

86. Hydrolyse und Alkoholyse von Reaktivfarbstoffen:

I. Hydrolyse von Dichlortriazin-Farbstoffen¹⁾

1. Mitteilung über reaktionsmechanistische Untersuchungen an Reaktivfarbstoffen

von P. Rys und Hch. Zollinger

(22. XI. 65)

1. Einleitung und Problemstellung. – Nachdem der Beweis für das Zustandekommen einer homöopolaren Bindung zwischen Reaktivfarbstoff und Substrat (Textilfasern usw.) erbracht werden konnte [1], steht heute das Problem des Reaktionsmechanismus dieses Färbvorgangs im Vordergrund des Interesses. Es liegt nahe, diesen Mechanismus vorerst anhand der Hydrolysenreaktion derartiger Farbstoffe zu studieren.

Die zum Teil unerwarteten Ergebnisse der bisher veröffentlichten kinetischen Messungen über die alkalische Hydrolyse von chlorierten Heteroaromaten haben uns zu eigenen Untersuchungen über deren Hydrolyse und Alkoholyse veranlasst.

Im vorliegenden Teil I berichten wir über den Einfluss von vorgelagerten Gleichgewichten auf die Hydrolysenkinetik eines Dichlortriazin-Reaktivfarbstoffs. Im Teil II zeigen wir den Zusammenhang zwischen vorgelagerten Assoziationsgleichgewichten und der Hydrolysenreaktion von Reaktivfarbstoffen der Monochlortriazin-Reihe. Auf Grund der kinetischen Messungen über die Sorbitolyse dieser Monochlortriazin-Farbstoffe wird schliesslich im Teil III der Mechanismus der Hydrolyse und Alkoholyse von chlorierten Heteroaromaten diskutiert.

Verschiedene Autoren haben festgestellt [2–7], dass bei der alkalischen Hydrolyse von chlorierten Heteroaromaten der Logarithmus der Hydrolysegeschwindigkeit $\log k_{ps}$ vom pH-Wert so abhängt, wie es in den Kurven 1 bis 3 der Fig. 1 schematisch dargestellt ist.

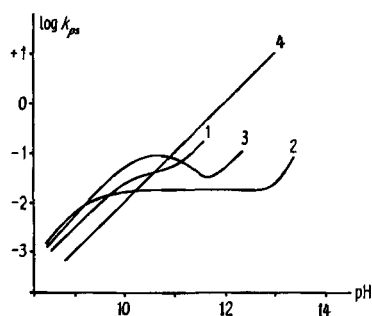
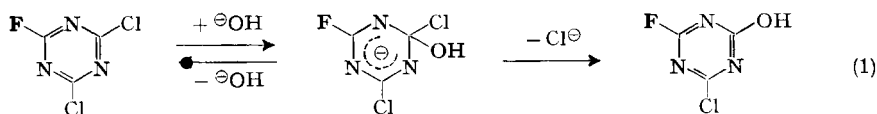


Fig. 1. Schematische Darstellung der Abhängigkeit der Hydrolysegeschwindigkeit chlorierter Heteroaromaten vom pH-Wert im alkalischen Gebiet

¹⁾ Auszug aus der Dissertation P. Rys, ETH Zürich 1965.

Bei einer einfachen nucleophilen Substitution (1) nach dem $A_{N_2}E$ -Mechanismus²⁾ wäre aber eine lineare Abhängigkeit zu erwarten (Gerade 4), falls die Anlagerungsreaktion geschwindigkeitsbegrenzend ist.

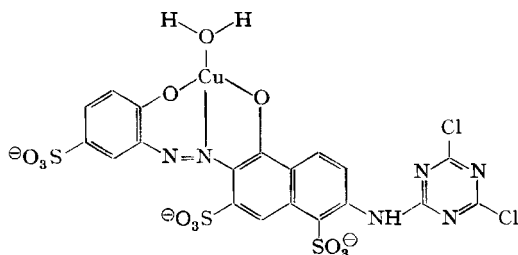


F- = Farbstoffrest

Für die gefundene pH-Abhängigkeit haben zuerst ACKERMANN & DUSSY [4] und später HORROBIN [8] eine Erklärung gefunden. Sie führen diese Unregelmässigkeiten auf die Dissoziation der den Farbstoffgrundkörper und die Reaktivgruppe verbindenden sekundären Aminobrücke zurück. HILDEBRAND & BECKMANN [9] haben diese Vorstellungen dahingehend erweitert, dass jede Dissoziation am Reaktivfarbstoff, die dessen negative Ladung vergrössert, die Reaktivität der Reaktivgruppe verringert.

