

87. Hydrolyse und Alkoholyse von Reaktivfarbstoffen:

II. Hydrolyse von Monochlortriazin-Farbstoffen¹⁾

2. Mitteilung über reaktionsmechanistische Untersuchungen an Reaktivfarbstoffen [1]

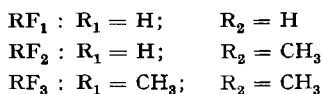
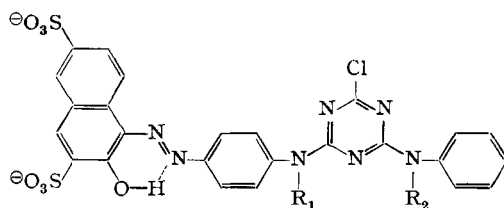
von A. Datyner²⁾, P. Rys und Hch. Zollinger

(22. XI. 65)

1. Einleitung und Problemstellung. – Im Teil I [1] wurde anhand eines Dichlortriazin-Farbstoffs gezeigt, dass die Hydrolysegeschwindigkeit stark von der Farbstoffkonzentration abhängig ist. Die Vermutung liegt deshalb nahe, dass die betreffende Kinetik durch Assoziationsgleichgewichte beeinflusst wird.

Im Zusammenhang mit der Kinetik der Umsetzungen von Reaktivfarbstoffen ist bisher die Bedeutung von vorgelagerten Assoziationsgleichgewichten nicht näher untersucht worden. Einzig in einer nach Abschluss dieser Arbeit erschienenen Diskussion der heute bekannten kinetischen Messungen haben ASPLAND & JOHNSON [2] kurz angedeutet, dass Assoziationserscheinungen für gewisse Abweichungen von an sich zu erwartenden Resultaten verantwortlich sein könnten.

Der Zweck der vorliegenden Arbeit war, den Einfluss solcher Assoziationsgleichgewichte auf die Reaktionsgeschwindigkeit aufzuzeigen. Um den störenden Einfluss des von ACKERMANN & DUSSY [3] [4] und von HORROBIN [5] postulierten Säure-Basen-Gleichgewichts der Aminobrücke zwischen Farbstoff und Reaktivteil auszuschalten, wählten wir als Modellverbindungen die drei Monochlortriazin-Farbstoffe RF₁, RF₂ und RF₃. Nach ACKERMANN & DUSSY [3] liegt der pK-Wert der Aminobrücke von Monochlortriazin-Farbstoffen um 2–3 Einheiten höher als das Puffergebiet der von uns verwendeten Puffer (pH < 11,6). Der Farbstoff RF₃ enthält nur tertiäre und keine sekundären Aminobrücken, so dass eine Deprotonierung gar nicht möglich ist.



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

²⁾ Jetzige Adresse: School of Textile Technology, University of New South Wales, Kensington, Australien.

Das Vorliegen von vorgelagerten Assoziationsgleichgewichten wurde nicht nur durch kinetische Messungen, sondern auch mittels Diffusionsmessungen nachgewiesen³⁾.

2. Hydrolysenkinetik der Reaktivfarbstoffe RF₁, RF₂ und RF₃

2.1. *Messmethodik.* Die Hydrolyse der Reaktivfarbstoffe RF₁, RF₂ und RF₃ liess sich dadurch verfolgen, dass der hydrolysierte Farbstoff vom Ausgangsfarbstoff entweder durch Papierchromatographie (RF₃) oder durch Chromatographie an Talk (RF₁ und RF₂) getrennt werden konnte. Die Konzentrationen der einzelnen Farbkomponenten wurden spektrophotometrisch bestimmt. Für die Hydrolyse wurden Pufferlösungen (Ionenstärke $I = 0,0625$) bei 60°, 80° und 98° verwendet.

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

In manchen Fällen – meist bei hohen Farbstoffkonzentrationen – war k_{ps}^{OH} nur bis zu einem Umsatz von ca. 50% konstant. Bei solchen Versuchen wurden, wie bei der Hydrolyse des Dichlortriazin-Farbstoffs [1], die auf $t = 0$ graphisch extrapolierten Anfangswerte als k_{ps}^{OH} -Werte benutzt. Resultate siehe Fig. 1, 2 und 3 (Zahlenwerte der insgesamt 60 Geschwindigkeitskonstanten vgl. Diss. P. RYS, ETH Zürich 1965).

