

88. Hydrolyse und Alkoholyse von Reaktivfarbstoffen:

III. Sorbitolyse von Monochlortriazin-Farbstoffen¹⁾

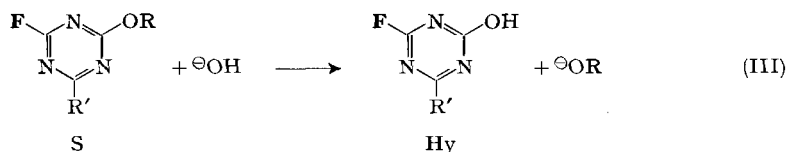
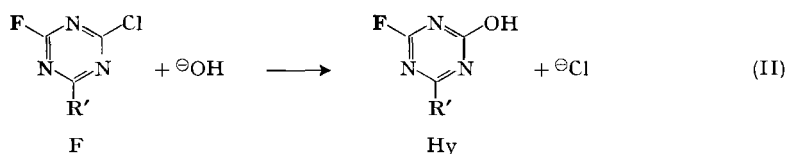
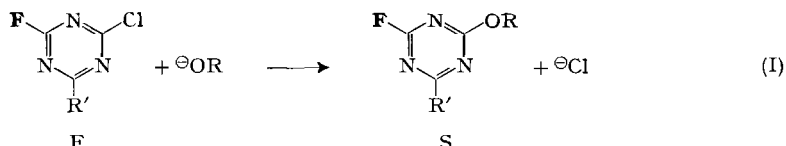
3. Mitteilung über reaktionsmechanistische Untersuchungen an Reaktivfarbstoffen [1] [2]

von P. Rys und Hch. Zollinger

(22. XI. 65)

1. Problemstellung. – Unsere kinetischen Untersuchungen über den Einfluss von vorgelagerten Gleichgewichten auf die Hydrolyse von Chlortriazin-Farbstoffen [1] [2] haben uns keinen endgültigen Einblick in den Reaktionsmechanismus der eigentlichen Substitution vermittelt. Die Sorbitolyse der 3 in Teil II [2] beschriebenen Monochlortriazin-Farbstoffe RF_1 , RF_2 und RF_3 ergab neue, überraschende Aspekte für die Aufklärung des Substitutionsmechanismus.

2. Kinetik der Sorbitolyse von Monochlortriazin. – 2.1. *Messmethodik.* Bei der Alkoholyse von Monochlortriazin-Farbstoffen sind folgende drei Reaktionen zu berücksichtigen:



F — Farbstoffrest R — Alkoholrest (z. B. Sorbitrest) R' — meist aromatischer Aminrest

Zur Bestimmung der jeweiligen Konzentrationen wurden bei RF_3 die Reaktionskomponenten papierchromatographisch voneinander getrennt. Bei RF_1 und RF_2 wurde vorerst nach [2] das Hydrolysenprodukt Hy vom Sorbitprodukt S und vom Ausgangsfarbstoff F getrennt. Danach wurde F mit Hilfe von 1,4-Diaza-bicyclo-[2,2,2]octan (DABCO) als Katalysator in Hy übergeführt. Dabei wird S nicht verseift. Dann wurde der hydrolysierte Farbstoff mit Hilfe der Talk-Methode isoliert. Die Konzentrationen der einzelnen Farbkomponenten wurden spektrophotometrisch bestimmt.

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

Es wurden jeweils 2 Teile Farbstofflösung 1 Teil D-Sorbitlösung und 1 Teil von Pufferlösungen der gleichen Zusammensetzung wie im Teil II [2] vereinigt (Ionenstärke der Mischung: $I = 0,0625$). pH-Messung mit Hochtemperaturelektrode²⁾.

2.2. *Auswertung der Resultate.* Als Mass für die Sorbitolysen- bzw. Hydrolysen-Geschwindigkeit diene uns die Geschwindigkeitskonstante pseudoerster Ordnung k_{ps}^{OR} bzw. k_{ps}^{OH} . Diese Konstanten sind das Produkt aus den Geschwindigkeitskonstanten zweiter Ordnung und der Sorbitonen- bzw. Hydroxylionen-Konzentration.

Da die Hydrolyse des Sorbitprodukts (Reaktion III) nicht bei jedem pH-Wert in bezug auf die Sorbitprodukt-Konzentration c_S ³⁾ erster Ordnung ist, liessen sich die einzelnen Geschwindigkeitskonstanten der Reaktionen (I), (II) und (III) nicht aus der Geschwindigkeit der gesamten Umsetzung berechnen. Deshalb haben wir durch graphische Extrapolation das Verhältnis: $q = k_{ps}^{OR}/k_{ps}^{OH}$ bestimmt. Wegen der Hydrolyse des Sorbitproduktes (III) nimmt das Konzentrationsverhältnis $(c_S/c_{Hy})_t$ während der Umsetzung des Reaktivfarbstoffes mit Sorbit mit zunehmender Zeit ab. Der auf $t = 0$ extrapolierte Wert für $(c_S/c_{Hy})_0$ liefert den Wert von q . Aus den Geschwindigkeiten der beiden parallelen Reaktionen (I) und (II) ergibt sich die Summe $k_{ps}^{OR} + k_{ps}^{OH}$. Aus dieser Summe und aus dem Verhältnis $q = (c_S/c_{Hy})_0 = k_{ps}^{OR}/k_{ps}^{OH}$ werden die Geschwindigkeitskonstanten pseudoerster Ordnung, k_{ps}^{OH} für die Hydrolyse (II) und k_{ps}^{OR} für die Sorbitolyse des Ausgangsfarbstoffs F berechnet. Einzelheiten der Auswertung, experimentelle Resultate und numerische Werte für q finden sich in der Diss. P. Rys, ETH Zürich 1965.