Durch derartige vorgelagerte Säuren-Basen-Gleichgewichte lassen sich wohl die Kurven 1 und 2 der Figur 1 erklären, nicht aber die Kurve 3, die bei der Hydrolyse des Dichlortriazin-Farbstoffes I (Procionrubin B)³⁾ gefunden wurde [6].

Wir beschäftigen uns deshalb im folgenden mit der Frage, ob hier andersartige vorgelagerte Gleichgewichte eine Rolle spielen.



I

2. Hydrolysenkinetik des Reaktivfarbstoffs I

2.1. *Messmethodik.* Alle kinetischen Messungen wurden bei 24,0° durchgeführt. Die Reaktion wurde spektroskopisch nach DAWSON, FERN & PRESTON [2] verfolgt. Danach erleiden Dichlortriazine bei Behandlung mit einer Mischung von Pyridin und Natronlauge eine charakteristische Farbänderung, die darauf beruht, dass das Edukt eine typische Absorptionsbande besitzt, die im Reaktionsprodukt fehlt. Die Abnahme der Konzentration des Dichlortriazins lässt sich deshalb damit einfach spektroskopisch messen.

Alle Versuche wurden in gepufferten Lösungen bei einer Ionenstärke $I = 0,625$ durchgeführt (Zusammensetzung der Puffer vgl. exper. Teil).

2.2. *Resultate.* Als Mass für die Hydrolysegeschwindigkeit diente uns die Geschwindigkeitskonstante pseudoerster Ordnung k_{ps} . Diese Konstante ist das Produkt aus der Geschwindigkeitskonstanten zweiter Ordnung und der Hydroxylionenkonzentration.

²⁾ Mit $A_{N_2}E$ bezeichnen wir im folgenden einen zweistufigen Additions-Eliminierungs-Mechanismus, bei dem die Additionsreaktion durch einen nucleophilen Angriff, also durch eine bimolekulare Stufe, eingeleitet wird.

³⁾ Bei der Metallkomplexbindung wurden die Ladungen auf Cu, N und O weggelassen; vgl. [10].

Wie aus Fig. 2 (S. 752) und den Tabellen a–c hervorgeht, sind bei einigen Versuchen die gemessenen k_{ps} -Werte nicht konstant, sondern zeitabhängig. Die in Fig. 3 verwendeten k_{ps}^* -Werte sind die auf $t = 0$ extrapolierten Anfangswerte. Diese Extrapolation wurde jeweils auch dann angewandt, wenn die Hydroxylionenkonzentration nicht während des ganzen Reaktionsverlaufs konstant gehalten werden konnte.

Hydrolysenkinetik des Farbstoffes I

$$[F]_0 = 3,1 \cdot 10^{-5} \text{ Mol/l}; T = 24,0^\circ$$

a) bei $pH = 8,84$, Puffer $D_{33}/5$; Pufferbezeichnungen vgl. P. Rvs¹)

E_0 (460 nm): 0,820; E_∞ (460 nm): 0,144			
Zeit in Min.	E_t	$\log \frac{E_t - E_\infty}{E_0 - E_\infty}$	k_{ps} in Min. ⁻¹
90	0,759	-0,04095	$1,05 \cdot 10^{-3}$
180	0,680	-0,10127	$1,29 \cdot 10^{-3}$
315	0,579	-0,19179	$1,40 \cdot 10^{-3}$
405	0,511	-0,26520	$1,51 \cdot 10^{-3}$
graphisch extrapolierter k_{ps}^* -Wert			$1,07 \cdot 10^{-3}$