Die Diffusionsmessungen (Tab. 1) wurden nach der Gleichung von STOKES-EINSTEIN ausgewertet. Da diese Methode sphärische Partikel voraussetzt, unsere Farb-

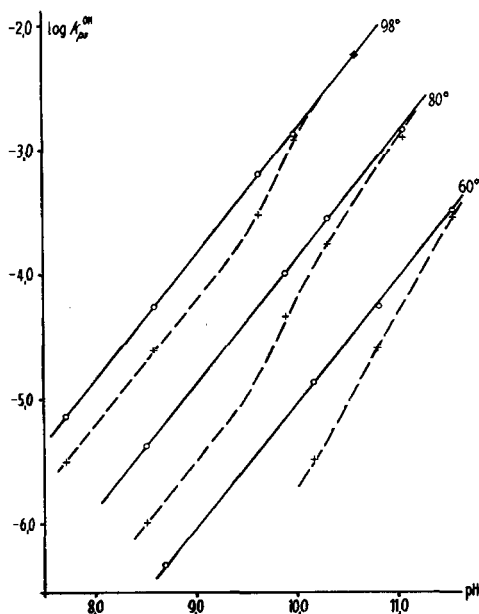


Fig. 1. Alkalische Hydrolyse des Reaktivfarbstoffs RF₁ in Abhängigkeit des pH-Wertes, der Farbstoffkonzentration und der Temperatur

—○—: $[F]_0 = 6 \cdot 10^{-6}$ Mol/l; ---×---: $[F]_0 = 6 \cdot 10^{-4}$ Mol/l

³⁾ Wir danken Herrn Dr. B. R. CRAVEN und Herrn N. BUCHSBAUM, University of New South Wales, Kensington, Australien, für die Ausführung der Diffusionsmessungen.

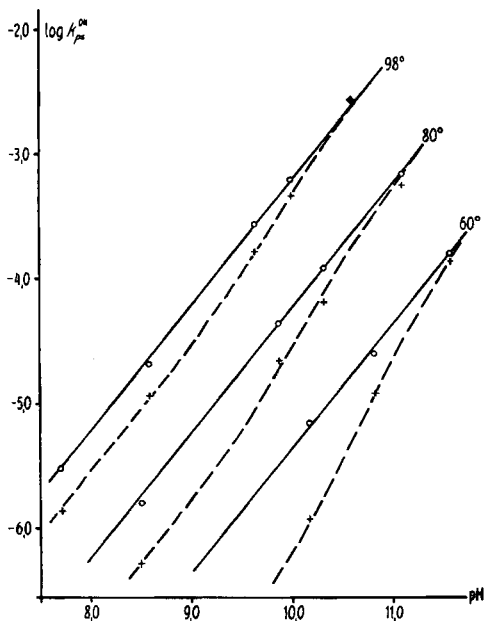


Fig. 2. Alkalische Hydrolyse des Reaktivfarbstoffs RF_2 in Abhängigkeit des pH-Wertes, der Farbstoffkonzentration und der Temperatur

—○—: $[F]_0 = 6 \cdot 10^{-6}$ Mol/l; ---×---: $[F]_0 = 6 \cdot 10^{-4}$ Mol/l

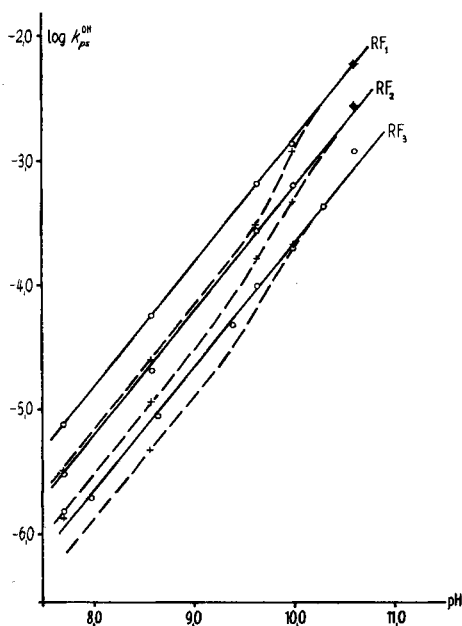


Fig. 3. Alkalische Hydrolyse der Reaktivfarbstoffe RF_1 , RF_2 und RF_3 in Abhängigkeit des pH-Wertes und der Farbstoffkonzentration bei 98°