Auf diese Weise wurden die q -Werte von RF_1 , RF_2 und RF_3 in Abhängigkeit der Sorbitkonzentration bei Farbstoffkonzentrationen von $[F]_0 = 6 \cdot 10^{-6}$ Mol/l in zwei Puffersystemen (3,18 g Na_2CO_3 + 13,60 g $NaNO_3$, bzw. 14,02 g KOH pro l Puffer) bestimmt. Die Resultate sind in Fig. 1 dargestellt. Um den Einfluss der Farbstoff-

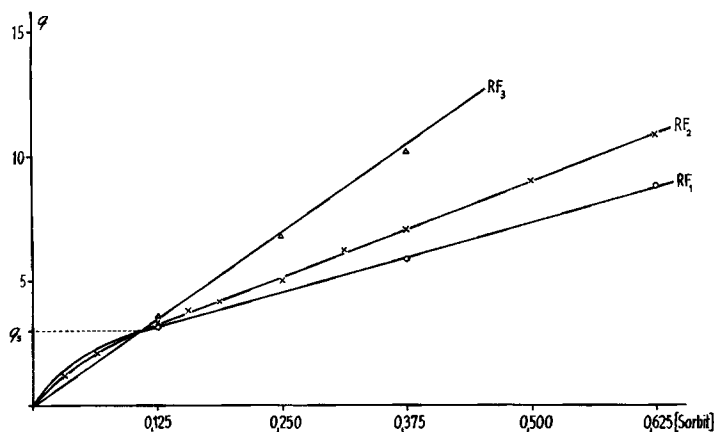


Fig. 1. Einfluss der Sorbitkonzentration auf das Verhältnis q

— ○ — : RF_1 ; — x — : RF_2 ; — △ — : RF_3

²⁾ Wir danken der Firma POLYMETRON AG, Glattbrugg, für die wertvolle Hilfe bei unseren pH-Messungen.

³⁾ c_S = Konzentration des Sorbitprodukts S; c_{Hy} = Konzentration des hydrolysierten Farbstoffs Hy.

konzentration auf die q -Werte zu untersuchen, wurden mit RF_2 auch Versuche bei $[\text{F}]_0 = 6 \cdot 10^{-4}$ Mol/l durchgeführt. Obwohl keine einzelnen Geschwindigkeitskonstanten bestimmt werden konnten, weil die Reaktion unter diesen Bedingungen dem Gesetz pseudoerster Ordnung nicht mehr gehorcht, so konnte doch gezeigt werden, dass das Verhältnis q von der Farbstoffkonzentration wie auch vom pH-Wert der Reaktionslösung weitgehend unabhängig ist; dies gilt selbstverständlich nur, solange der pH-Wert mindestens 2 Einheiten unter dem pK -Wert des Sorbits liegt.

Die Tabelle 1 gibt ein Beispiel für die Berechnung von k_{ps}^{OR} und k_{ps}^{OH} aus der Geschwindigkeit der Konzentrationsabnahme des Ausgangsfarbstoffes und dem Quo-

Tabelle 1. Berechnung von k_{ps}^{OR} und k_{ps}^{OH} aus q für den Farbstoff RF_2

Sorbit in Mol/l	q	$k_{ps}^{\text{OR}} + k_{ps}^{\text{OH}}$ in s^{-1}	k_{ps}^{OR} in s^{-1}	k_{ps}^{OH} in s^{-1}
$[\text{F}]_0 = 6 \cdot 10^{-6}$ Mol/l; pH des Puffers = 10,17 ⁵); $T = 60^\circ$				
0,031	1,25	$1,62 \cdot 10^{-5}$	$0,90 \cdot 10^{-5}$	$7,20 \cdot 10^{-6}$
0,125	3,40	$3,36 \cdot 10^{-5}$	$2,60 \cdot 10^{-5}$	$7,63 \cdot 10^{-6}$
0,375	7,05	$5,46 \cdot 10^{-5}$	$4,78 \cdot 10^{-5}$	$6,77 \cdot 10^{-6}$
0,500	9,00	$6,40 \cdot 10^{-5}$	$5,76 \cdot 10^{-5}$	$6,40 \cdot 10^{-6}$
0,625	10,80	$7,59 \cdot 10^{-5}$	$6,95 \cdot 10^{-5}$	$6,43 \cdot 10^{-6}$
Durchschnittlicher Wert k_{ps}^{OH} in s^{-1}				$6,88 \cdot 10^{-6}$
Direkt bestimmter Wert ⁶) für k_{ps}^{OH} in s^{-1}				$6,76 \cdot 10^{-6}$
$[\text{F}]_0 = 6 \cdot 10^{-6}$ Mol/l; KOH-Puffer, pH = 11,57 ⁵), $T = 60^\circ$				
0,031	1,15	$3,05 \cdot 10^{-4}$	$1,63 \cdot 10^{-4}$	$1,42 \cdot 10^{-4}$
0,125	3,40	$5,92 \cdot 10^{-4}$	$4,57 \cdot 10^{-4}$	$1,35 \cdot 10^{-4}$
0,375	7,20	$9,76 \cdot 10^{-4}$	$8,57 \cdot 10^{-4}$	$1,19 \cdot 10^{-4}$
0,625	11,00	$11,55 \cdot 10^{-4}$	$10,59 \cdot 10^{-4}$	$0,96 \cdot 10^{-4}$
Direkt bestimmter Wert ⁶) für k_{ps}^{OH} in s^{-1}				$1,53 \cdot 10^{-4}$

tienten q ⁴). Sie zeigt einerseits, dass die Konstante k_{ps}^{OH} von der Sorbitkonzentration $[\text{S}]$ unabhängig ist und mit der früher [2] bestimmten Konstante übereinstimmt, andererseits dass k_{ps}^{OR} keine lineare Funktion von $[\text{S}]$ ist.

