

- [6] C. S. WALSETH, *Tappi* 35, 225 (1952).
 [7] R. KUHN, H. TRISCHMANN & I. LÖW, *Angew. Chem.* 67, 32 (1955).
 [8] K. SCHENKER, *Angew. Chem.* 73, 81 (1961); B. A. LEWIS, F. SMITH & A. M. STEPHEN in R. L. WHISTLER & M. L. WOLFROM (eds.), «Methods in Carbohydrate Chemistry», Vol. II, Academic Press, New York 1963, p. 68; M. ABDEL-AKHER, J. K. HAMILTON & F. SMITH, *J. Amer. chem. Soc.* 73, 4691 (1951).
 [9] H. ZOLLINGER, *Angew. Chem.* 73, 125 (1961).
 [10] J. PANCHARTEK, Z. J. ALLAN & F. MŮZÍK, *Coll. czech. chem. Commun.* 25, 2783 (1960).
 [11] Vgl. O. A. STAMM, *Habilitationsschrift*, ETH, Zürich 1963.
 [12] E. T. REESE, *Appl. Microbiol.* 4, 39 (1956); J. A. GASCOIGNE & M. M. GASCOIGNE, «Biological Degradation of Cellulose», Butterworth, London 1950.
 [13] E. T. REESE & W. GILLIGAN, *Text. Res. J.* 24, 663 (1954).
 [14] P. B. MARSH, K. BOLLENBACHER, M. L. BUTLER & L. R. GUTHRIE, *Text. Res. J.* 23, 878 (1953).
 [15] Vgl. E. B. COWLING in E. T. REESE (ed.), «Advances in Enzymic Hydrolysis of Cellulose and Related Materials», Pergamon Press, Oxford 1963.
 [16] H. S. LEVINSON & E. T. REESE, *J. gen. Physiol.* 33, 601 (1950); R. G. H. SIU in E. OTT & H. M. SPURLIN (eds.), «Cellulose and Cellulose Derivatives», Part I, Interscience Publ., New York 1954.
 [17] E. T. REESE, *Ind. Eng. Chemistry* 49, 89 (1957).
 [18] M. HOLDEN & M. W. TRACEY, *Biochem. J.* 47, 407 (1950).
 [19] A. S. PERLIN in E. T. REESE (ed.), «Advances in Enzymic Hydrolysis of Cellulose and Related Materials», Pergamon Press, Oxford 1963.
 [20] Vgl. H. BAUMANN & W. PIGMAN in W. PIGMAN (ed.), «The Carbohydrates», Academic Press, New York 1957.
 [21] D. J. D. HOCKENHULL, *Nature* 171, 982 (1957).
 [22] G. JAYME & W. BERGMANN, *Das Papier* 11, 280 (1957).
 [23] W. SCHÖNIGER, *Mikrochim. Acta* 1956, 859; H. MALISSA & L. MACHHERNDL, *ibid.* 1962, 1089.
 [24] J. P. DIXON, *Analyst* 86, 597 (1961); W. SAUR, *Diss. ETH*, Zürich 1965.
 [25] E. T. REESE & M. MANDELS in R. L. WHISTLER (ed.), «Methods in Carbohydrate Chemistry», Vol. III, Academic Press, New York 1963.

265. Zur Reaktion von Reaktivfarbstoffen mit Cellulose V. Untersuchung von Nebenprodukten bei der Applikation von Reaktivfarbstoffen¹⁾²⁾

14. Mitteilung über textilchemische Untersuchungen³⁾

von P. Rys und O. A. Stamm

(25. VIII. 66)

Herrn Prof. Dr. H. HOPFF zum 70. Geburtstag gewidmet

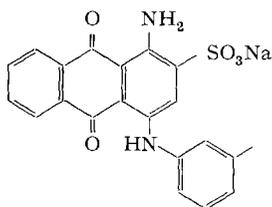
Von den zahlreichen Gruppierungen, die als Reaktivsysteme bei Farbstoffen in Frage kommen, haben sich in der Praxis nur wenige durchsetzen können. Ein solches System ist die β -Sulfato-äthylsulfonyl-Gruppe, die z. B. in den sogenannten Remazolfarbstoffen vorliegt. Unsere Untersuchungen haben wir mit Remazolbrillantblau R

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

²⁾ Vorgetragen an der Winterversammlung der Schweiz. Chem. Gesellschaft, 19. 2. 1966.

