

Untersuchungen über den Färbemechanismus von Reaktivfarbstoffen

Von H. ZOLLINGER

Technisch-Chemisches Laboratorium
Eidgenössische Technische Hochschule Zürich

Mit den heute im Handel befindlichen Reaktivfarbstoffen, d. h. den *Procion*-, *Cibacron*-, *Remazol*-, *Permafix*-, *Drimaren*- und *Reakton*-Farbstoffen, ist es gelungen, Baumwolle nach einem Prinzip zu färben, das sich grundsätzlich von den bis dahin bei Cellulosefasern angewandten Färbeverfahren unterscheidet.

Die Konstitution der Reaktivfarbstoffe sowie die Besonderheiten der dabei angewandten Färbeverfahren lassen vermuten, daß die hohen Naßechtheiten dieser Farbstoffklassen dadurch verursacht sind, daß während des Färbeprozesses eine kovalente chemische Bindung zwischen Farbstoffanion und Cellulose entsteht.

Daß das Reaktivfärbeprinzip erst 1956 technisch realisiert wurde, ist vor allem auf eine Erscheinung zurückzuführen: Auf Grund der Erfahrungen in der Cellulosechemie schien es sehr unwahrscheinlich, daß eine mit OH-Gruppen umsetzbare Verbindung in wässriger

Lösung, aber heterogener Phase mit Cellulose und nicht homogen mit Wassermolekülen oder Hydroxylionen reagieren sollte. Aus diesem Grund ist von verschiedener Seite¹ bezweifelt worden, ob tatsächlich eine kovalente Bindung Farbstoff-Faser gebildet wird.

Mehrere Autoren haben deshalb versucht, den Charakter dieser Bindung aufzuklären. VICKERSTAFF² schließt aus Extraktionsversuchen, aus der Löslichkeit reaktiv gefärbter Cellulose und Polyvinylalkohol sowie aus der Möglichkeit, reaktiv gebundene Azofarbstoffe auf der Faser reduktiv zu spalten und durch nachfolgende Diazotierung und Kupplung wiederaufzubauen, auf das Vorhandensein einer kovalenten Bindung. WEGMANN³

¹ Vgl. E. ELÖD, *Mell. Textilber.* 40 (1959) 1042, Diskussionsbemerkung.

² T. VICKERSTAFF, *J. Soc. Dyers Col.* 73 (1957) 237.

³ J. WEGMANN, *Mell. Textilber.* 39 (1958) 1006.

gelangen mehrere Farbstoffsynthesen in der Faser, ausgehend vom Reaktionsprodukt des Cyanurchlorids mit Aminoarylsulfosäuren. Aus Löslichkeits- und Quellungserscheinungen reaktiv gefärbter Cellulose schließt auch SCHWERTASSEK⁴ auf eine kovalente Bindung. Aus der Kinetik der Hydrolyse von Reaktivfärbungen berechneten BOHNERT und WEINGARTEN⁵ sowie neuerdings ELÖD und NAKAHARA⁶ die Aktivierungsenergie der Spaltung der Farbstoff-Faser-Bindung (16 bis 26 kcal/Mol).

Aus all diesen Untersuchungen geht hervor, daß es sich um eine starke Wechselwirkung zwischen Farbstoff und Faser handelt. Über die Art der Bindung sagen sie jedoch direkt nichts aus. Diesem Problem wesentlich näher kommen die Färbeversuche von DAWSON⁷, DARUWALLA und SUBRAMANIAN⁸. Einen wichtigen Hinweis für die Vermutung, daß die Hydroxylgruppen reaktiv gefärbter Cellulose nicht mehr frei sind, stellen DAWSONS Oxydationen derartiger Färbungen dar: Gefärbte Cellulose läßt sich weniger weit oxydieren als das Ausgangsmaterial.

Obwohl unseres Erachtens angesichts all diese Arbeiten kaum mehr Zweifel am kovalenten Charakter der Farbstoff-Faser-Bindung angebracht sind, schien es uns wünschbar, einen direkten Nachweis zu führen.

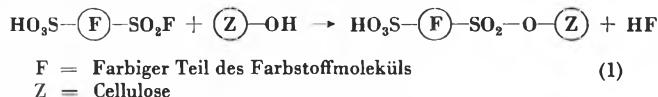
Die klassischen Strukturbeweise in der organischen Chemie basieren auf der Überführung in identifizierbare Derivate. In diesem Fall sollte gefärbte Cellulose so abgebaut werden, daß Partikeln, die sich aus einem Farbstoffion und niedermolekularen Cellulosebruchstücken (Glucose oder Celluloseoligomere) zusammensetzen, isoliert werden könnten. Säurekatalysierte und mikrobiologische Versuche in dieser Richtung sind bis jetzt leider erfolglos geblieben^{9a}.

Ein weiterer Weg erwies sich hingegen als erfolgreich, nämlich die Übertragung einer spezifischen Reaktion aus der Zuckerchemie auf reaktiv gefärbte Cellulose.

Es war möglich, wenigstens mit einem Typ von Reaktivfarbstoffen solche spezifischen Umsetzungen durchzuführen, worüber im folgenden berichtet wird.