Die Pufferkapazität der für die im pH-Gebiet von 11,57 (KOH-Puffer, vgl. oben) ausgeführten Messungen reicht nicht aus, um den pH-Wert bei Zusatz von Sorbit konstant zu halten. Die Konstanten k_{ps}^{OH} , die ein Mass für den pH-Wert sind, nehmen mit zunehmender Sorbitmenge ab. Aus den im Teil II [2] ohne Sorbit und hier mit Sorbit bestimmten Werten für k_{ps}^{OH} kann die Konzentration der Sorbit-Anionen und damit die Aciditätskonstante (pK) des Sorbits berechnet werden (Tab. 2).

Die Hydroxylionenkonzentration bei 60° wurde hier aus den pH-Werten mit Hilfe der Ionisationskonstante K_W des Wassers berechnet [3]. Die jeweils zu den k_{ps}^{OH} -

⁴) $k_{ps}^{\text{OR}} + k_{ps}^{\text{OH}}$ wurde graphisch durch Auftragen von $\log(c_F/c_{\text{tot}})t$ gegen die Zeit t bestimmt.

⁵) Der pH-Wert bezieht sich auf sorbitfreie Lösungen.

⁶) Vgl. [2], Fig. 2.

Tabelle 2. Berechnung der Aciditätskonstante von Sorbit bei 60°

RF ₂ ; KOH-Puffer, pH = 11,57 ⁵); T = 60°						
[F] ₀ Mol/l	[C ₆ H ₁₄ O ₆] in Mol/l	k _{ps} ^{OH} in s ⁻¹	[[⊖] OH] ⁷)	[C ₆ H ₁₃ O ₆ [⊖]] in Mol/l	log $\frac{[C_6H_{14}O_6]}{[C_6H_{13}O_6^{\ominus}]}$	pK
6 · 10 ⁻⁶	0,000	1,53 · 10 ⁻⁴	3,55 · 10 ⁻²	—	—	
6 · 10 ⁻⁶	0,125	1,35 · 10 ⁻⁴	3,13 · 10 ⁻²	0,42 · 10 ⁻²	1,46	13,03
6 · 10 ⁻⁶	0,375	1,19 · 10 ⁻⁴	2,76 · 10 ⁻²	0,79 · 10 ⁻²	1,67	13,24
6 · 10 ⁻⁶	0,625	0,96 · 10 ⁻⁴	2,23 · 10 ⁻²	1,32 · 10 ⁻²	1,66	13,23
6 · 10 ⁻⁴	0,000	1,36 · 10 ⁻⁴	3,49 · 10 ⁻²	—	—	
6 · 10 ⁻⁴	0,250	1,06 · 10 ⁻⁴	2,79 · 10 ⁻²	0,77 · 10 ⁻²	1,51	13,08
6 · 10 ⁻⁴	0,500	0,81 · 10 ⁻⁴	2,07 · 10 ⁻²	1,42 · 10 ⁻²	1,53	13,10
Durchschnittlicher \overline{pK}_{HOR}^{60} -Wert:						13,14 ± 0,10

Werten gehörenden pH-Werte wurden auf Grund der Untersuchungen der Hydrolysenkinetik des Reaktivfarbstoffs RF₂ errechnet⁶).

Diese von uns indirekt bestimmte Aciditätskonstante des Sorbits liegt, wie ein Literaturvergleich ergibt, in der zu erwartenden Grössenordnung: Monofunktionelle Alkohole besitzen im allgemeinen pK-Werte, die über, und die polyfunktionellen Alkohole (Zucker, Cellulose usw.) solche, die unter dem pK-Wert des Wassers liegen.

3. Diskussion über den Reaktionsmechanismus der nucleophilen Substitutionsreaktion an Chlortriazingruppen. – Die *q*-Funktionen entsprechen dem Verhältnis der Sorbitolyse- zur Hydrolyse-Geschwindigkeit. Da diese *q*-Werte für die Farbstoffe RF₁, RF₂ und RF₃ nicht identisch sind (Fig. 1), haben diese 3 Verbindungen individuell verschiedene Selektivitätseigenschaften. Ausserdem sind die *q*-Funktionen nicht linear von [S] abhängig. Da *k*_{ps}^{OH} über den ganzen Sorbitkonzentrationsbereich bis und mit [S] = 0 konstant ist (Tab. 1), so wird die Nichtlinearität nur von der Sorbitolyse hervorgerufen (Fig. 2). Es scheint deshalb, dass sich die Reaktion von RF₁ und RF₂ mit Sorbit aus zwei Teilreaktionen zusammensetzt, wie dies in Fig. 3 schematisch dargestellt ist.

Für RF₂ wurden für pH = 10,17 und 11,57 die Steigungen *m*₆ und *m*₉ sowie *h*₆ und *h*₉, entsprechend den in Fig. 2 auf [S] = 0 extrapolierten Geschwindigkeitskonstanten *k*_{ps}^{OR} bestimmt⁸).

Man erhält:

$$[^{\ominus}\text{OH}]_6 = 1,41 \cdot 10^{-3} \text{ Mol/l} \quad [^{\ominus}\text{OH}]_9 = 3,55 \cdot 10^{-2} \text{ Mol/l}$$

$$m_6 = 1,00 \cdot 10^{-4} \text{ l/Mol} \cdot \text{s} \quad m_9 = 2,33 \cdot 10^{-3} \text{ l/Mol} \cdot \text{s}$$

$$h_6 = 1,00 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1} \quad h_9 = 2,30 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$$

m und *h* sind linear von [[⊖]OH] abhängig: bei Erhöhung von [[⊖]OH] um den Faktor 25,2 wird *m* 23,3mal, *h* 23,0mal grösser.

⁷) $K_W^{60} = 9,55 \cdot 10^{-14}$ [3]; $K_{H_2O}^{60} = \frac{9,55}{55,5} \cdot 10^{-14} = 1,72 \cdot 10^{-15}$.

⁸) Mit den Indices 6 und 9 werden die benützten Soda- bzw. KOH-Puffersysteme bezeichnet.