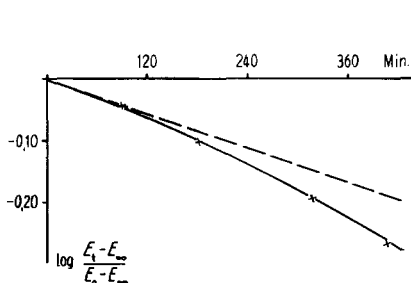
b) bei $pH = 9,33$, Puffer $D_{29}/5$

E_0 (460 nm): 0,820; E_∞ (460 nm): 0,144			
Zeit in Min.	E_t	$\log \frac{E_t - E_\infty}{E_0 - E_\infty}$	k_{ps} in Min. ⁻¹
30	0,751	-0,0467	$3,58 \cdot 10^{-3}$
60	0,681	-0,1002	$3,84 \cdot 10^{-3}$
90	0,622	-0,1506	$3,84 \cdot 10^{-3}$
120	0,575	-0,1959	$3,76 \cdot 10^{-3}$
150	0,530	-0,2442	$3,74 \cdot 10^{-3}$
graphisch extrapolierter k_{ps}^* -Wert			$3,75 \cdot 10^{-3}$

c) bei $pH = 9,65$, Puffer $D_{28}/5$

E_0 (460 nm): 0,795; E_∞ (460 nm): 0,141			
Zeit in Min.	E_t	$\log \frac{E_t - E_\infty}{E_0 - E_\infty}$	k_{ps} in Min. ⁻¹
15	0,715	-0,0550	$8,43 \cdot 10^{-3}$
30	0,659	-0,1013	$7,87 \cdot 10^{-3}$
45	0,620	-0,1355	$6,93 \cdot 10^{-3}$
60	0,578	-0,1753	$6,72 \cdot 10^{-3}$
75	0,537	-0,2183	$6,69 \cdot 10^{-3}$
graphisch extrapolierter k_{ps}^* -Wert			$8,46 \cdot 10^{-3}$

Fig. 2. Hydrolysenkinetik des Farbstoffes I bei 24,0°



— gemessene Werte
 ---- auf $t = 0$ extrapolierte Wert
 $[F]_0$ Konzentration des Reaktivfarbstoffes I
 E_0 optische Dichte von 100% Dichlortriazin-
 azin-Verbindung
 E_t optische Dichte nach der Reaktions-
 zeit t
 E_∞ optische Dichte von 100% Monochlor-
 monohydroxy-Verbindung

Fig. 2a

$[F]_0 = 3,1 \cdot 10^{-5} \text{ Mol/l}$; Puffer $D_{33}|5$: $pH = 8,84$

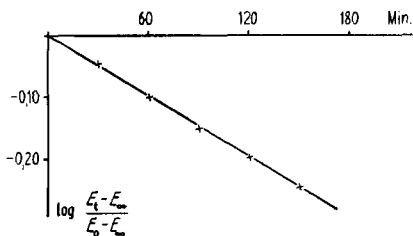


Fig. 2b

$[F]_0 = 3,1 \cdot 10^{-5} \text{ Mol/l}$; Puffer $D_{29}|5$: $pH = 9,33$

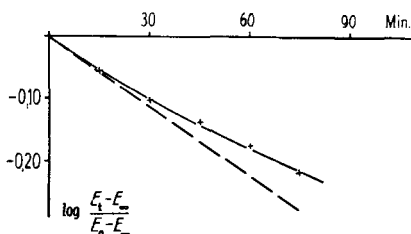


Fig. 2c

$[F]_0 = 3,1 \cdot 10^{-5} \text{ Mol/l}$; Puffer $D_{28}|5$: $pH = 9,65$

Die kinetischen Untersuchungen über die Hydrolyse des Dichlortriazin-Farbstoffes (I) bei 24,0° sind in Fig. 3 dargestellt⁴⁾.

2.3. Zusammenfassung der Resultate. – 1. Die Reaktionsordnung in bezug auf die Farbstoffkonzentration hängt vom pH-Wert ab (Fig. 2, Tabelle).

2. Die Reaktionsordnung in bezug auf die Hydroxylionenkonzentration ist ebenfalls von den Reaktionsbedingungen abhängig (Fig. 3).

3. Je konzentrierter der Farbstoff, um so grösser ist die Hydrolysegeschwindigkeit und um so ausgeprägter wird ihr Maximum bei $pH = 10-11$.