—○—: $[F]_0 = 6 \cdot 10^{-6}$ Mol/l; ---×---: $[F]_0 = 6 \cdot 10^{-4}$ Mol/l

stoffe aber planare Gebilde sind, besitzen die Resultate nur vergleichenden Charakter. Dadurch erklären sich die z. T. unter 1 liegenden Assoziationszahlen.

2.3. *Zusammenfassung und Diskussion der Resultate.* – 1. Die Reaktion ist normalerweise erster Ordnung in bezug auf die Farbstoffkomponente. In wenigen Fällen treten nach ca. 50% Umsatz Abweichungen auf.

Tabelle 1. *Diffusionsmessungen bei 90°. I = 0,0625*

D = Diffusionskoeffizient; R = Teilchenradius; A = Assoziationszahl
 $c = 6 \cdot 10^{-4}$ Mol/l; $v = 6 \cdot 10^{-6}$ Mol/l

	D_c cm ² /24 h	R_c Å	A_c	D_v cm ² /24 h	R_v Å	A_v
RF ₁	1,05	6,8	1,8	1,24	5,8	1,1
RF ₂	1,02	7,0	1,9	1,28	5,6	1,0
RF ₃	1,01	7,1	1,9	1,40	5,1	0,7

2. In bezug auf die Hydroxylionenkonzentration ist die Reaktion nur bei kleiner Farbstoffkonzentration erster Ordnung (Fig. 1, 2 und 3).

3. Hohe Farbstoffkonzentration (Fig. 1, 2 und 3) bewirkt bei pH-Werten unter 10 eine Abnahme von k_{ps}^{OH} , dessen Werte sich aber mit steigendem pH-Wert den bei tiefen Farbstoffkonzentrationen gemessenen Werten angleichen. Diese Konzentrationsabhängigkeit wird durch vorgelagerte Assoziationsgleichgewichte hervorgerufen, die die Konzentration des reaktionsfähigeren Monomeren herabsetzen. Bei hohen pH-Werten ist die zur Azobrücke in *o*-Stellung stehende Hydroxylgruppe dissoziiert. Dadurch wird die negative Ladung der Farbstoffmolekel erhöht und die Assoziation erschwert. Das Vorliegen von Assoziationsgleichgewichten bei hoher Farbstoffkonzentration geht auch aus den Diffusionsmessungen in Tabelle 1 hervor.

4. Der Konzentrationseinfluss der Basen ist bei konstantem pH-Wert unter unseren Versuchsbedingungen zu vernachlässigen. Immerhin weicht die Reaktion mit steigender Konzentration der Basen immer mehr vom Gesetz pseudoerster Ordnung ab.

Der Reaktionsmechanismus wird im Zusammenhang mit den Ergebnissen der Sorbitolyse im Teil III diskutiert werden.

Die Basler Firmen CIBA AKTIENGESELLSCHAFT, J. R. GEIGY AG und SANDOZ AG ermöglichen in verdankenswerter Weise dem einen von uns (A. D.) die Mitwirkung an dieser Untersuchung.

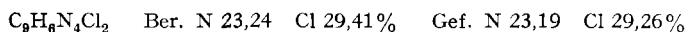
3. Experimenteller Teil. – 3.1. *Allgemeines.* Die kolorimetrischen Bestimmungen erfolgten mit einem Spektralphotometer BECKMAN-DU (Mod. G-4700). Für die Papierchromatographie verwendeten wir BINZER-Papier Ederol 202. Die pH-Werte der Pufferlösungen wurden mit einem pH-Meter (Mod. 42B) und einer Hochtemperatur-Elektrode (Mod. M 465) der POLYMETRON AG gemessen. Die Smp. sind nicht korrigiert. Näheres über Messmethoden sowie über Einzelheiten der Synthesen vgl. Diss. P. RYS, ETH Zürich 1965.

