiologisch abgebauter, gefärbter Cellulose derartige Addukte zu isolieren: Wir konnten stets nur abhydrolysierten Farbstoff gewinnen³⁰⁾. Als Mikroorganismen verwendeten wir: a) *Sporocytophaga myxococcoides*; b) *Merulius lacrymans* (JACQ.) FR. = *M. domesticus* (Hausschwamm); c) *Marasmus foetidus* (Sow.) FR. (Schwindling).

Versuche mit anderen Organismen sind im Gange.

Experimenteller Teil

1. Darstellung des Farbstoffes I. - a) *p*-Acetamidobenzolsulfofluorid. 0,2 Mol *p*-Acetamidobenzolsulfochlorid wurde mit 0,5 Mol Natriumfluorid in 85 ml Wasser 1 Std. unter Rückfluss erhitzt, anschliessend mit 200 ml kaltem Wasser versetzt; dann wurde kalt abgenutscht, mit wenig Wasser nachgewaschen und getrocknet. Ausbeute 32 g, Smp. 167–168° (Lit.: 168°).

b) *Hydrolyse der Acetamidogruppe*. Die gesamte Ausbeute an *p*-Acetamidobenzolsulfofluorid wurde in 170 ml 30-proz. Schwefelsäure unter Rückfluss gekocht, bis alles gelöst war. Nach Austragen auf Eis stellten wir mit Natronlauge knapp kongoneutral und filtrierten ab. Der mit Wasser gut ausgewaschene und bei 30–40° getrocknete Niederschlag ergab 20 g *p*-Aminobenzolsulfofluorid vom Smp. 67–68° (Lit.: 68°).

c) *Diazotierung und Kupplung*. 0,10 Mol *p*-Aminobenzolsulfofluorid wurde in 30 ml konz. Salzsäure und 100 ml Wasser kalt gelöst, etwas Eis zugesetzt und mit 50 ml 2N Natriumnitritlösung 15 Min. bei 0° diazotiert. 0,10 Mol 2-Amino-3,6-naphtalindisulfosäure wurde in 100 ml Wasser bei pH = 7 gelöst, mit 50 ml 2N Natriumacetatlösung versetzt und dann mit der Diazoniumsalzlösung versetzt. Nach 1 Std. Röhren im Eisbad liess sich der Farbstoff aussalzen, abfiltrieren und trocknen. Der gesamte Farbstoff wurde noch einmal in möglichst wenig Wasser bei 35° gelöst, klarfiltriert, mit Glaubersalz ausgesalzen, abfiltriert und getrocknet. Ausbeute: 56 g. Rf-Wert: 0,54 mit Fließmittel Wasser/n-Butanol/Äthanol 30/40/30.

2. Durchführung der Färbung nach dem Pad-Steam-Verfahren. Für diese Versuche wurde ein Baumwollsatini mit einer Lösung von 6 g Farbstoff in 100 ml Wasser bei 40° foulardierte, dann bei 70–80° zwischengetrocknet und anschliessend bei 20° mit einer Lösung von 250 g/l Kochsalz und 30 ml/l NaOH von 36°Bé foulardierte. Nach 1 Min. Dämpfen bei 103° wurde 5 Min. in einem Bad mit 5 g/l NaHCO₃ bei 40° behandelt, dann kalt und heiss gespült. Wir wiederholten dieses Verfahren dreimal, um möglichst viel Farbstoff auf der Faser zu fixieren. Zuletzt spülten wir, kochten anschliessend 20 Min. mit 2 g/l Ultravon JF und 1 g/l Trinatriumphosphat. Schliesslich wurde die Färbung heiss und kalt gespült.

²⁹⁾ H. H. ZOLLINGER, Symposium über Farbenchemie, Basel, 28. Juni 1960.

³⁰⁾ Vgl. B. KRAZER, Dissertation Universität Basel 1960, S. 20.