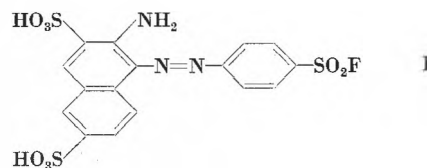
Unter den zahlreichen reaktiven Gruppen, die bis heute in Farbstoffe dieser Klasse eingeführt wurden, befindet sich auch der *Sulfofluorid*-Rest. Derartige Farbstoffe verhalten sich färberisch ähnlich den Monochlortriazintypen. Solche Sulfofluorid-Farbstoffe sind vor wenigen Monaten durch die Farbwerke Cassella in den Handel gebracht worden¹⁰.

Falls Sulfofluoridfarbstoffe mit Cellulose eine kovalente Bindung eingehen, so entstehen Sulfosäureester der Cellulose (1)



Mit einer solchen Färbung sollten sich deshalb die gleichen Reaktionen durchführen lassen wie mit den Toluolsulfosäureestern von Monosacchariden oder, noch allgemeiner, mit Sulfosäureestern von Alkoholen.

Für Konstitutionsaufklärungen von Zuckern erwies sich der für primäre Hydroxylgruppen weitgehend spezifische und praktisch quantitativ verlaufende Austausch des TsSO₃-Restes gegen Jod durch Behandeln mit NaI in Acetonlösung als sehr wertvoll¹¹. Es zeigte sich nun, daß sich diese Reaktion auf Pad-Steam-Färbungen des Farbstoffes I auf Baumwolle übertragen läßt. Den Farbstoffgehalt der kochend geseiften und gewaschenen Faser berechneten wir auf Grund des Stickstoffgehaltes.



Die trockene Baumwolle wurde dann mit NaI in absolutem Aceton 24 Stunden bei 110 bis 120°C behandelt und anschließend jodidfrei gewaschen. Das von der Faser gebundene Jod und der noch fixierte Farbstoff wurden elementaranalytisch, der abgelöste Farbstoff im Waschwasser kolorimetrisch bestimmt. Ein Blindversuch ergab, daß nicht gefärbte Baumwolle nur rund ein Fünftel der Jodmenge der gefärbten Faser aufnimmt.

Tabelle 1: Analysenergebnisse des Farbstoff-Jod-Austausches

Gefärbte Baumwolle:	
Farbstoffgehalt.	1,07 · 10 ⁻³ Mol/100 g
Mit NaI behandelte Färbung:	
Farbstoffgehalt.	0,35 · 10 ⁻³ Mol/100 g
Jodgehalt ¹²	0,86 · 10 ⁻³ Mol/100 g
Waschwasser des NaI-Versuches:	
Farbstoffgehalt.	0,85 · 10 ⁻³ Mol/100 g

Aus den Resultaten der Tabelle 1 erkennt man, daß – innerhalb der Genauigkeit der N- und I-Spurenanalysen – rund zwei Drittel des fixierten Farbstoffes quantitativ gegen Jod ausgetauscht werden. In Analogie zu den Erfahrungen in der Zuckerchemie schließen wir deshalb, daß zwei Drittel des fixierten Farbstoffes sulfosäureesterartig (d. h. kovalent) an primäre Hydroxylgruppen der Cellulose gebunden sind. Das restliche Drittel des fixierten Farbstoffes läßt sich auch durch mehrmalige NaI-Behandlung nicht ablösen. Es darf vermutet werden,

⁴ K. SCHWERTASSEK, *Faserforsch. u. Textiltech.* 9 (1958) 321.

⁵ E. BOHNERT und R. WEINGARTEN, *Mell. Textilber.* 40 (1959) 1036.

⁶ E. ELÖD und Y. NAKAHARA, *Mell. Textilber.* 41 (1960) 567.

⁷ T. L. DAWSON, *J. Soc. Dyers Col.* 74 (1958) 584.

⁸ E. H. DARUWALLA und P. SUBRAMANIAN, *J. Soc. Dyers Col.* 74 (1958) 296.

⁹ B. KRAZER, Diss. Universität Basel, 1960, a) S. 21, b) S. 27.

¹⁰ Vgl. Ankündigung in *Textile World* 1960 (Aprilnummer) 65.

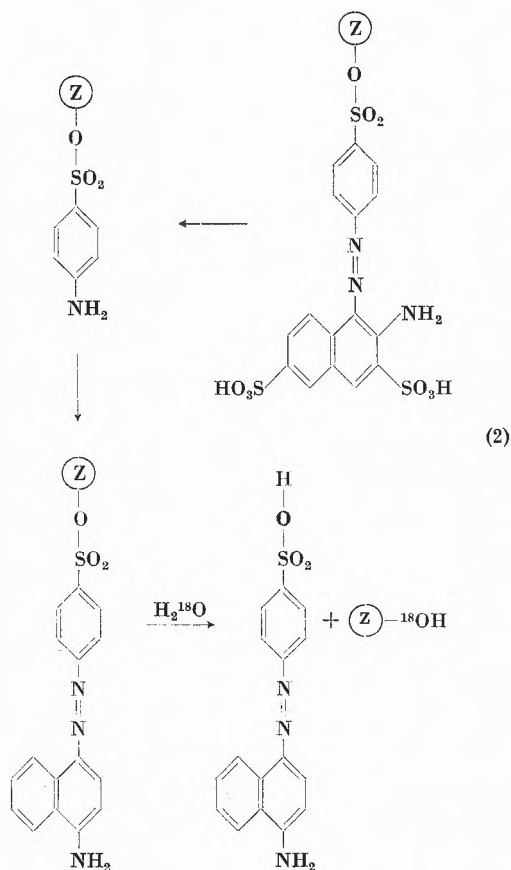
¹¹ J. W. H. OLDHAM und J. K. RUTHERFORD, *J. Amer. Chem. Soc.* 54 (1932) 366. K. HESS und W. EVEKING, *Chem. Ber.* 67 (1934) 1908.