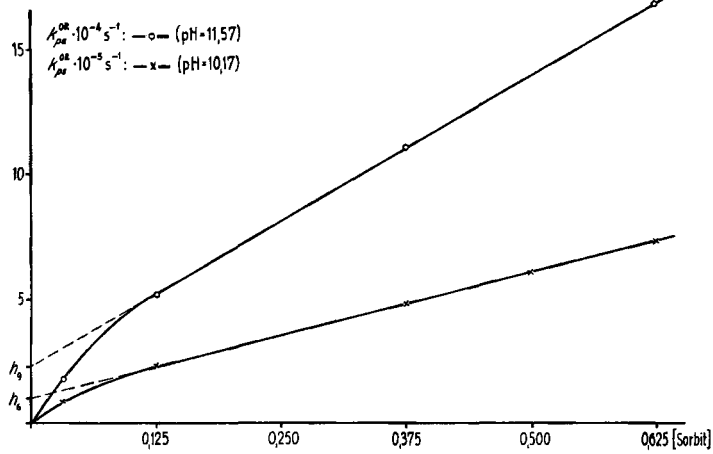


Fig. 2. Sorbitolyse von RF_2 bei $pH = 10,17$ und $11,57$ (60°)

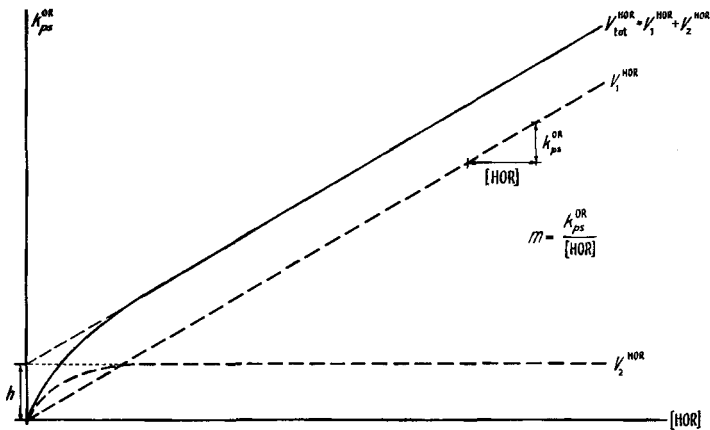


Fig. 3. Schematische Darstellung von $v_{tot}^{HOR} = v_1^{HOR} + v_2^{HOR}$

Die Gesamtgeschwindigkeit der Sorbitolyse kann wie folgt aufgeteilt werden:

$$v_{tot}^{HOR} = v_1^{HOR} + v_2^{HOR} \quad (1)$$

Die den beiden Teilgeschwindigkeiten zugrunde liegenden reaktiven Formen des Farbstoffes F sollen mit ${}_1F_0$ bzw. ${}_2F_0$, der Alkohol (hier Sorbit) mit HOR bezeichnet werden. Runde Klammern beziehen sich auf die Gesamtkonzentration aller, eckige auf die Konzentration einzelner Gleichgewichtsformen. Auf Grund der experimentellen Resultate ergibt sich für die Gesamtgeschwindigkeit:

$$v_{tot}^{HOR} = m[{}_1F_0] (HOR) + [{}_2F_0] \cdot h \frac{(HOR)}{K + (HOR)} \quad (2)$$

Dabei ist K zunächst eine empirische Konstante, m und h sind, wie oben gezeigt, linear von $[\ominus\text{OH}]$ abhängig⁹⁾. Daher ergibt sich:

$$v_{\text{tot}}^{\text{HOR}} = k' [{}_1\text{F}_0] [\ominus\text{OH}] (\text{HOR}) + k'' [\ominus\text{B}] [{}_2\text{F}_0] \frac{(\text{HOR})}{K + (\text{HOR})}. \quad (3)$$

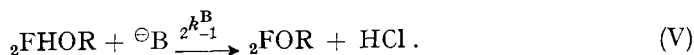
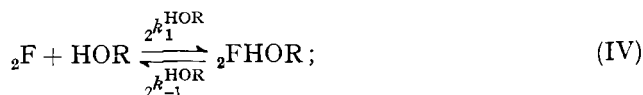
Die Teilreaktionsgeschwindigkeit v_1^{HOR} ist mit einer Substitution nach dem $A_{N_2}E$ -Mechanismus¹⁰⁾ vereinbar, wobei der geschwindigkeitsbegrenzende Schritt die Anlagerung vom Alkoholat-Ion an eine definierte reaktive Form ${}_1\text{F}$ des Farbstoffs F wäre.

$$v_{\text{tot}}^{\text{HOR}} = {}_1k_1^{\text{OR}} \cdot [{}_1\text{F}] [\ominus\text{OR}] + k'' [\ominus\text{B}] [{}_2\text{F}_0] \frac{(\text{HOR})}{K + (\text{HOR})}. \quad (4)$$

Dabei ist:

$${}_1k_1^{\text{OR}} = k' \frac{K_{\text{W}}}{K_{\text{HOR}}}, \quad (5)$$

wobei K_{W} die Ionisationskonstante des Wassers und K_{HOR} die Dissoziationskonstante des Alkohols (Sorbis) bedeutet. Zu einer Abhängigkeit, wie sie die andere Teilreaktionsgeschwindigkeit v_2^{HOR} darstellt, kann man ganz formal wie folgt gelangen:



${}_2\text{FHOR}$ bedeutet dabei irgend ein Additionsprodukt Farbstoff-Alkohol. Falls $[\text{HOR}]_0 \gg [{}_2\text{F}]_0$, so gilt für die Zeit $t = 0$:

$$[{}_2\text{F}]_0 = [{}_2\text{F}] + [{}_2\text{FHOR}], \quad (6)$$

sowie für das Gleichgewicht (IV):

$$K_1^{\text{HOR}} = \frac{{}_2k_1^{\text{HOR}}}{{}_2k_{-1}^{\text{HOR}}} = \frac{[{}_2\text{F}] \cdot [\text{HOR}]_0}{[{}_2\text{FHOR}]}. \quad (7)$$