³⁾ Vorhergehende Mitteilung: [1].

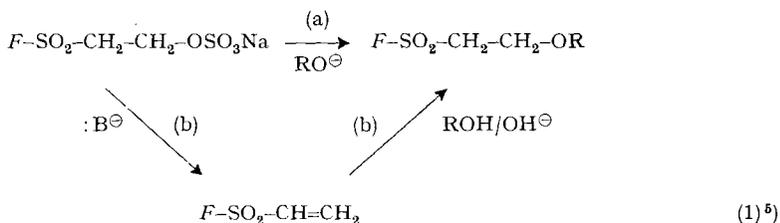
(I)⁴⁾ gemacht, bei dem das Reaktivsystem an einem Arylaminoanthrachinon-Chromophor sitzt.



= F

- I: $F-SO_2-CH_2-CH_2-OSO_3Na$
 II: $F-SO_2-CH_2-CH_2-OH$
 III: $F-SO_2-CH=CH_2$
 IV: $F-SO_2-CH_2-CH_2-O-CH_2-CH_2-SO_2-F$

Dieser Farbstoff kann theoretisch mit der Faser oder einem anderen Nucleophil auf zwei Arten reagieren (1), entweder durch direkte nucleophile Substitution (Weg a) oder über einen zweistufigen Mechanismus *via* 1,2-Eliminierung und nachfolgender Addition an die aktivierte Doppelbindung nach dem Prinzip der MICHAEL-Addition (Weg b). Auf Grund verschiedener, zum Teil qualitativer Beobachtungen [2] kann



angenommen werden, dass tatsächlich der Weg b beschritten wird. So zeigt zum Beispiel die papierchromatographische Verfolgung der alkalischen Hydrolyse, welche beim Färbeprozess ja als Konkurrenzreaktion zur Fixierung des Farbstoffs auf der

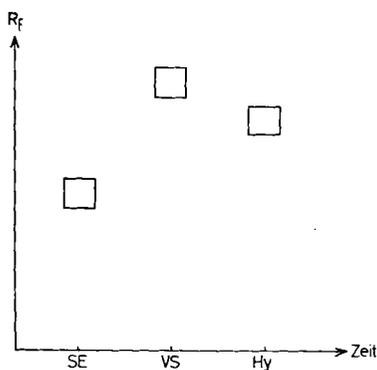


Fig. 1.

Schematische Darstellung des Verlaufs der Hydrolyse von Remazolfarbstoffen

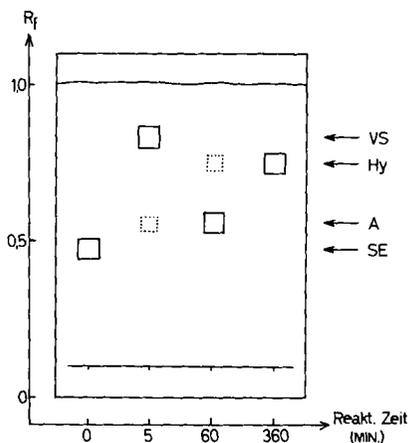


Fig. 2.

Verlauf der Hydrolyse von Remazolbrillantblau R in 0,1N Natronlauge bei 60°

4) Abgekürzt: Schwefelsäureester SE.

5) :B[⊖] = Base; R = Alkyl oder Cellulose.