¹² Nach Abzug der von ungefärbter Baumwolle aufgenommenen Jodmenge. Analysengenauigkeit: N- und I-Analysen etwa ± 8%; kolorimetrische Bestimmung: ± 3%.

daß dieser Teil in gleicher Weise an die sekundären Hydroxylgruppen in 2- und/oder 3-Stellung der Glucosebausteine gebunden ist.

Daß es sich tatsächlich um eine spezifische Reaktion von Sulfosäureestern primärer Alkohole handelt, geht daraus hervor, daß sechs Färbungen, die mit Reaktivfarbstoffen des β -Chlorpropionyl-, des Mono- und des Dichlortriazinotyps erhalten wurden, bei der Behandlung mit NaI in Aceton vollkommen unverändert blieben.

Prinzipiell sollte sich das Vorliegen einer kovalenten Bindung bei den Sulfofluorid-Reaktivfärbungen auch in folgender Art nachweisen lassen. LAUDER und GREEN¹³ haben durch Hydrolysenversuche in $H_2^{18}O$ nachgewiesen, daß Ester von Arylsulfosäuren zwischen dem Sauerstoff der Esterbindung und dem Kohlenstoff des Alkohols gespalten werden. Falls es sich bei unseren Färbungen um Sulfosäureester handelt, sollte bei der Hydrolyse das dritte Sauerstoffatom der entstehenden Sulfosäure deshalb von der Hydroxylgruppe der Cellulose stammen, während die Cellulose eine «neue» Hydroxylgruppe aus dem Wasser aufgenommen hat. Eine Hydrolyse in $H_2^{18}O$ sollte also einen Farbstoff liefern, dessen ^{18}O -Gehalt dem natürlichen Vorkommen dieses Isotops (0,21 Atom-%) entspricht, während die Cellulose reicher an ^{18}O sein müßte.



¹³ T. LAUDER und J. H. GREEN, *Nature* 157 (1946) 767; *Trans. Faraday Soc.* 44 (1948) 808.

Für diese Versuche, die B. KRAZER^{9b} durchführte, erwies sich der Farbstoff I als ungeeignet, da sein Hydrolysat sehr viele Sauerstoffatome enthält. Eine Färbung dieses Farbstoffes wurde deshalb nach VICKERSTAFF² reduziert, diazotiert und mit 1-Naphthylamin gekuppelt (2). Diese umgewandelte Färbung wurde in 0,7 Mol % $H_2^{18}O$ -haltiger 1,3-n NaOH hydrolysiert und (nach Rücktausch des Kristallwassers im isolierten Farbstoff) nach der Methode von H. DAHN, H. MOLL und R. MENASSE¹⁴ auf ^{18}O analysiert¹⁵. Unter denselben Bedingungen wie diese Färbung behandelten wir auch den aus diazotierter Sulfanilsäure und 1-Naphthylamin hergestellten Farbstoff 4-(4'-Sulfophenylazo)-1-naphthylamin als Blindversuch in $H_2^{18}O$ -haltiger NaOH. Dabei konnte festgestellt werden, daß der Farbstoff des Blindversuches in zwei Ansätzen 0,19 bzw. 0,25 Atom-% mehr schweren Sauerstoff enthält, als dem natürlichen Vorkommen entspricht. Das läßt darauf schließen, daß unter diesen Verhältnissen die Sauerstoffatome der Sulfogruppe dieses Farbstoffes langsam mit dem Wassersauerstoff austauschen.

Die Menge des von der Faser abgelösten Farbstoffes war leider so gering, daß die isolierte Menge nur zu einer ^{18}O -Analyse, nicht aber zu einer Kristallwasserbestimmung genügte. Unter der Annahme, daß dieser Farbstoff gleichviel Kristallwasser wie der Blindversuch enthält, ergibt sich für den abgelösten Farbstoff ein ^{18}O -Überschuß von 0,09 Atom-%.

Das Resultat würde mit dem Mechanismus (2) und einem nachträglichen langsamen Isotopenaustausch im hydrolysierten Farbstoff in guter Übereinstimmung stehen. Dieser Schluß darf hier jedoch nicht mit Sicherheit gezogen werden, weil sich der berechnete ^{18}O -Gehalt von 0,09 Atom-% stark verändern würde, wenn der hydrolysierte Farbstoff nicht gleichviel, sondern wenig mehr Kristallwasser enthalten würde als die Blindversuche.

Unsere Isotopenversuche zeigen deshalb streng genommen nur, daß es prinzipiell möglich sein sollte, den Charakter der Sulfosäureester-Bindung in diesen Färbungen auf diese Weise aufzuklären; für einen exakten Nachweis wäre es aber nötig, solche Farbstoffe oder deren Abbauprodukte auf ihren ^{18}O -Gehalt zu analysieren, die kristallwasserfrei erhalten werden können.