3.2. *Darstellung der Farbkomponente für RF₁ und RF₂* durch Kupplung von diazotiertem *p*-Aminoacetanilid mit 2-Naphtol-3,6-disulfonsäure in soda-alkalischer Lösung [6] und Verseifung der Acetylaminogruppe in verdünnter Salzsäure bei 80°. Die Einheitlichkeit dieses wie aller andern Farbstoffe wurde papierchromatographisch kontrolliert.

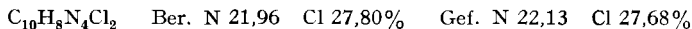
3.3. *Darstellung der Farbkomponente für RF₃*, 4-Diazobenzolsulfonsäure wird mit einer salzsäuren Lösung von N-Monomethylanilin gekuppelt [7]. Die entstandene 4-Methylamino-azobenzol-

4'-sulfonsäure wird in Wasser aufgeschlämmt und mit Natriumdithionit reduziert. Nach Alkalischem stellen wir *N*-Monomethyl-*p*-phenyldiamin mit Äther extrahiert und durch Vakuumdestillation (Sdp. 141–143°/12 Torr) gereinigt. Diese Verbindung wird mit 2 Äquiv. NaNO₂ diazotiert und nitrosiert und soda-alkalisch mit 2-Naphtol-3,6-disulfonsäure gekuppelt. In salzsaurer Lösung wird mit Sulfaminsäure denitrosiert.

3.4. *Darstellung der reaktiven Komponenten für RF₁, RF₂ und RF₃* [8]. – *Anilino-dichlortriazin (I)*: Eine benzolische Lösung von Cyanurchlorid wird bei 50° mit 2 Äquiv. Anilin umgesetzt. Nach Abtrennen des ausgefallenen Anilin-hydrochlorids und Einengen des Filtrats kristallisiert I aus. Umkristallisiert aus Benzin/Benzol 1:4. Smp. 132°.



N-Methylanilino-dichlortriazin (II): Analog zu I. Aufarbeitung durch Ausschütteln mit 1N HCl, Waschen der Benzolfraktion mit halbgesättigter NaCl-Lösung. Beim Einengen der getrockneten Benzollösung kristallisierten gelbliche Kristalle aus. Umkristallisiert aus Benzin/Benzol 1:4. Smp. 121°.



3.5. *Einführung der reaktiven Gruppe in den Grundfarbstoff*. Analog zu [9] wird eine Acetonlösung von 1,1 Äquiv. I bzw. II mit neutralen Lösungen der Grundfarbstoffe in einem Aceton/Wasser-Gemisch 1:4 bei 40° umgesetzt. Mit verd. NaOH bei pH 7,0 ± 0,5 halten. Nach beendeter Reaktion mit NaNO₃ ausfällen, abzentrifugieren und zweimal aus Gemisch *n*-Butanol/Äthanol/Wasser 4:3:3 umkristallisieren. Gehaltsbestimmung durch Titantiter.

3.6. *Hydrolyse von RF₁, RF₂ und RF₃*. Je 100 ml von Stammlösungen der 3 Farbstoffe (1,2 · 10⁻³ bzw. 1,2 · 10⁻⁵ Mol/l) und 50 ml Wasser einerseits, 50 ml Pufferlösung (Tabelle 2) andererseits werden auf die Reaktionstemperatur gebracht und dann vereinigt. Abstoppen der Reaktion bei den 6 · 10⁻⁴M Lösungen durch Verdünnen einer Probe von 2 ml mit 200 ml Wasser, bei den 6 · 10⁻⁶M Versuchen durch Neutralisation des ganzen Ansatzes. pH-Messung mit Hochtemperatur-Elektroden⁴).