Faser abläuft, dass der Schwefelsäureester I nicht direkt, sondern über eine Zwischenstufe in das entsprechende β -Hydroxyäthylsulfon II⁶⁾ übergeht (vgl. Fig. 1). Mittels Leitfähigkeitsmessungen liess sich zeigen, dass in einer ersten Stufe Protonen und Sulfat-Ionen abgespalten werden. Der Beitrag der Hydroxyl-Ionen zum Gesamtleitwert ist grösser als die Summe der Beiträge der Sulfat-Ionen und des Wassers; die Leitfähigkeit des Farbstoff-Ions kann wegen seiner Grösse vernachlässigt werden. Freigesetzte Protonen werden sofort durch die in der Lösung vorliegenden Hydroxyl-Ionen abgefangen und vermindern daher deren Konzentration; deshalb sollte der Leitwert abnehmen. Die Werte der Tabelle zeigen, dass dies tatsächlich der Fall ist.

Leitwertänderung während der alkalischen Hydrolyse von Remazolbrillantblau R bei $20,00 \pm 0,01^\circ$)

Reaktionszeit in Minuten	3	4	6	10	17	30
Leitwert ^{a)}	86,8	72,5	58,1	46,2	39,2	33,2

^{a)} Willkürliche Einheiten (Skala des Konduktometers).

Es muss sich also bei diesem Zwischenprodukt um das Vinylsulfonyl-arylamino-anthrachinon-Derivat III⁸⁾ handeln. Auch im NMR.-Spektrum des isolierten Hydrolysenzwischenproduktes ist das für die Vinylgruppierung typische ABX-Spektrum deutlich erkennbar.

Bei gewissen Farbstofftypen, vor allem beim Remazolbrillantblau R, findet man aber noch ein weiteres Hydrolysenzwischenprodukt⁹⁾ (vgl. Fig. 2). Auch PANCHARTEK, ALLAN & POSKOCIL [3] stiessen bei ihren Untersuchungen über Sulfoester-Reaktivfarbstoffe nach Einwirkung von Natriumcarbonat bei 100° und anschliessender Reduktion unter anderem auf eine von ihnen nicht weiter charakterisierte Substanz, in der sie einen Äther vermuten. Kürzlich hat VON DER ELTZ [4] darauf hingewiesen, dass in Abwesenheit von Cellulosefasern in alkalischem Milieu ein Äther gebildet werden könne, den er als Additionsprodukt IV des Hydroxyäthylsulfons an die Doppelbindung des Vinylsulfons formuliert. Diese Vermutung ist in Analogie zum Verhalten einfacher Vinylsulfone [5] naheliegend. Ein Beweis für die Natur des Zwischenproduktes A der Hydrolyse von Remazolfarbstoffen steht jedoch noch aus.

Ob dieses Zwischenprodukt A unter den betreffenden Reaktionsbedingungen nachgewiesen oder gar isoliert werden kann, scheint vom Rest der Molekel, also vom eigentlichen Chromophor abzuhängen. Im Falle des Remazolbrillantblau R lassen sich diese Bedingungen so wählen, dass eine der drei Reaktionsstufen praktisch ausschliesslich gebildet wird. Die Umsetzung des Ausgangsfarbstoffes I mit 0,1 N Natronlauge während 5 Min. bei 60° liefert das Vinylsulfon III, während 4 stündige Reaktion bei 100° zum Hydroxyfarbstoff II führt. Behandlung von I in ca. $7,5 \cdot 10^{-3}$ M Lösung mit 0,08 N Natronlauge bei Raumtemperatur während 14 Std. ergibt eine hochviskose, gelartige Lösung, die ausschliesslich A enthält. Die Einhaltung dieser Konzentration scheint dabei wesentlich zu sein, da bei höheren Verdünnungen stets noch Hydroxyfarbstoff gebildet wird.

⁶⁾ Abgekürzt: Hydroxyfarbstoff Hy.