Im folgenden soll der Mechanismus der Fixierung von Reaktivfarbstoffen auf Cellulosefasern, insbesondere die Konkurrenzreaktionen der Bindung an Cellulose mit der Hydrolyse, diskutiert werden. Am Anfang wurde bereits kurz erwähnt, daß es überraschend ist, wenn die Farbstoffionen bevorzugt mit Hydroxylgruppen der Faser und nicht mit Wassermolekülen oder Hydroxyl-Ionen reagieren. In den Laboratorien der I. C. I. ist die kinetische Seite dieses Problems in den letzten Jahren eingehend bearbeitet worden^{1,16}. Dabei konnte nachgewiesen werden, daß der Umsatz mit Cellulose an *dissoziierten* Hydroxylgruppen erfolgt. Von besonderem Interesse ist der Vergleich der Reaktionen mit Wasser, Alkoholen,

¹⁴ H. DAHN, H. MOLL und R. MENASSE, *Helv. Chim. Acta* 42 (1959) 1225.

¹⁵ Alle hier beschriebenen ^{18}O -Analysen wurden von den Herren Prof. Dr. H. DAHN und Dr. H. MOLL, Organisch-Chemische Anstalt der Universität Basel, in verdankenswerter Weise durchgeführt.

¹⁶ C. D. WESTON, *Hexagon Digest* 25 (1957) 3. A. M. WOOLER, *Hexagon Digest* 26 (1958) 3. T. VICKERSTAFF, *Amer. Dyest. Rep.* 47 (1958) 33; *Hexagon Digest* 27 (1958) 3. H. H. SUMNER, *Dyer* 123 (1960) 29.

Glucose und Methylglucosid: Die Reaktionsgeschwindigkeit mit primären Alkoholen ist rund 4- bis 6 mal größer, die mit sekundären Alkoholen etwa halb so groß wie diejenige mit Wasser.

Auf den Färbvorgang übertragen, würde das Geschwindigkeits-Verhältnis von 4:1 bis 5:1 gerade ungefähr dem Verhältnis des unter den üblichen Färbebedingungen fixierten Farbstoffes zum hydrolysierten Farbstoff entsprechen.

Die Zusammenhänge sind jedoch keinesfalls so einfach. Vor allem sollte man erwarten, daß sich das tatsächlich gefundene Verhältnis stark zuungunsten der Fixierung verschieben sollte, weil die Reaktion mit der Cellulose eine topochemische Reaktion ist. Wir glauben deshalb, daß sich die Bindung von Reaktivfarbstoffen rein kinetisch nicht befriedigend erklären läßt, sondern daß die Besonderheiten der betreffenden Reaktionsmechanismen berücksichtigt werden müssen.

Ein glücklicher Zufall wollte es, daß wir gerade den Mechanismus der nucleophilen Substitution von Cyanurchlorid, chlorierten Pyrimidin- und Pyridazinderivaten bearbeiteten¹⁷, als die Procionfarbstoffe in den Handel kamen. Es war naheliegend, diese Untersuchungen dann besonders auf ihren Zusammenhang mit dem Färbmechanismus der Reaktivfarbstoffe zu betrachten.

Wird im Cyanurchlorid ein Chloratom durch eine Base, z. B. ein aromatisches Amin, substituiert, so läßt sich zeigen, daß diese Reaktion je nach den Reaktionsbedingungen durch Säuren, Basen oder – in besonderen Fällen – durch sogenannte bifunktionelle Katalysatoren und Reaktionsprodukte (Autokatalyse) beschleunigt werden kann¹⁸. Für die Technologie der Reaktivfarbstoffe ist die Säurekatalyse von besonderer Bedeutung. Sie ist die Ursache für die relativ geringe Säureechtheit von Reaktivfärbungen des Mono- und vor allem des Dichlortriazintyps sowie für die Notwendigkeit, Dichlortriazinfarbstoffe mit Puffersalzen zu coupiere, um ihre autokatalysierte Zersetzung zurückzudämmen.

Hier sollen diese Reaktionsmechanismen nicht näher betrachtet werden¹⁹. Wichtig für den Fixierungsmechanismus ist jedoch die Erkenntnis, daß alle diese Umsetzungen über ein Zwischenprodukt führen, das demjenigen bei der nucleophilen aromatischen Substitution vollkommen analog ist²⁰. Während im Ausgangs- und im Endprodukt der am reagierenden Kohlenstoffatom sitzende Substituent in der gleichen Ebene wie der ebene Triazinring liegt, trägt das Kohlenstoffatom im Zwischenprodukt zwei Substituenten, die vor bzw. hinter der Ebene des heteroaromatischen Ringes liegen.

Diese sterischen Verhältnisse müssen auch beim Fixierungsvorgang der Reaktivfarbstoffe auf Cyanurchloridbasis berücksichtigt werden. Wie bereits an an-

derer Stelle diskutiert²¹, besteht der Färbmechanismus aus zwei prinzipiell verschiedenen Schritten: Zunächst wird der Farbstoff im Sinne eines substantiven Farbstoffes von intermicellaren Celluloseoberflächen adsorbiert. Wenn sich das Ion bei diesem Primärvorgang eben auf die Cellulose legt, so kommt das reagierende Kohlenstoffatom in die unmittelbare Nachbarschaft von Hydroxylgruppen der Cellulose. Ein ionisierter Cellulosehydroxylrest (Z-O^\ominus) greift nun, wie es Abb. 1 in einer seitlichen Ansicht schematisch darstellt, das Kohlenstoffatom nucleophil an. Entscheidend ist dabei, daß diese Substitution in zwei Stufen abläuft: Anlagerung des Cellulosehydroxylat-Ions und Dissoziation der C-Cl-Bindung. Zur Bildung des Zwischenproduktes kann das Chloratom leicht in der Richtung des Wassers (oben) ausweichen. In der zweiten Stufe wird dann das Chlor als Chloridion leicht an das Lösungsmittel abgegeben.