Aus (6) und (7) ergibt sich:

$$[{}_2\text{FHOR}] = [{}_2\text{F}]_0 \cdot \frac{[\text{HOR}]_0}{K_1^{\text{HOR}} + [\text{HOR}]_0}. \quad (8)$$

Nun ist:

$$v_2^{\text{HOR}} = -\frac{d[{}_2\text{FHOR}]}{dt} = ({}_2k_{-1}^{\text{B}})_{\text{OR}} \cdot [\ominus\text{B}] [{}_2\text{FHOR}] = ({}_2k_{-1}^{\text{B}})_{\text{OR}} [\ominus\text{B}] \cdot [{}_2\text{F}]_0 \frac{[\text{HOR}]_0}{K_1^{\text{HOR}} + [\text{HOR}]_0}. \quad (9)$$

(9) in (4) eingesetzt ergibt:

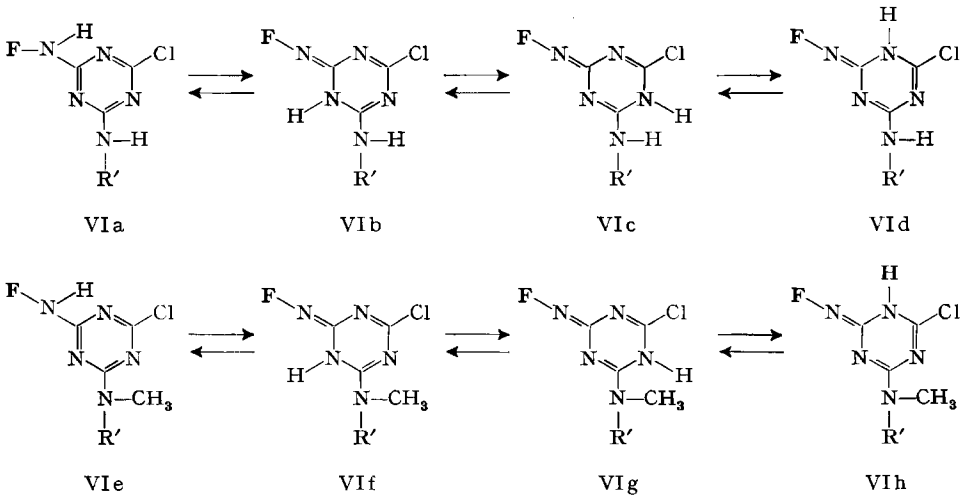
$$v_{\text{tot}}^{\text{HOR}} = {}_1k_1^{\text{OR}} \cdot [{}_1\text{F}] \cdot [\ominus\text{OR}] + ({}_2k_{-1}^{\text{B}})_{\text{OR}} \cdot [\ominus\text{B}] [{}_2\text{F}]_0 \cdot \frac{[\text{HOR}]_0}{K_1^{\text{HOR}} + [\text{HOR}]_0}. \quad (10)$$

Dabei ist $k'' = ({}_2k_{-1}^{\text{B}})_{\text{OR}}$ und $[{}_2\text{F}_0] = [{}_2\text{F}]_0$.

⁹⁾ Wir konnten nicht feststellen, ob die h -Werte proportional zur Hydroxylionenkonzentration oder proportional zur Konzentration der allgemeinen Basen sind.

¹⁰⁾ Mit $A_{N_2}E$ bezeichnen wir einen zweistufigen Additions-Eliminierungs-Mechanismus, bei dem die Additionsreaktion durch einen nucleophilen Angriff, also durch eine bimolekulare Stufe eingeleitet wird.

Die Linearität der q -Funktion von RF_3 zeigt, dass bei diesem Farbstoff die gesamte Sorbitolyse nur über die Teilreaktion v_1^{HOR} verläuft. Bei RF_1 und RF_2 scheint die Gesamtreaktion aus zwei Teilreaktionen zu bestehen (10) (Fig. 3). Der einzige strukturelle Unterschied zwischen RF_3 einerseits, sowie RF_1 und RF_2 andererseits, besteht darin, dass RF_3 nur in einer, die letzteren zwei Modellfarbstoffe jedoch in vier und mehr tautomeren Formen vorliegen können (VIa–VIh). Bei RF_1 sind die weiteren denkbaren Tautomere hier nicht mehr angegeben.



Die Vermutung liegt also nahe, dass $[_1F]$ und $[_2F]$ in Gleichung (10) die Konzentrationen von zwei dieser tautomeren Formen sind, die nach verschiedenen Mechanismen zum Sorbitprodukt reagieren. Welche Struktur diesen Tautomeren zukommt, ist schwer zu entscheiden.

Als Mechanismus für die nucleophile Substitution an Monochlortriazin-Farbstoffen, deren Triazinring in verschiedenen tautomeren Formen vorliegen kann, postulieren wir demnach folgenden Reaktionsverlauf, der hier am Modellfarbstoff RF_2 für die Alkoholyse formuliert werden soll (S. 768).