4. Je verdünnter der Farbstoff, um so eher folgt die Hydrolyse der Theorie von ACKERMANN & DUSSY [4].

5. Im Carbonat/Hydrogencarbonat-Puffersystem tritt stets eine je nach pH-Wert und Farbstoffkonzentration verschiedenartige allgemeine Basenkatalyse auf:

$pH < 9,5$: bei jeder Farbstoffkonzentration: positive allgemeine Basenkatalyse;

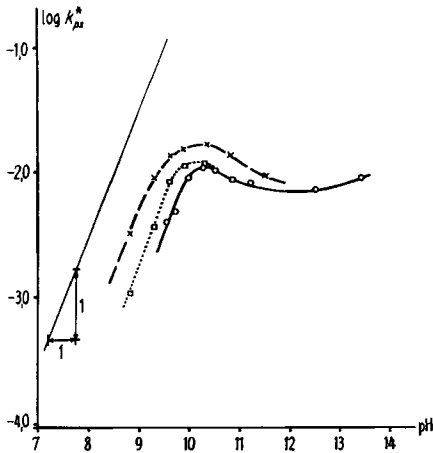
$pH = 9,5-11,5$: bei kleiner Farbstoffkonzentration: positive allgemeine Basenkatalyse; bei hoher Farbstoffkonzentration: negative allgemeine Basenkatalyse.

6. Im sekundären/tertiären Phosphat-Puffersystem scheint schon bei tiefem pH ($pH < 9,5$) eine negative allgemeine Basenkatalyse vorzuliegen.

Eine Diskussion des Reaktionsmechanismus folgt im Teil III.

⁴⁾ Die numerischen Werte der Geschwindigkeitskonstanten von Fig. 3a–c sind in der Dissertation P. Rys, ETH Zürich 1965, zusammengestellt.

Fig. 3. Geschwindigkeit der alkalischen Hydrolyse des Farbstoffs I in Abhängigkeit des pH-Wertes und der Farbstoffkonzentration bei 24,0°



- OH^- -System
- - X - - $\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}$ -Puffersystem
- · □ · · $\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}$ -Puffersystem mit $1/5$ der Gesamtbasenkonzentration von - - X - -
- * $\text{HPO}_4^{2-}/\text{PO}_4^{3-}$ -Puffersystem
- △ $\text{HPO}_4^{2-}/\text{PO}_4^{3-}$ -Puffersystem mit $1/5$ der Gesamtbasenkonzentration von *

Fig. 3a. $[F]_0 = 3,1 \cdot 10^{-5} \text{ Mol/l}$

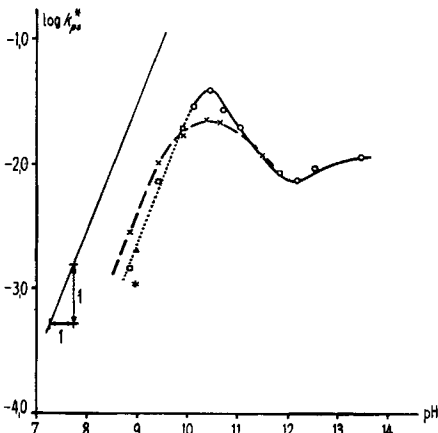


Fig. 3b. $[F]_0 = 3,1 \cdot 10^{-4} \text{ Mol/l}$

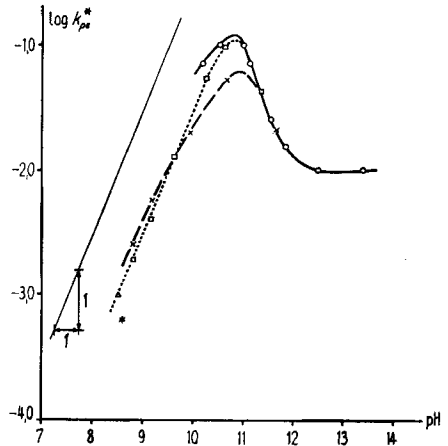


Fig. 3c. $[F]_0 = 3,1 \cdot 10^{-3} \text{ Mol/l}$

3. Experimenteller Teil. – 3.1. *Dichlortriazin-Farbstoff I.* Papierchromatographische Vorversuche zeigten, dass Procionrubin B (IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LTD.), das bereits von INGAMILLS, SUMNER & WILLIAMS [5] verwendet wurde, für die kinetischen Messungen ohne besondere Reinigung geeignet ist. Der Gehalt des Handelsproduktes an reinem Farbstoff I wurde nach vollständiger Hydrolyse durch argentometrische Bestimmung der freigesetzten Chlorid-Ionen ermittelt.