Wenn jedoch umgekehrt ein Wassermolekül oder ein Hydroxylion von der Lösung her das Kohlenstoffatom angreift, so müßte das Chlor zur Bildung des Zwischenproduktes in der Richtung der Celluloseoberfläche ausweichen können. Aus sterischen Gründen ist dies jedoch nicht oder nur schwer möglich.

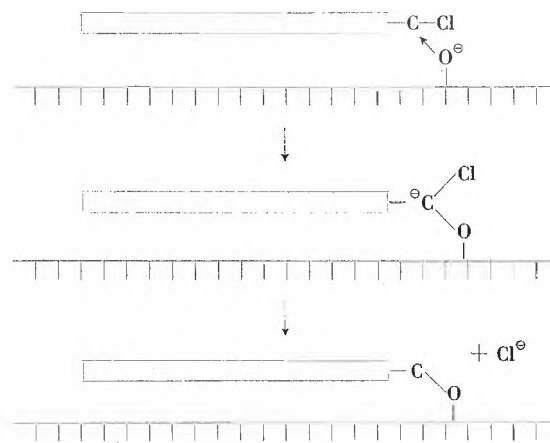


Abb. 1

Dieser Mechanismus erklärt deshalb zwanglos, warum der Farbstoff – sobald er auf der Faser fixiert ist – entgegen den Erwartungen bevorzugt die topochemische Reaktion mit der Cellulose und nicht eine Hydrolyse eingeht. Er macht auch verständlich, daß die Reaktivfarbstoffe eine gewisse Affinität zur Cellulose haben müssen, da die Adsorption an einer intermicellaren Oberfläche eine Voraussetzung für diesen Mechanismus ist. Erfahrungsgemäß darf die Affinität des Farbstoffes nicht zu hoch sein. Dies ist wohl darauf zurückzuführen, daß sich dann leicht multimolekulare Schichtassoziate auf den intermicellaren Oberflächen bilden, bei denen selbstverständlich nur das unterste Farbstoffion reagieren kann. Möglicherweise ist sogar der Umsatz dieser Partikel durch darauf und daneben liegende Teilchen

¹⁷ Vortrag im Organischen Kolloquium der Universität Basel (29. April 1955).

¹⁸ B. BITTER und H. ZOLLINGER, *Angew. Chem.* 70 (1958) 246. B. BITTER, Diss. Universität Basel, 1960.

¹⁹ Vgl. H. ZOLLINGER, *Angew. Chem.* 72, in Vorbereitung.

²⁰ Vgl. J. F. BUNNETT, *Quart. Rev.* 12 (1958) 1.

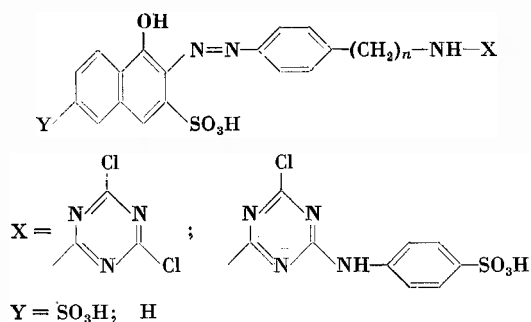
²¹ H. ZOLLINGER, *Chemie der Azofarbstoffe*, Basel 1958, S. 281; *Textil-Rdsch.* 14 (1959) 112.

erschwert, da das Chloratom bei der Bildung des Zwischenproduktes nicht frei ausweichen kann²².

Der erste Schritt beim Färbevorgang mit Reaktivfarbstoffen, die Adsorption, basiert im wesentlichen nicht auf chemischen Bindungskräften im eigentlichen Sinne, sondern auf Van der Waalsschen Kräften, für welche die Masse sehr nahe beieinanderliegender Atome und Dipole verantwortlich ist. Infolgedessen kann ein Farbstoffion bei der Adsorption nicht nur eine oder wenige bestimmte Lagen auf der Cellulose-Oberfläche einnehmen, wie dies bei der Bildung einer chemischen Bindung der Fall ist.

Es wäre ein Zufall, wenn das Kohlenstoffatom der reaktiven Gruppe, welches bei der Fixierung an die Cellulose gebunden werden soll, genau im richtigen Abstand zu einer Hydroxylgruppe adsorbiert würde. Eine Verschiebung um Distanzen von der Größenordnung eines Ångströms wird in vielen Fällen nötig sein. Da Farbstoffmoleküle als meist durchgehend konjugierte Systeme weitgehend starr gebaut sind, muß die ganze Partikel auf der Celluloseoberfläche gleiten können. Diesem Vorgang wirken die Van der Waalsschen Kräfte entgegen. Er sollte jedoch leichter möglich sein, wenn die reaktive Gruppe vom konjugierten System des Farbstoffes durch ein flexibles Zwischenstück getrennt ist.

Diese Überlegung konnte nun experimentell bestätigt werden. B. KRAZER⁹ untersuchte die Fixierung von Farbstoffen des Typs II, bei denen chromogener Teil und reaktive Gruppe direkt ($n = 0$), durch eine oder durch zwei Methylenreste ($n = 1$ bzw. 2) verbunden sind.