⁷⁾ Ansatz: 200 mg Remazolbrillantblau R, 27 ml Wasser und 3 ml 0,1 N NaOH.

⁸⁾ Abgekürzt: Vinylsulfon VS.

⁹⁾ Abgekürzt: A.

Fig. 3. NMR.-Spektren in Deuterodimethylsulfoxid

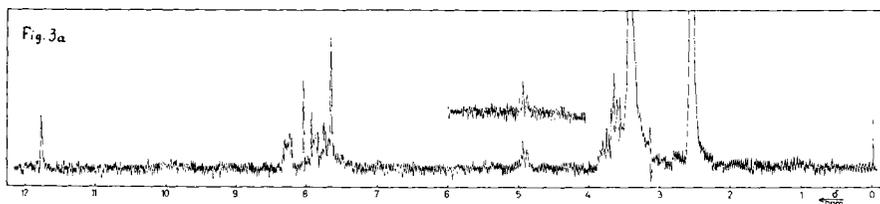


Fig. 3a. Hydroxyfarbstoff II

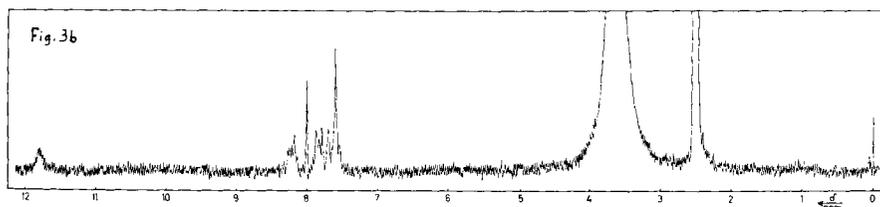


Fig. 3b. Hydroxyfarbstoff II nach Zugabe einer Spur Trichloressigsäure

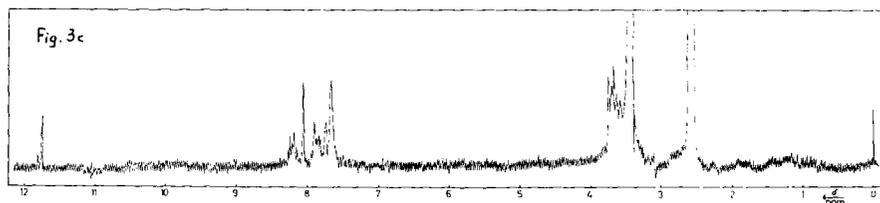
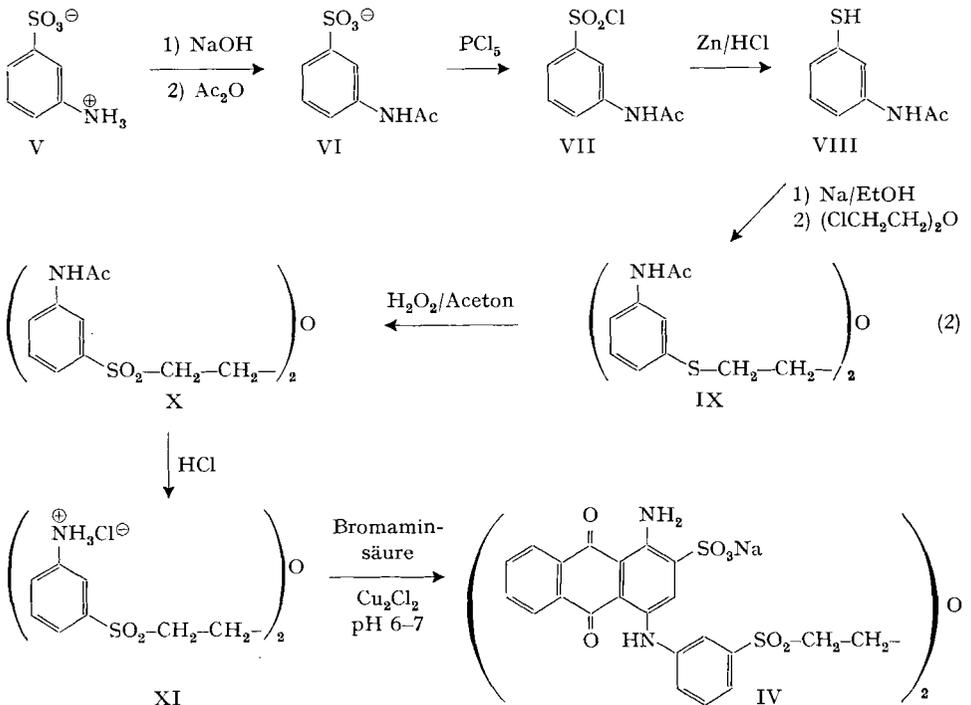