Diese gefärbte Baumwolle enthielt 0,04 bis 0,05% N, was einem Farbstoffgehalt von 0,46 bis 0,58%, d. h. $1,6 \cdot 10^{-3}$ Mol N₂ oder $1,07 \cdot 10^{-3}$ Mol Farbstoff pro 100 g Baumwolle entspricht.

3. Austausch gegen Jod. 20 g der gefärbten Baumwolle wurden mit 15 g Natriumjodid 24 Std. bei 110-120° mit 100 ml absolutem Aceton im Bombenrohr behandelt. Nach Öffnung des Bombenrohres wuschen wir zuerst mehrfach mit Aceton und dann so lange mit destilliertem Wasser, bis im Waschwasser mit Silbernitratlösung kein Jodid mehr nachzuweisen war. Die gesamten Waschflotten wurden gesammelt und darin der Farbstoffanteil kolorimetrisch bestimmt.

Die so behandelte Baumwolle wurde getrocknet und danach auf Jod sowie erneut auf Stickstoff analysiert: der gefundene Gehalt von 0,013 bis 0,016% N entspricht $0,54 \cdot 10^{-3}$ Mol N₂ bzw. $0,35 \cdot 10^{-3}$ Mol Farbstoff auf 100 g Baumwolle. Aus der Differenz der N-Analysen ergibt sich also, dass durch NaJ $0,71 \cdot 10^{-3}$ Mol Farbstoff pro 100 g Baumwolle von der Faser entfernt wurde. Die kolorimetrische Bestimmung des abgelösten Farbstoffanteils ergab $170 \cdot 10^{-6}$ Mol Farbstoff im Waschwasser; umgerechnet auf 100 g Baumwolle ist dies $0,85 \cdot 10^{-3}$ Mol Farbstoff.

Anderseits betrug der Jodgehalt der behandelten Faser 0,141 bis 0,151%, Mittel 0,146% (Gew.). Ein Blindversuch unter denselben Bedingungen mit normaler, nicht gefärbter Baumwolle ergab 0,035% Jod. Die Differenz von 0,116% Jod entspricht $0,435 \cdot 10^{-3}$ Mol J₂ oder, auf 100 g Baumwolle umgerechnet, 0,87 mg-At Jod, das an Stelle des abgelösten 0,71-0,85 Millimols Farbstoff bei der Austauschreaktion in die Cellulosemolekel eingeführt wurde.

Der Jodgehalt der behandelten Baumwolle lässt sich außerdem qualitativ feststellen: a) nach LASSAIGNE; b) durch Iodid-Nitrat-Austausch: Die behandelte Baumwolle wurde unter Rückfluss mit Silbernitrat in Acetonitril mehrere Stunden gekocht. Hierbei wird der Salpetersäureester der Cellulose gebildet, während das Jodid als Silbersalz ausfällt.

4. Parallelversuche von Farbstoffen mit anderen reaktiven Gruppen. Die unten beschriebenen Farbstoffe des β -Chlorpropionyl- bzw. des Di- und Mono-chlortriazin-Typs (Farbstoffe II, III und IV) liessen sich bei derselben Behandlung, d. h. mit Natriumjodid in absolutem Aceton bei 110-120° im Bombenrohr, nicht von der Faser ablösen. Die Färbungen behielten ihre Farbtiefe; im Waschwasser liess sich kein Farbstoff nachweisen.

5. Herstellung der Farbstoffe II, III und IV. - a) 2-(4'-Aminophenylazo)-1-naphtho-3-mono- und 3,6-di-sulfosäure. Die Lösung von 0,20 Mol p-Nitranilin in 8 ml heissem Wasser und 8 ml konz. Salzsäure kühlten wir auf 0° ab, gaben 16 g Eis zu, diazierten mit 50 ml 4N NaNO₂ und liessen die Lösung 15 Min. bei 0 bis 5° röhren. 0,20 Mol der entsprechenden Mono- oder Disulfosäure des 1-Naphtols wurde in 1,6 l 0,1N Salzsäure warm gelöst, dann abgekühlt und unter stetigem Rühren mit der Diazoniumsalzlösung versetzt. Nach vollendeter Kupplung salzten wir aus und filtrierten den Farbstoff ab. Bei der sauren Kupplung entsteht praktisch fast ausschliesslich der in 2-Stellung gekuppelte Farbstoff³¹⁾.