Tabelle 2. *Zusammensetzung der Pufferlösungen. I = 0,25*

Puffer Nr.	Zusammensetzung pro l	Puffer Nr.	Zusammensetzung pro l
M ₁	1,56 g NaH ₂ PO ₄ ·2H ₂ O 21,49 g Na ₂ HPO ₄ ·12H ₂ O 5,10 g NaNO ₃	M ₅	20 Teile M ₁ 1 Teil M ₉
M ₂	50 Teile M ₁ 1 Teil M ₉	M ₆	3,18 g Na ₂ CO ₃ 13,60 g NaNO ₃
M ₃	2,473 g H ₃ BO ₃ 7,651 g NaNO ₃ 15,256 g Na ₂ B ₄ O ₇ ·10H ₂ O	M ₇	19,01 g Na ₃ PO ₄ ·12H ₂ O 2,13 g NaNO ₃
M ₄	28,653 g Na ₂ HPO ₄ ·12H ₂ O 0,850 g NaNO ₃	M ₈	3 Teile M ₇ 1 Teil M ₉
		M ₉	14,02 g KOH

3.7. *Aufarbeitung der Hydrolysenproben von RF₁ und RF₂*. Angesäuerte Probe (pH 2–3) mit 15–20 g Talk verrühren, filtrieren durch Glasfilternutsche G4 und hydrolysierten Farbstoff selektiv vom Talk mit 3×40 ml 0,025N KOH eluieren. Eventuell Talkbehandlung wiederholen, um mitgerissenen, unreaktierten Farbstoff abzutrennen. Neutralisiertes Eluat mit 50 ml Dimethylformamid (DMF) versetzen, mit Wasser auf 200 ml auffüllen. Der nicht hydrolysierte Farbstoff

⁴) Wir danken der Firma POLYMETRON AG, Glattbrugg-Zürich, für die wertvolle Hilfe bei unseren pH-Messungen.

wird mit DMF/H₂O/0,025 N KOH 1:2:1 vom Talk gelöst, die Lösung neutralisiert und mit DMF/H₂O 1:3 auf 200 ml gestellt. Klärfiltrieren und kolorimetrieren der beiden Lösungen.

3.8. *Aufarbeitung der Hydrolyseproben von RF₃*. 200 ml Lösung mit 15–20 g Talk verrühren. Filtrieren, Talk nochmals mit 50 ml Wasser aufschlämmen, filtrieren. Eluieren des so entsalzten Farbstoffes mit heisser Mischung Äthanol/DMF 1:1. Auf 2 ml einengen und auf Ederol-202-Papier auftragen. Entwickeln mit Essigester/Pyridin/Eisessig/H₂O 5:5:3:1 führt zur Trennung des hydrolysierten und des unverseiften Farbstoffes. Ausgeschnittene farbige Zonen mit DMF/H₂O 1:3 aus dem Papier lösen, die Lösungen klärfiltrieren, auf 200 ml stellen und kolorimetrieren.

SUMMARY

(1) The kinetics of the hydrolysis of three monochlorotriazine reactive dyes have been determined in alkaline buffer solutions at 60°, 80° and 98° (ionic strength $I = 0.0625$).

(2) The kinetic results as well as diffusion measurements in aqueous solution indicated that these dyes form aggregates at dye concentrations at $6 \cdot 10^{-4}$, but practically not at $6 \cdot 10^{-6}$ moles/l.

(3) The reaction order with respect to hydroxyl ions has been determined. The influence of general base concentration was negligible.

Technisch-chemisches Laboratorium,
Eidgenössische Technische Hochschule
Zürich

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] Teil I: P. RYS & HCH. ZOLLINGER, *Helv.* **49**, 749 (1966); zugleich 1. Mitteilung über reaktionsmechanistische Untersuchungen an Reaktivfarbstoffen.
 - [2] J. R. ASPLAND & A. JOHNSON, *J. Soc. Dyers Colourists* **81**, 425 (1965).
 - [3] H. ACKERMANN & P. DUSSY, *Melliand Textilber.* **42**, 1167 (1961).
 - [4] H. ACKERMANN & P. DUSSY, *Helv.* **45**, 1683 (1962).
 - [5] S. HORROBIN, *J. chem. Soc.* **1963**, 4130.
 - [6] H. E. FIERZ-DAVID, «Grundlegende Operationen der Farbenchemie», 7. Aufl., Wien 1947, S. 234; vgl. H. SPOERRI, Diplomarbeit ETH Zürich 1963.
 - [7] A. BERNTHSEN & A. GOSKE, *Ber. deutsch. chem. Ges.* **20**, 924 (1887).
 - [8] Vgl. B. BITTER, Diss. Universität Basel 1960.
 - [9] Vgl. B. KRAZER, Diss. Universität Basel 1960.
-