Die Teilreaktion v_1^{HOR} folgt einem $A_{N2}E$ -Mechanismus¹⁰⁾, bei dem ${}_1k_1^{OR}$ der geschwindigkeitsbegrenzende Schritt ist. Die Geschwindigkeit der Reaktion ist somit über den ganzen Konzentrationsbereich der Sorbitkonzentration direkt proportional. Die Teilreaktion v_2^{HOR} folgt ebenfalls einem $A_{N2}E$ -Mechanismus, bei dem ${}_2k_1^{OR}$, ${}_2k_{-1}^{OR}$, ${}_2k_1^{HB}$ und ${}_2k_{-1}^B$ zum geschwindigkeitsbestimmenden Schritt gehören und die Reaktion ${}_2k_{-1}^B$ die geschwindigkeitsbegrenzende Stufe darstellt. Das vorgelagerte Gleichgewicht (IV) stellt also die Summe von zwei Gleichgewichten dar:

$$\frac{{}_2k_{-1}^{OR}}{{}_2k_1^{OR}} = \frac{[_2F] \cdot [^{\ominus}OR]}{[^{\ominus}FOR]}, \quad (11)$$

$$\frac{{}_2k_{-1}^B}{{}_2k_1^{HB}} = \frac{[^{\ominus}FOR] \cdot [HB]}{[_2FHOR] \cdot [^{\ominus}B]}; \quad (12)$$

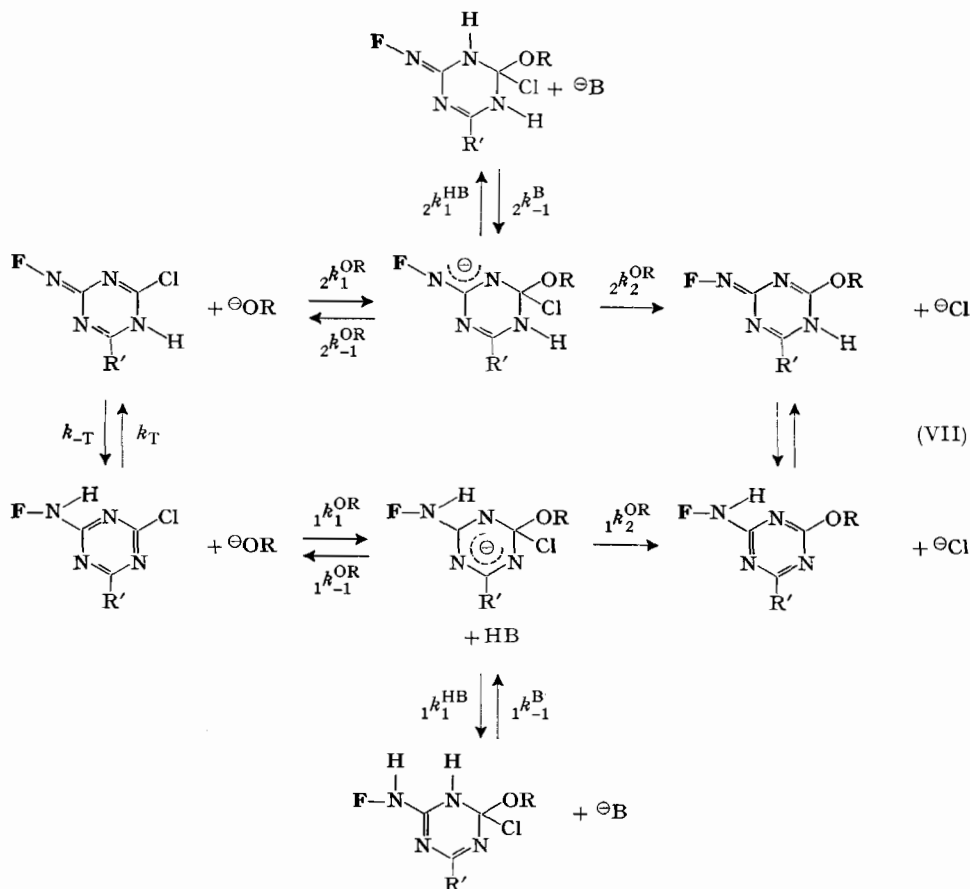
$$K_{HB} = \frac{[H^{\oplus}] \cdot [^{\ominus}B]}{[HB]}, \quad (13)$$

$$K_{HOR} = \frac{[H^{\oplus}] \cdot [^{\ominus}OR]}{[HOR]}. \quad (14)$$

Aus diesen vier Gleichgewichten (11)–(14) ergibt sich durch Einsetzen:

$$\frac{2^2 k_{-1}^{\text{OR}} \cdot 2^2 k_{-1}^{\text{B}} \cdot K_{\text{HB}}}{2^2 k_1^{\text{OR}} \cdot 2^2 k_1^{\text{HB}} \cdot K_{\text{HOR}}} = \frac{[2\text{F}] \cdot [\text{HOR}]}{[2\text{FHOR}]} = \frac{2^2 k_{-1}^{\text{HOR}}}{2^2 k_1^{\text{HOR}}} = K_1^{\text{HOR}}. \quad (15) \equiv (7)$$

Da es sich bei der Hydrolyse um eine analoge nucleophile Substitution an den gleichen Zentren handelt, kann angenommen werden, dass der Austausch von Chlorid gegen Hydroxyl-Ionen nach dem gleichen Mechanismus verläuft wie die Sorbitolyse. Ein direkter Nachweis dieser Annahme konnte aber bisher nicht erbracht werden, weil Wasser als Lösungsmittel immer in grossem Überschuss vorhanden ist.



Um die relativen Anteile der Teilreaktionen v_1^{HOR} und v_2^{HOR} , d. h. die prozentualen Gewichte von $[1\text{F}]$ und $[2\text{F}]_0$ bestimmen zu können, wurde wie folgt vorgegangen¹¹):

Für hohe Sorbitkonzentrationen ergibt sich aus Gleichung (10) durch Dividieren mit $[\text{F}]_{\text{tot}} - [\text{FHOH}]$:

$$k_{ps}^{\text{OR}} = {}_1 k_1^{\text{OR}} [{}^{\ominus}\text{OR}] \frac{[1\text{F}]}{[\text{F}]_{\text{tot}} - [\text{FHOH}]} + (2^2 k_{-1}^{\text{B}})_{\text{OR}} [{}^{\ominus}\text{B}] \frac{[2\text{F}]_0}{[\text{F}]_{\text{tot}} - [\text{FHOH}]} \quad (16)$$

Wie aus Fig. 1 ersichtlich ist, führt jede q -Funktion, unabhängig von der prozentualen Verteilung von $[{}_1F]$ und $[{}_2F]_0$, durch einen gemeinsamen Schnittpunkt. Für die Sorbitolyse von RF_2 im Sodapuffer (Index 6) entspricht der q -Wert dieses Schnittpunktes einer Grösse der Geschwindigkeitskonstanten k_{ps}^{OR} von $2,06 \cdot 10^{-5} s^{-1}$.