Um die ganz geringen Anteile an chromatographisch festgestellten p-Isomeren abzutrennen, nutzten wir die Eigenschaft dieser Isomeren aus, dass die phenolische OH-Gruppe des p-Farbstoffes wegen ihrer grösseren Aciditätskonstante schon bei einem niedrigeren pH-Wert dissoziert als diejenige der o-Isomeren. Derselbe Umstand erleichtert auch das Erkennen der beiden Farbstoffe auf dem Chromatogramm, da der Übergang dieser Hydroxylgruppe in das Phenolat-Anion mit einem Farbumschlag verbunden ist. Der rohe Farbstoff wurde in verdünnter Natronlauge gelöst. Nach dem Filtrieren gaben wir gerade soviel Schwefelsäure zu, dass der o-Farbstoff wieder ausfiel. Den Niederschlag sammelten wir auf der Nutsche und untersuchten chromatographisch die Reinheit des ausgesunkenen Farbstoffes. Der Niederschlag bestand aus reinem o-Farbstoff, während im Filtrat neben dem o-Farbstoff auch p-Farbstoff chromatographisch nachzuweisen war. Der einheitliche Farbstoff wurde getrocknet und der Farbstoffgehalt durch Titantiter bestimmt.

Ausbeuten: Monosulfosäurefarbstoff: 75,6 g; Disulfosäurefarbstoff: 92,0 g.

b) Partielle Reduktion der Nitrogruppe neben einer Azobindung. Die beiden oben beschriebenen Farbstoffe wurden in 0,5N Natronlauge gelöst und bei Zimmertemperatur mit 1,5 Äquivalenten Natriumsulfidlösung unter dauerndem mechanischem Rühren versetzt. Wie sich bei Vorversuchen zeigte, ist dies die schonendste Methode zur selektiven Reduktion einer Nitrogruppe neben einer

³¹⁾ O. A. STAMM & HCH. ZOLLINGER, Helv. 40, 1955 (1957).

Azobindung. Wir gaben solange immer wieder kleine Portionen von Natriumsulfidlösung zu, bis das Chromatogramm anzeigte, dass der gesamte Farbstoff reduziert war. Die Farbstoffe mit der Nitrogruppe sind orangerot, die reduzierten Farbstoffe violett.

Die alkalische Lösung wurde darauf filtriert und das Filtrat im Abzug unter ständigem Rühren mit verdünnter Schwefelsäure kongosauer gestellt. Die saure Lösung wurde mehrere Stunden bei Zimmertemperatur gerührt, bis kein Schwefelwasserstoffgeruch mehr wahrzunehmen war. Wir filtrierten den ausgefallenen Farbstoff ab, lösten ihn erneut in verdünnter Natronlauge und kochten die Lösung eine Stunde mit Filterpapier schnitzeln und wenig Aktivkohle, um den Schwefel zu entfernen. Die alkalische Farbstofflösung wurde abfiltriert, das Filtrat mit Schwefelsäure neutralisiert und solange Glaubersalz zur noch warmen Lösung zugegeben, bis der Farbstoff ausfiel.

Beim Neutralisieren und Aussalzen achteten wir immer darauf, dass nur Schwefelsäure oder Glaubersalz verwendet wurde, um eine Beeinflussung der Chloranalysen der reaktiven Farbstoffe durch einen zu hohen Gehalt an Chlorid-Ionen auszuschalten. Da bei sämtlichen Reaktionen von Cyanurchlorid und β -Chlorpropionylchlorid immer ein Chlorid-Ion abgespalten wird, lässt sich nie ganz vermeiden, dass die Produkte beim Aussalzen mit Natriumsulfat noch geringe Mengen Chlorid enthalten. Durch mehrmaliges Umkristallisieren könnte das Chlorid wohl entfernt werden; da dabei aber gleichzeitig die reaktiven Gruppen (besonders bei den Dichlortriazinen) angegriffen werden, ist dies nicht zu empfehlen.