Fig. 3c. Hydrolysenzwischenprodukt A

Das nach den oben erwähnten Reaktionsbedingungen erhaltene Produkt A liess sich im Gegensatz zu den anderen Derivaten durch Umkristallisieren salzfrei gewinnen. Sein IR.-Spektrum in KBr war praktisch identisch mit dem des Hydroxyfarbstoffs. Für die NMR.-Spektroskopie sind die Verbindungen A, II und III wegen ihrer geringen Löslichkeit schlecht geeignet. Daher konnten wir die Spektren nur in einer knapp 1-proz. Lösung in trockenem Deuterodimethylsulfoxid bei 100 MHz aufnehmen. In diesem Lösungsmittel ist die Geschwindigkeit des Protonenaustausches so stark reduziert, dass die Aufspaltung des Hydroxylsignals infolge Spinkopplung mit benachbarten CH-Protonen beobachtet werden kann [6]. Tatsächlich liess sich beim Hydroxyfarbstoff II das Hydroxylproton als Triplett bei 4,95 ppm (Kopplungskonstante $J_{H, OH} = 5,2$ Hz) nachweisen (vgl. Fig. 3a). Die paramagnetische Verschiebung der OH-Resonanz wird mit der starken Wasserstoffbindung zum Lösungsmittel erklärt [6]. Nach Zugabe einer Spur Trichloressigsäure verschwand dieses Triplett und das Hydroxylsignal fiel mit der jetzt stark verbreiterten Wasserbande des Dimethylsulfoxids (ca. 3,4 ppm in Fig. 3a) zusammen (vgl. Fig. 3b). Gleichzeitig war das einem Proton entsprechende scharfe Signal bei 11,8 ppm, welches einem Aminwasserstoff zugeschrieben werden muss, verbreitert. Im Spektrum der Verbindung A (Fig. 3c) fehlte diese Hydroxylbande, während die Phenylregion (um 7,8 ppm herum) sehr ähnlich und auch das Signal bei 11,8 ppm unverändert vorhanden war. Dagegen zeigte das Gebiet der Methylenprotonen, das weitgehend durch die Lösungsmittel-

signale überdeckt wird, eine etwas andere Struktur, was mit einer Änderung an der β -Hydroxyäthylsulfonyl-Kette im Einklang stünde. Durch Elementaranalyse lässt sich zwischen Hydroxyfarbstoff II und dem Äther IV nicht eindeutig unterscheiden. Die Molgewichtsbestimmungen gaben unzuverlässige Resultate. Immerhin lag der für A erhaltene Wert nur wenig über dem für II bestimmten.