Falls die gesamte Sorbitolyse über die Teilreaktion v_2^{HOR} führen würde, so ergäbe sich:

$$[{}_1F]: 0\%; \quad [{}_2F]_0 = [F]_{tot} - [FHOH]: 100\% \\ k_{ps}^{OR} = ({}_2k_{-1}^B)_{OR} \cdot [{}^\ominus B] = 2,06 \cdot 10^{-5} s^{-1} \quad (17)$$

Für die Sorbitolyse von RF_2 gilt:

$$h_6 = ({}_2k_{-1}^B)_{OR} \cdot [{}^\ominus B] \frac{[{}_2F]_0}{[F]_{tot} - [FHOH]} = 1,0 \cdot 10^{-5} s^{-1} \quad (18)$$

Somit ergibt sich aus (17) und (18):

$$\underline{[{}_1F]: 51,5\%; \quad [{}_2F]_0: 48,5\%}$$

Falls $[{}^\ominus B] = [{}^\ominus OH]$, so ergibt sich mit Hilfe des Schnittpunktes der q -Funktionen aus Gleichung (17):

$$q_s = \frac{({}_2k_{-1}^B)_{OR}}{({}_2k_{-1}^B)_{OH}} = 3,05, \\ \underline{({}_2k_{-1}^B)_{OR} = 1,46 \cdot 10^{-2} l/Mol \cdot s} \\ \underline{({}_2k_{-1}^B)_{OH} = 4,78 \cdot 10^{-3} l/Mol \cdot s}$$

Falls die Substitution wie beim Farbstoff RF_3 ganz über die Teilreaktion v_1 führt, so ergibt sich:

$$q = \frac{k_{ps}^{OR}}{k_{ps}^{OH}} = \frac{{}_1k_1^{OR} [{}^\ominus OR]}{{}_1k_1^{OH} [{}^\ominus OH]} = \frac{{}_1k_1^{OR} \cdot K_{HOR} \cdot [HOR]}{{}_1k_1^{OH} \cdot K_W} \quad (19)$$

Daraus erhält man ${}_1k_1^{OR} / {}_1k_1^{OH} = 37,0$.

Für RF_2 gilt ferner, entsprechend der Fig. 3 und nach (1), (2) und (16):

$$m_6 = \frac{k_{ps}^{OR} \frac{[{}_1F]}{[F]_{tot} - [FHOH]}}{[HOR]} \quad (20)$$

Daraus:

$${}_1k_1^{OR} = \frac{([F]_{tot} - [FHOH])m_6 \cdot K_W}{[{}_1F] \cdot K_{HOR} \cdot [{}^\ominus OH]} \quad (21) \\ \underline{{}_1k_1^{OR} = 1,81 \cdot 10^{-1} l/Mol \cdot s}$$

Mit Hilfe des oben bestimmten Quotienten ${}_1k_1^{OR} / {}_1k_1^{OH}$ ergibt sich jetzt:

$$\underline{{}_1k_1^{OH} = 4,90 \cdot 10^{-3} l/Mol \cdot s}$$

¹¹⁾ Die folgenden Berechnungen wurden nur für den Fall von RF_2 bei $pH = 10,17$ durchgeführt. Für RF_1 kann selbstverständlich analog vorgegangen werden.

Unter der Annahme, dass $[\text{FHOR}] = [\text{FHOH}]$ ist, lässt sich nun auch gemäss Gleichung (16) k_{ps}^{OH} für RF_2 bei $\text{pH} = 10,17$ berechnen: $k_{ps}^{\text{OH}} = 6,82 \cdot 10^{-6} \text{ s}^{-1}$ (in guter Übereinstimmung mit dem direkt bestimmten [2] Wert $6,76 \cdot 10^{-6} \text{ s}^{-1}$).

Unter Verwendung kleiner Sorbitkonzentrationen lässt sich aus (10) K_1^{HOR} abschätzen: $K_1^{\text{HOR}} \approx 0,02$.

Die *technologische Konsequenz* der Tatsache, dass das Chlorid-Ion in Chlortriazin-Farbstoffen nach *zwei* Mechanismen ersetzt werden kann, ist die folgende:

Je grösser der Anteil des Reaktivfarbstoffs ist, der über die Teilreaktion v_1 , d. h. über diejenige tautomere Form reagiert, bei welcher der Triazinring aromatisiert ist, um so grösser ist seine Selektivität gegenüber Alkohol. Dies geht aus den Verhältnissen für Sorbit hervor:

$$\frac{{}_1k_1^{\text{OR}}}{{}_1k_1^{\text{OH}}} = 37,0 \quad \text{und} \quad \frac{({}_2k_{-1}^{\text{B}})_{\text{OR}}}{({}_2k_{-1}^{\text{B}})_{\text{OH}}} = 3,05.$$

Formal würde unsere experimentell gefundene kinetische Gleichung (10) auch dem Reaktionsmechanismus von BECKMANN *et al.* [4] entsprechen. Wir erachten es jedoch nach wie vor als höchst unwahrscheinlich, dass eine allgemein basenkatalysierte Protonenabspaltung von einem Oxonium-Sauerstoff der geschwindigkeitsbegrenzende Schritt der alkalischen Hydrolyse sein soll. Wir nehmen infolgedessen an, dass unsere Wasser- bzw. Alkohol-Anlagerung über *zwei* Schritte (11)–(12) zu einem ungeladenen Anlagerungsprodukt führt. Ein fundamentaler Unterschied zwischen unserem Mechanismus und demjenigen von BECKMANN [4] ist die Tatsache, dass unsere zwei Reaktionsmechanismen von zwei verschiedenen tautomeren Formen ausgehen, während im Fall der Oxonium-Theorie aus der gleichen Partikel zwei verschiedene Zwischenprodukte entstehen.