2-(4'-Aminophenylazo)-1-naphtol-3-sulfosäure: Ausbeute: 98 g; Titaniter: 54,0%; M = 343; M' = 634.

2-(4'-Aminophenylazo)-1-naphtol-3,6-disulfosäure: Ausbeute: 103 g; Titaniter: 73,8%; M = 423; M' = 573.

c) *Einführung der reaktiven Gruppe in den Grundfarbstoff. – α) Umsetzung mit Cyanurchlorid (Farbstoff III).* 0,01 Mol 2-(4'-Aminophenylazo)-1-naphtol-3,6-disulfosäure wurde bei 0° neutral zu einer Suspension von 0,01 Mol Cyanurchlorid (gelöst in Aceton und auf 30 g Eiswasser gegossen) langsam zugegeben; man gibt tropfenweise soviel verdünnte Natronlauge zu, dass der pH-Wert etwa auf 7 bleibt (aber nicht mehr als höchstens 0,01 Mol Lauge). Nach beendeter Reaktion gaben wir eine Lösung von 0,7 g wasserfreiem sekundären Natriumphosphat und 12,5 g wasserfreiem primären Kaliumphosphat und danach soviel Glaubersalz zu, dass der Farbstoff ausfiel. Der Farbstoff wurde abfiltriert und noch feucht mit einer Mischung von 0,4 g sekundärem Natriumphosphat und 0,7 g primärem Kaliumphosphat innig vermengt, anschliessend vorsichtig bei 20 bis 30° im Vakuumtrockenschrank getrocknet, noch einmal mit Aceton gewaschen und endgültig wie oben getrocknet.

Die Einheitlichkeit der reaktiven Farbstoffe wurde jeweils durch Titaniter, Analyse auf organisch gebundenes Chlor und Papierchromatogramm sichergestellt. Ausbeute: 12,5 g; Titaniter: 43,7%; M = 571; M' = 1310. Chlor: organisch: 5,28%; ionoid: 0,15%. Rf-Wert: 0,33 mit Fliessmittel Wasser/n-Butanol/Äthanol 30/40/30.

β) *Umsetzung mit substituiertem Cyanurchlorid (Farbstoff IV).* Zuerst wurde 0,01 Mol Sulfanilsäure in 10 ml 1N Natronlauge heiss gelöst, dann auf 0° abgekühlt, der pH-Wert der Lösung genau auf 7 eingestellt, wenig Eis und dann eine Lösung von 0,01 Mol reinem Cyanurchlorid in wenig wasserfreiem Aceton zugegeben. Die Reaktion wurde am Potentiometer verfolgt und der pH-Wert durch Zugabe von verdünnter Natronlauge auf 7,0 (\pm 0,2) gehalten. Es wurden genau 10 ml 1N Natronlauge zugegeben; die Temperatur stieg während der Reaktion nie über +5°. Die Suspension des Cyanurchlorid-Sulfanilsäure-Kondensationsproduktes liessen wir sofort unter stetem mechanischem Rühren zu einer Lösung von 0,10 Mol 2-(4'-Aminophenylazo)-1-naphtol-3-sulfosäure bei pH = 7 zulaufen. Die Umsetzung erfolgte bei 20°; die Reaktion wurde potentiometrisch verfolgt und langsam 1 Äquivalent NaOH zugesetzt, so dass der pH-Wert bei 7,0 (\pm 0,2) blieb. Nach beendeter Reaktion wurde mit Glaubersalz ausgesalzen und abfiltriert. Der Farbstoff wurde bei 40–50° im Vakuumtrockenschrank über CaCl_2 getrocknet. Ausbeute: 11,7 g; Titaniter: 41,5%; M = 628; M' = 1500. Chlor: organisch: 3,0%; ionoid: 0,29%. Rf-Wert: 0,35 mit Fliessmittel Wasser/n-Butanol/Äthanol 30/40/30.