Für die folgenden Untersuchungen war die Reinheit der verwendeten Farbstoffe sehr wichtig. Bei sämtlichen Verbindungen wurde einerseits die Korrelation zwischen der Azobestimmung (Titantiter) und der analytischen Bestimmung des organisch gebundenen Chlors geprüft. Dadurch ließ sich feststellen, ob ein Teil des Farbstoffes bereits bei der Darstellung hydrolysiert wurde. Diese Folgereaktion läßt sich besonders bei den Dichlortriazi-
nen nur bei sehr sorgfältigem Arbeiten vermeiden. Andererseits konnten modifizierte papierchromatographische Methoden entwickelt werden, mit deren Hilfe sich ebenfalls hydrolysierte Farbstoffe erkennen lassen.

²² Persönliche Mitteilung von Dr. H. WEIDINGER, Badische Anilin- und Sodafabrik AG, Ludwigshafen.

Die Farbstoffe wurden nach dem Ausziehverfahren gefärbt: 10^{-4} Mol Farbstoff wurden in 200 ml dest. Wasser gelöst und mit 2 g NaCl versetzt. In dieser Flotte färbten wir 6,6 g abgekochte und gebleichte Baumwolle (Stück) bei 20°C (Kaltfärbertypen) bzw. 60°C (Warmfärbertypen) unter mechanischem Rühren. Nach 45 Minuten wird 1 g Soda zugegeben und 2 Stunden weitergefärbt. Das Aufziehen wurde kolorimetrisch verfolgt. Die gefärbte Baumwolle wurde zuerst viermal mit je 150 ml und einmal mit 1000 ml dest. Wasser gespült und nachher ohne Zusätze mit zweimal 300 ml dest. Wasser gekocht. Die vereinigten Waschflotten wurden ebenfalls kolorimetriert. Aus den Messungen ließ sich der aufgezo-
gene und fixierte Anteil des Farbstoffes berechnen (in Prozent der Einwaage).

Die Resultate der Färbeversuche für je eine Dreiergruppe des Dichlor- und des Monochlortriazin-typs sind in der Tabelle 2 zusammengestellt.

Tabelle 2: Resultate von Fixierungsversuchen

Farbstoffkonstitution (Typ II)			Färbung*		Fixierungsquote
Y	X	n	aufgezogen 2 Std.	fixiert	
SO ₃ H	Dichlortriazin	0	94,8	76,5	81
		1	68,5	60,4	88
		2	71,5	66,8	93
H	Monochlor- <i>p</i> '-sulfoanilino-triazin	0	90,5	35,5	39
		1	41,2	18,8	46
		2	60,0	32,5	54

* in Prozent der Einwaage

Wir bezeichnen denjenigen Prozentsatz an Farbstoff, der von dem insgesamt anfangs im Bad vorhandenen Farbstoff am Schluß kochecht an die Faser gebunden ist, als *fixierten* Farbstoff. Andererseits sprechen wir von der *Fixierungsquote* als Prozentsatz an kochecht fixiertem Farbstoff, bezogen auf den im Verlaufe der gesamten Färbung substantiv aufgezo-
genen Farbstoffanteil.

Aus den beiden Reihen der Tabelle 2 erkennt man sehr deutlich, wie sich die Zwischenschaltung von einem und zwei «Gelenken» zwischen Grundfarbstoff und Reaktivanteil im Sinne einer Erhöhung der Fixierungsquote auswirkt. Bei den Farbstoffen mit einer oder zwei Methylen-
gruppen hat der reaktive Rest die Möglichkeit, sich in die für den nucleophilen Angriff günstigste Stellung zu bringen. Versuche mit Molekülmodellen zeigen, daß die Bildung des Zwischenproduktes bei Farbstoffen ohne flexible Zwischenglieder zu Spannungen oder zu einem leichten Abheben des Farbstoffes von der Celluloseoberfläche führt. Wie aus einem bereits veröffentlichten Bild²³ deutlich ersichtlich ist, kann sich jedoch bei einem Farbstoff mit $n = 2$ der Triazinring leicht etwas aus der Ebene des konjugierten Systems abdrehen, um in den optimalen Abstand zur O⁻-Gruppe zu gelangen. Ob man soweit gehen darf, zu postulieren, daß der flexibel gebun-

²³ H. ZOLLINGER, *Textil-Rdsch.* 14 (1959) 113, Fig. 4, S. 123.

dene Reaktivteil die Möglichkeit besitzt, unter zwei sich anbietenden nucleophilen Zentren «auszuwählen», sei dahingestellt. Daß die Dichlortriazine höhere Fixierungsquoten aufweisen, könnte hingegen wohl rein statistisch begründet werden: Die Wahrscheinlichkeit, daß eines der zwei an sich gleichwertigen reaktiven Kohlenstoffatome in optimaler topochemischer Stellung zu einer O[⊖]-Gruppe steht, ist hier größer als bei einem Monochlortriazinderivat.

Aus den Messungen des Aufziehvermögens erkennt man, daß die Substantivität der Farbstoffe ohne Methylengruppen weitaus am höchsten ist. Dies läßt sich leicht verstehen, da diese Verbindungen ein wesentlich größeres zusammenhängendes, ebenes System darstellen.