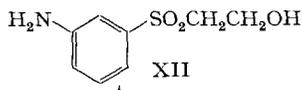


Da diese Befunde wenig aufschlussreich waren, versuchten wir indirekte Hinweise auf die Konstitution von A zu erhalten. Dazu führten wir Kreuzversuche durch. Falls es sich nämlich um ein bei der Hydrolyse gebildetes Kondensationsprodukt aus zwei Molekeln Farbstoff handelt, so sollte bei der Hydrolyse einer Mischung von zwei Vinylsulfonfarbstoffen neben den beiden symmetrischen Dimeren auch die unsymmetrische Verbindung entstehen. Für diesen Versuch verwendeten wir Remazolgoldgelb G¹⁰⁾ und Remazolbrillantblau R. Da die erwartete unsymmetrische Verbindung einen gelben und einen blauen Chromophor enthält, muss sie grün sein. Führt man diese Reaktion aus, so entsteht tatsächlich ein grünes Reaktionsprodukt mit einem Rf-Wert, der zwischen dem von A und dem der entsprechenden gelben Verbindung liegt. Dieser grüne Farbstoff zerfällt bei längerer Reaktionsdauer wieder in gelbe und blaue Komponenten. Auch Kreuzversuche, bei denen die Vinylverbindung des einen Farbstoffs mit dem β -Hydroxyäthylsulfon des anderen Farbstoffs umgesetzt wird, liefern das gleiche grüne Reaktionsprodukt. Lässt man jedoch die beiden Hydroxyverbindungen unter Färbebedingungen miteinander reagieren, so bleiben sie unverändert.

¹⁰⁾ Formel: siehe [7].

Endgültige Sicherheit über die Konstitution der Verbindung A ergäbe eine unabhängige Synthese der postulierten Ätherstruktur IV, die nach folgendem Schema unternommen wurde (2): aus Metanilsäure (V) wurde nach bekanntem Verfahren *m*-Acetylaminothiophenol (VIII) hergestellt. Durch Umsatz des Thiophenolats mit 2,2'-Dichlordiäthyläther erhielt man in 29-proz. Ausbeute den Bis-2-(-(3-acetylamidophenyl)-thio]-äthyl)-äther IX, der sich nahezu quantitativ mit Wasserstoffperoxid in Aceton zum Sulfon X oxydieren liess. Abspaltung der Acetylgruppe lieferte das Amin, welches als Hydrochlorid XI charakterisiert wurde. Der Umsatz von XI mit Bromaminsäure in Gegenwart von Kupfer(I)-chlorid verlief leider mit so geringer Ausbeute, dass wir das Endprodukt nur papierchromatographisch in verschiedenen Fließmittelsystemen untersuchen konnten, wobei es sich wie A verhielt. Wie A war ferner das Syntheseprodukt gegen Säure stabil, lieferte mit Alkali den Hydroxyfarbstoff II und bildete bereits in $10^{-2}M$ Lösung eine Gallerte. Der Grund für die geringe Ausbeute liegt wahrscheinlich darin, dass bei pH 6-7 das Amin sehr schlecht wasserlöslich ist und daher die Bromaminsäure hauptsächlich mit dem Lösungsmittel reagiert. Man erhielt neben unveränderter Bromaminsäure vor allem ein rotviolett gefärbtes Produkt, das auf Grund seiner Farbe wahrscheinlich dem 4-Hydroxy-anthrachinon-Analogen der Bromaminsäure entspricht¹¹⁾. Die Isolierung der geringen Menge des einzigen blauen Reaktionsproduktes erfolgte durch präparative Papierchromatographie auf Einzelchromatogrammen; aber selbst so war diese langsamer wandernde blaue Zone infolge Schweifbildung der Hauptkomponenten meist verunreinigt und musste nach der ersten Isolierung weiter chromatographisch gereinigt werden. Dass kein Produkt gefunden wurde, bei dem die Bromaminsäure nur einseitig mit dem Bis-2-(-(3-acetylamidophenyl)-thio]-äthyl)-äther reagiert hat, ist erstaunlich; wahrscheinlich beruht das darauf, dass das durch monofunktionelle Reaktion gebildete Derivat wasserlöslich ist und dann für die Weiterreaktion in entsprechend hoher Konzentration vorliegt. Die Verwendung organischer Lösungsmittel bzw. Lösungsmittelzusätze wie Dimethylformamid, Äthanol, Aceton oder Äthylmethylketon führte nur zu einer Vermehrung der Nebenreaktionen. Unter stärker alkalischen Bedingungen wird das Amin zum Hydroxyfarbstoff II gespalten.