3.2. *Pufferung.* Es wurden stets 3 Teile Farbstofflösung mit 1 Teil eines Stammpuffers vereinigt, dessen Ionenstärke $I = 2,5$ betrug (Ionenstärke des Gemisches also $I = 0,625$). Als Stammpuffer wurden neben $2,5 \text{ N NaNO}_3$ und $2,5 \text{ N KOH}$ Lösungen von Na_2CO_3 , NaHCO_3 und Na_2HPO_4 (jeweils mit NaNO_3 auf $I = 2,5$ gestellt) sowie deren Mischungen verwendet. Zur Zusammensetzung der insgesamt 43 Puffer vgl. Diss. P. Rys, ETH Zürich 1965.

3.3. *Kinetische Messmethodik.* Die folgende Vorschrift ist charakteristisch für die angewandte Methodik: 529,6 mg Procionrubin B (entsprechend $4,13 \cdot 10^{-4} \text{ Mol I}$) wurden in 100 ml Wasser

gelöst. 3 Teile dieser Stammlösung wurden mit 1 Teil der gewünschten Pufferlösung vereinigt. Nach entsprechenden Zeitintervallen wurden Proben von 1 ml Reaktionslösung mit 45 ml einer Mischung von Pyridin/Natronlauge (5 g Natriumhydroxid + 550 ml Pyridin mit Wasser auf 1 l verdünnt) versetzt und mit Wasser auf 50 ml aufgefüllt. Nach 1 Std. wurde bei 460 nm die Extinktion gemessen. In den Tabellen a-c sind die der Fig. 2 zugrunde liegenden Messresultate zusammengestellt.

SUMMARY

(1) The kinetics of the hydrolysis of a dichlorotriazine reactive dye have been determined in aqueous buffer solutions at pH values between 8.50 and 13.47, at 24.0° and ionic strength $I = 0.625$.

(2) The reaction order with respect to the concentration of the dye and the hydroxyl ions is a complex function of the reaction conditions.

(3) Only in very dilute solutions the kinetics follow the mechanism postulated by ACKERMANN and DUSSY [4].

(4) Several types of base catalysis can be detected, depending on conditions (pH, concentration).

Technisch-chemisches Laboratorium,
Eidgenössische Technische Hochschule
Zürich

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] B. KRAZER & HCH. ZOLLINGER, *Helv.* **43**, 1513 (1960); O. A. STAMM, HCH. ZOLLINGER, H. ZÄHNER & E. GÄUMANN, *Helv.* **44**, 1123 (1961); R. CH. SENN, O. A. STAMM & HCH. ZOLLINGER, *Melliand Textilber.* **44**, 261 (1963); O. A. STAMM, *Habilitationsschrift*, ETH Zürich 1963; *idem*, *Helv.* **46**, 3008, 3019 (1963).
 - [2] T. L. DAWSON, A. S. FERN & C. PRESTON, *J. Soc. Dyers Colourists* **76**, 210 (1960).
 - [3] C. PRESTON & A. S. FERN, *Chimia* **15**, 177 (1961).
 - [4] H. ACKERMANN & P. DUSSY, *Melliand Textilber.* **42**, 1167 (1961); *Helv.* **45**, 1683 (1962).
 - [5] W. INGAMILLS, H. H. SUMNER & G. WILLIAMS, *J. Soc. Dyers Colourists* **78**, 274 (1962).
 - [6] J. R. ASPLAND, A. JOHNSON & R. H. PETERS, *J. Soc. Dyers Colourists* **78**, 453 (1962).
 - [7] J. R. ASPLAND & A. JOHNSON, *J. Soc. Dyers Colourists* **81**, 425 (1965); D. HILDEBRAND, *SVF-Fachorgan* **20**, 644 (1965).
 - [8] S. HORROBIN, *J. chem. Soc.* **1963**, 4130.
 - [9] D. HILDEBRAND & W. BECKMANN, *Melliand Textilber.* **45**, 1138 (1964).
 - [10] HCH. ZOLLINGER, *Chemie der Azofarbstoffe*, Basel 1958, S. 222.
-