Wird die aliphatische Kette zwischen den beiden Farbstoffteilen stark verlängert, so ist zu vermuten, daß die Fixierungsquote, wenn *n* immer größer wird, ein Optimum durchschreitet. Denn die Wahrscheinlichkeit, daß sich der Reaktivteil auf der Celluloseoberfläche befindet, wird geringer; seine Tendenz, einer Geißel ähnlich in der wässrigen Phase zu «schweben», wird sich nur dann nicht auswirken, wenn er selbst eine große Substantivität zur Cellulose hat. In diesem Sinne würde man erwarten, daß aromatische oder heterozyklisch-aromatische Reaktivteile durch eine Verlängerung der Methylenkette weniger ungünstig beeinflusst werden als kleine Gruppen (wie z. B. der β-Chlorpropionylrest). Wir führen momentan Versuche durch, durch welche diese Anschauung experimentell geprüft werden soll.

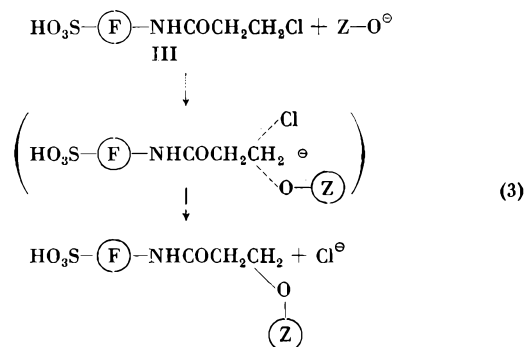
Weiterhin dürfte man auf Grund dieses Mechanismus vermuten, daß aromatische Zwischenglieder von der Art des *p*-Phenylendiamins, wie sie in verschiedenen Gruppen von Reaktivfarbstoffen (z. B. saure Anthrachinon- und Phthalocyaninderivate) vorkommen, ungünstigere Fixierungsquoten aufweisen sollten als entsprechende Farbstoffe, die rein aliphatische Verbindungsstücke wie 1,2-Äthylendiamin oder 1,3-Diaminopropan enthalten.

Es erhebt sich die Frage, inwieweit dieser für Mono- und Dichlortriazine diskutierte Färbemechanismus auch auf Farbstoffe, die andersartige reaktive Gruppe enthalten, übertragbar ist.

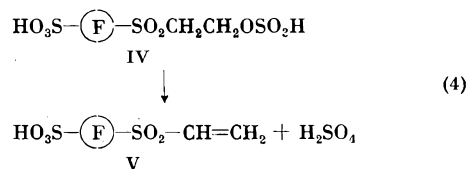
Die Fixierung der Triazinreaktivfarbstoffe entspricht mechanistisch einer nucleophilen aromatischen Substitution des Typs S_N2: Ein sp²-hybridisiertes Kohlenstoffatom bildet das Reaktionszentrum. Analog verhalten sich halogenierte Pyrimidinderivate, die neuerdings technisch bedeutsam geworden sind.

Bei der β-Chlorpropionylgruppe (III) ist dagegen das Chloratom an ein tetraedrisches (sp³-hybridisiertes) Kohlenstoffatom gebunden. Hier handelt es sich bei der Fixierung um eine nucleophile aliphatische Substitution. Derartige Reaktionen können bekanntlich²⁴ nach zwei Mechanismen – S_N1 oder S_N2 – erfolgen. Auf Grund des

umfangreichen Erfahrungsmaterials darf angenommen werden, daß der β-Chlorpropionylrest nach dem bimolekularen Mechanismus (3) reagiert. Ob Sulfofluorid-Farbstoffe hingegen über ein Zwischenprodukt analog Abb. 1 oder analog zu (3) substituiert werden, ist noch nicht bekannt.



Bei den *Remazol*farbstoffen, die als reaktive Gruppierung einen β-Hydroxyäthylsulfonschwefelsäureester (IV) tragen, ist von BOHNERT²⁵ auf Grund des analogen Verhaltens der entsprechenden Vinylsulfone (V) vermutet worden, daß vor der Fixierung eine Eliminierung von Schwefelsäure eintritt (4).



Die Fixierung eines Vinylsulfons oder von Farbstoffen, die mit anderen Äthylenderivaten als reaktive Gruppen aufgebaut sind (Acrylsäureamide usw.), entspricht daher keiner Substitution, sondern einer Addition.

WEGMANN²⁶ hat in einer Besprechung des Fixierungsmechanismus von Abb. 1 dessen Richtigkeit bezweifelt, da er spezifisch für Triazinderivate gelte, und daß die Erklärung für die erschwerte Hydrolyse des adsorbierten Farbstoffes sich nicht auf Äthylenderivate, Epoxyde und ähnliche Verbindungen übertragen lasse, da dort keine Reaktionsprodukte abgespalten werden.