Wegen der äusserst mühsamen Aufarbeitung der letzten Stufe der Synthese suchten wir durch Abbau von A, das Brückenglied zwischen den beiden Anthrachinonresten zu isolieren und mit dem synthetisch hergestellten Derivat XI zu identifizieren. Dazu kam infolge der leichten Spaltbarkeit des Äthers in alkalischem Milieu ein pH oberhalb 7 nicht in Frage. Nach Behandlung des als Modell verwendeten Hydroxyfarbstoffs II mit Braunstein in schwefelsaurer Lösung [8] konnten wir tatsächlich das entsprechende Amin XII nachweisen. Die Übertragung dieser Reaktion

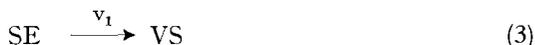


auf die Verbindung A misslang jedoch. Erst der reduktive Abbau mit Zinn(II)-chlorid und Salzsäure [8] lieferte in erstaunlich hoher Ausbeute ein Amin als Dihydrochlorid, das gemäss Elementaranalyse und IR.-Spektren mit XI identisch war. Damit war auch die Konstitution des zweiten auftretenden Zwischenproduktes eindeutig

¹¹⁾ 1-Amino-4-hydroxy-anthrachinon zeigt die gleiche Farbe.

bewiesen. Es ist anzunehmen, dass es sich auch bei der von PANCHARTEK *et al.* [4] erwähnten Verbindung um einen Äther dieses Typs handelt.

Nach der Aufklärung der Natur der Hydrolysenzwischenprodukte wäre es nun wünschenswert, die Kinetik der einzelnen Reaktionen zu messen, um den Mechanismus dieser Umsetzung endgültig aufzuklären. Bereits im jetzigen Zeitpunkt lässt sich jedoch für den Fall des Remazolbrillantblau R der im Schema (3)–(5) festgehaltene Reaktionsverlauf postulieren, der insbesondere durch die Kreuzversuche gestützt wird. Danach reagiert das Vinylsulfon VS, welches aus dem Schwefelsäureester SE nach (3) entsteht, zuerst langsam und, unter den Reaktionsbedingungen, irreversibel zum Hydroxyfarbstoff Hy (4). Letzterer reagiert dann sehr rasch ($v_3 \gg v_2$) mit vorhandenem Vinylsulfon in reversibler Reaktion ($v_3 \gg v_{-3}$) zum Äther A (5). Mit der Zeit wird der Äther über die Rückreaktion und die Reaktion (4) unter Bildung von Hydroxyfarbstoff aufgebraucht.



Unsere Erkenntnisse haben daher auch technologische Konsequenzen. Während der Hydroxyfarbstoff unter normalen Färbebedingungen nicht mehr mit der Faser reagiert, liegt im Äther potentieller Reaktivfarbstoff vor, der aber, falls er relativ stabil ist, ebenfalls am Ende des Färbeprozesses ausgewaschen wird und damit verloren geht. Dass dem so ist, zeigte deutlich die chromatographische Untersuchung der Restflotte bei einer Ausfärbung von Remazolbrillantblau R auf Baumwoll-Cretonne nach dem konventionellen Ausziehverfahren bei 60° [9]. Diese Restflotte enthielt bei Verwendung von Natriumphosphat als Base noch mindestens ca. 50% Disulfonyl-äthyläther A (IV); der Rest war Vinylsulfon III neben verhältnismässig wenig Hydroxyfarbstoff II. Bei Verwendung von 0,1 N Natronlauge besteht dieser Rest nur noch aus Hydroxyfarbstoff. Im Gegensatz zur Angabe von VON DER ELTZ [4] entsteht der Äther A also auch in Gegenwart von Cellulosefasern.