Mit dieser Diskussion über den Reaktionsmechanismus von Monochlortriazinen sind aber die überraschenden Resultate der Hydrolyse von Dichlortriazinen [1] noch nicht erklärt. Dort sind die Verhältnisse unübersichtlicher wegen der vorgelagerten Assoziationsgleichgewichte und des wahrscheinlichen Säure-Basen-Gleichgewichtes der Aminobrücke nach ACKERMANN & DUSSY [5] und HORROBIN [6]. Ein vereinfachtes Reaktionsschema, welches diese vorgelagerten Gleichgewichte berücksichtigt, wird in der Dissertation von P. RYS gegeben.

4. Experimenteller Teil. – 4.1. *Allgemeines:* Kolorimetrische Bestimmungen mit einem Spektralphotometer BECKMAN-DU (G-4700). Papierchromatographie mit BINZER-Papier Ederol 202. pH-Messungen mit POLYMETRON-pH-Meter 42 B und einer POLYMETRON-Hochtemperatur-Elektrode M 465.

4.2. *Sorbitolyse von RF_1 , RF_2 und RF_3 :* 100 ml Farbstoff-Stammlösung nach [2], 50 ml einer Sorbitlösung entsprechender Konzentration und 50 ml Pufferlösung getrennt auf die Reaktions-temperatur bringen und dann vereinigen. Probeentnahme wie bei Hydrolysen [2].

4.3. *Probenaufarbeitung:* Bei RF_1 und RF_2 wurde der hydrolysierte Farbstoff wie beschrieben [2] abgetrennt. Das Sorbitprodukt und der Ausgangsfarbstoff bleiben am Talk hängen und werden mit Äthanol/0,025 N KOH 3:1 herausgelöst. Das neutralisierte Eluat wird im Vakuum bei 45° eingedampft und dann in einem Gemisch von 20 ml des im theoretischen Teil erwähnten Sodapuffers, 10 ml Aceton und 25 ml einer Lösung von 2 g/l 1,4-Diaza-bicyclo-[2, 2, 2]octan (DABCO) gelöst und 2 Std. bei 60° verrührt. Bei Raumtemperatur wird mit Talk angeschlämmt und wie oben der nun in Hydrolysat übergeführte Ausgangsfarbstoff vom Sorbitprodukt abgetrennt.

Bei RF_3 wurde mit Talk entsalzt [2] und dann papierchromatographisch mit *n*-Butanol/Äthanol/Wasser/konz. NH_3 4:3:2:2 Ausgangsfarbstoff, Hydrolysat und Sorbitprodukt getrennt. Die ausgeschnittenen Zonen werden mit Wasser/Dimethylformamid 3:1 extrahiert [2] und kolorimetriert.

SUMMARY

1) The kinetics of the competitive reactions of three monochlorotriazine reactive dyes with water and with sorbitol have been investigated.

2) The reactions of the monochlorotriazine dyes with sorbitol anions and hydroxyl ions can be divided as follows: a) With dyes without a NH-group between the triazine nucleus and the other part of the molecule, the reaction follows the simple addition-elimination mechanism ($A_{N_2}E$), in which the addition of the nucleophile is rate-limiting. b) The reactions of dyes containing a NH-group can be explained by assuming that more than one of the tautomeric isomers are reactive. With one isomer the addition of the nucleophile is the slowest step; with another the base-catalysed decomposition of the addition complex is rate-limiting.

3) The first acid dissociation constant of sorbitol is evaluated ($pK_a = 13.14$; 60°).

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] Teil II: A. DATYNER, P. RYS & HCH. ZOLLINGER, *Helv.* **49**, 755 (1966); zugleich 2. Mitteilung über reaktionsmechanistische Untersuchungen an Reaktivfarbstoffen.
 [3] C. D. HODGMAN, *Handbook of Chemistry and Physics*, **44**, Aufl. 1963, S. 1752.
 [4] W. BECKMANN, D. HILDEBRAND & H. PESENECKER, *Melliand Textilber.* **43**, 1304 (1962).
 [5] H. ACKERMANN & P. DUSSY, *Helv.* **45**, 1683 (1962).
 [6] S. HORROBIN, *J. chem. Soc.* **1963**, 4130.

89. Propriétés physico-chimiques et immunologiques de γ G-globulines couplées à un haptène par diazotation

par J. C. Jaton, H. J. Scholer et H. Isliker

(6 XII 65)

En vertu de leur spécificité sérologique, les γ G-globulines pourraient servir de vecteurs pour porter et délivrer des agents thérapeutiques sur des cellules «cibles» considérées comme antigènes spécifiques. Nous avons envisagé, dans la présente étude de coupler un sulfonamide (Fanasil¹) aux γ G-globulines²) de lapin dirigées contre un micro-organisme, l'*Histoplasma capsulatum*³), par l'intermédiaire d'une liaison azoïque entre l'agent thérapeutique et la protéine. L'usage des γ G-globulines soulève une difficulté qui provient de l'affinité de la plupart des γ G-globulines pour les tissus.

¹) Nom déposé par F. HOFFMANN-LA ROCHE pour la sulfanilamido-4-diméthoxy-5,6-pyrimidine; ce sulfonamide est particulièrement active contre *Histoplasma*.

²) Nomenclature proposée récemment par un Comité de l'Organisation mondiale de la Santé (OMS) [1].

³) Le champignon *Histoplasma capsulatum*, souche H2, fut utilisé sous sa forme levure.