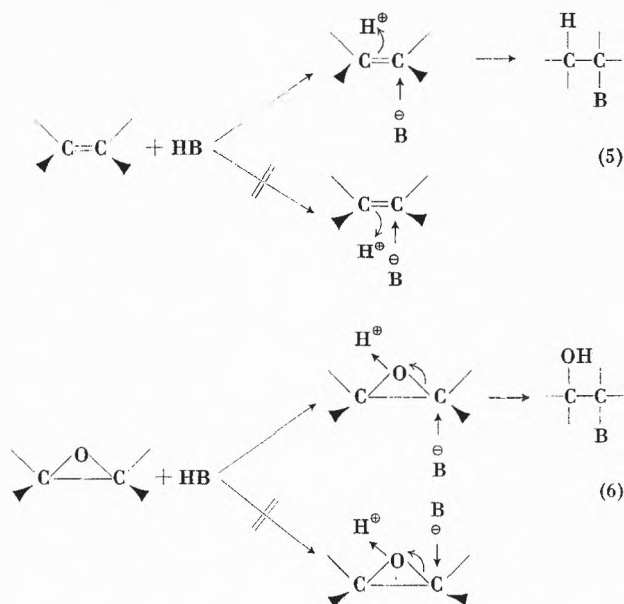
Demgegenüber glauben wir, daß sich die exakten Erkenntnisse über den Mechanismus von Additionen an C=C-Doppelbindungen und an Epoxydringe sehr gut auf den Fixierungsmechanismus dieser Reaktivfarbstofftypen anwenden lassen. Man weiß heute, daß diese Additionen bevorzugt in *trans*-Stellung erfolgen [(5) und (6)]²⁷.

²⁶ J. WEGMANN, *SVF-Fachorgan* 14 (1959) 185.

²⁷ Die bevorzugte *trans*-Addition an Olefine ist seit rund 25 Jahren bekannt, vgl. C. K. INGOLD, *Structure and Mechanism in Organic Chemistry*, London 1953, S. 662 ff. Die Stereochemie der Epoxydringöffnung ist vor allem durch Arbeiten von W. P. LONG, PL. A. PLATTNER u. a. auf dem Steroidgebiet erschlossen worden, vgl. E. L. ELIEL in M. S. NEWMAN, *Steric Effects in Organic Chemistry*, New York 1956, S. 130 ff.

²⁴ C. K. INGOLD, *Structure and Mechanism in Organic Chemistry*, London 1953, Kap. VII.

²⁵ E. BOHNERT, *J. Soc. Dyers Col.* 75 (1959) 581.



Die Fixierung der Reaktivfarbstoffe auf Äthylen- und Epoxybasis entspricht in ihrem Charakter sowohl den Eigenheiten der obigen Modellreaktionen wie auch denjenigen der Triazin- und anderer Reaktivtypen: Insbesondere ist es auch hier zur Umsetzung mit der Cellulose nötig, alkalisch zu stellen. Das läßt vermuten, daß bei

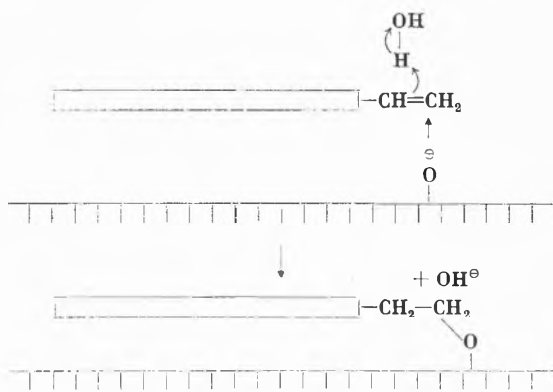


Abb. 2

diesen Fixierungen ebenfalls das Cellulose-hydroxylat-Ion die nucleophile Reaktionskomponente ist. Das zur Addition außerdem notwendige Proton stammt deshalb nicht von der Hydroxylgruppe, sondern vom Wasser, vom Lösungsmittel. Der Fixierungsvorgang kann deshalb für einen Äthylen- und einen Epoxydfarbstoff in der angegebenen Art formuliert werden (Abb. 2 und 3).

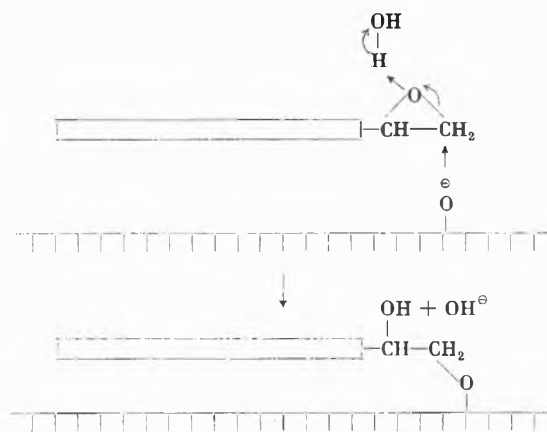


Abb. 3

Umgekehrt greift bei der Hydrolyse des adsorbierten Farbstoffes ein Hydroxylion des Wassers das reagierende Kohlenstoffatom von oben an; das außerdem nötige Proton (bzw. Hydroxonium-Ion) müßte von unten, d. h. von der Seite der Cellulose her, geliefert werden. Dies ist nur dann möglich, wenn sich zufälligerweise eine nicht durch Wasserstoffbrücken blockierte Hydroxylgruppe genau an der richtigen Stellung in bezug auf das betreffende Kohlenstoffatom des Äthylens befindet.

Wir glauben, daß gerade diese Zusammenhänge zwischen dem Färbemechanismus von Äthylen- und Epoxyd-Reaktivfarbstoffen einerseits, den mit den Methoden der physikalisch-organischen Chemie gewonnenen Erkenntnissen über Mechanismen entsprechender organischer Reaktionen andererseits, ein Beispiel dafür sind, daß eine moderne Farbstoffapplikationsforschung nur in engem Kontakt mit dem neuesten Stand der allgemeinen Chemie erfolgreich sein kann.