γ) *Umsatz mit β -Chlorpropionylchlorid (Farbstoff II).* Wir lösten 0,01 Mol 2-(4'-Aminophenylazo)-1-naphtol-3,6-di sulfosäure in 50 ml heissem Wasser und gaben dann bei Zimmertemperatur

und pH = 7 unter stetem Röhren 0,011 Mol β -Chlor-propionylchlorid (10% Überschuss) in ca. 10 ml Toluol zu. Die einsetzende Reaktion wurde am pH-Meter verfolgt; es wurde jeweils soviel verdünnte Natronlauge tropfenweise zugesetzt, dass der pH-Wert von $7,0 \pm 0,2$ eingehalten wurde. Die Substitution überprüften wir immer gleichzeitig auch chromatographisch; sobald wir sahen, dass nicht aller Grundfarbstoff umgesetzt war, gaben wir einen Überschuss einer Lösung von β -Chlorpropionylchlorid in Toluol 1:1 zu. Nach vollendeter Reaktion gaben wir Glaubersalz zu und filtrierten den Farbstoff ab. Der Farbstoff wurde bei 40–50° im Vakuum getrocknet, mit Alkohol mehrmals gewaschen und endgültig wie oben getrocknet.

Ausbeute: 6,8 g; Titaniter 70,6%; M = 514; M' = 726. Chlor: organisch: 4,7%; ionoid: 0,0%; Rf-Wert: 0,32 mit Fliessmittel Wasser/n-Butanol/Äthanol = 30/40/30.

SUMMARY

1. Reactive dyestuffs containing a sulphonofluoride group are fixed on cellulose by a covalent sulphonate ester linkage. Experimental evidence for this conclusion is afforded by the exchange of such a reactive dye for iodine by treatment of the dyed cellulose with NaI in acetone. This reaction is specific for sulphonofluoride dyes.

2. It is concluded that in the example studied approximately 75% of the dye is linked to primary OH groups of the cellulose and 25% probably to secondary OH groups.

3. Other methods for characterising the dye-fiber bond in reactive dyestuffs (microbiological degradation, isotope methods, solubility tests, reactions of reactive dyes etc.) are discussed.

Institut für Farbenchemie Universität Basel

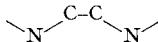
188. Über Dipyridyl-ähnliche Thiazolyl-oxazole

von Th. Rinderspacher und B. Prijs

(5. VII. 60)

Für die Eigenschaften von Chelatkomplexen ist die Struktur des organischen Liganden von grosser Bedeutung. So wird die Stabilität eines Chelatkomplexes stark beeinflusst durch die Grösse des gebildeten Ringes und durch die mit diesem Ring gegebenen Möglichkeiten der Resonanz. Weiterhin wirken sich sterische Besonderheiten der Liganden sowie der durch die Elektronenbesetzung des Metallions und die Basizität des Ligandenatoms bedingte mehr oder weniger covalente Charakter der Komplexbindung auf die Stabilität der Komplexe aus.

In der Reihe der α, α' -Dipyridyl-Analoga, denen die Struktur



gemeinsam ist, wurden zahlreiche Verbindungen synthetisiert, die sich aber komplexchemisch, z. B. gegenüber Fe^{2+} , ganz unterschiedlich verhalten¹⁾. Die Struktur-

¹⁾ So verhalten sich die drei von H. ERLENMEYER und Mitarbeitern synthetisierten Verbindungen 2,4'-Dithiazolyl (Helv. 31, 1142 (1948)), 2,2'-Dithiazolyl (*ibid.* 22, 698 (1939)) und 4,4'-Dithiazolyl (*ibid.* 22, 938 (1939)) sowie das dem o-Phenantrolin analoge «Chinthiazol»²⁾, komplexchemisch anders als 2,2'-Dipyridyl.