Daher sollte bei der Synthese dieser Farbstofftypen darauf geachtet werden, dass der entsprechende Äther sehr instabil ist, da sonst reaktives Vinylsulfon durch die Ätherbildung blockiert wird. Oder aber man wählt das Färbeverfahren in bezug auf Temperatur, Basenkonzentration bzw. Basenart und Färbedauer so, dass dieser Äther, der in einer unerwünschten Nebenreaktion während des Färbeprozesses entsteht, leicht wieder gespalten wird. Da die Rückreaktion des Äthers einer allgemeinen Basenkatalyse unterliegen muss, während seine Bildung sowie die Bildung des Hydroxyfarbstoffs spezifisch durch Hydroxyl-Ionen katalysiert sind, würde sich eigentlich mit solchen Farbstoffen das Färben bei einem möglichst tiefen pH-Wert in Gegenwart allgemeiner Basen empfehlen. Da auch die Reaktion mit der Faser einer spezifischen Hydroxyl-Ionen-Katalyse unterliegt, sind der Herabsetzung des FärbepH-Wertes natürlich Grenzen gesetzt. Qualitative Vorversuche scheinen in diese Richtung hinzudeuten.

Prinzipiell wäre es denkbar, dass die bevorzugte Ätherbildung bei Remazolbrillantblau R auf vorgelagerten Assoziationseffekten von Vinylsulfon und Hydroxyfarbstoff beruht, wie sie auch für andere Färbesysteme postuliert wurden [10]. Alles, was diese Assoziation herabsetzen würde, sollte daher die Tendenz zur Ätherbildung reduzieren.

Experimenteller Teil

1. *Allgemeines.* In bezug auf qualitative und präparative Papierchromatographie gilt das in [7] Gesagte; Fließmittel: *n*-Butanol/Äthanol/Wasser 4:3:3. Für die Säulenchromatographie wurde Aluminiumoxid WOELM neutral verwendet.

Die IR.-Spektren wurden auf einem BECKMAN-IR-5-Gerät, die NMR.-Spektren auf einem VARIAN HR-100 Spektrographen aufgenommen¹²⁾. Das Deuterodimethylsulfoxid wurde über UNION CARBIDE Molekularsieb Typ 4 A (size $1/16''$) vorgetrocknet und unmittelbar vor der Verwendung nochmals über eine Säule mit Molekularsieb gegeben. Als interner Standard diente Trimethylsilan.

Die thermoelektrischen Molgewichtsbestimmungen [11] und die Elementaranalysen verdanken wir Herrn Dr. W. PADOWETZ, mikroanalytisches Labor der CIBA AG, Basel (Leitung Dr. H. Gysel).

Die Smp. wurden mit einem Schmelzpunktmikroskop der Firma REICHERT bestimmt und sind korrigiert.

2. *Leitfähigkeitstiteration* [12]. Die Freisetzung der Sulfat-Ionen wurde mittels Leitfähigkeits-titeration verfolgt¹³⁾. 200 mg Remazolbrillantblau R (I) und 2 g Glucose wurden in 27 ml dest. Wasser gelöst, darauf wurden 3 ml 1N Sodalösung zugesetzt. Nachdem der gesamte Schwefelsäureester I in das Vinylsulfon III übergeführt war, wurde die Lösung durch ein thermostatisiertes Bad auf eine konstante Temperatur gebracht und mit Eisessig auf pH 4,2 gestellt. Die Sulfat-Ionen wurden nun mit einer 0,2N Bariumacetatlösung (MERCK) titriert. Der Zusatz von Glucose verhinderte das sofortige Ausfallen des Farbstoffs während der Titeration. Verbrauch: 2,1 ml 0,2N Ba(OAc)₂; Molgewicht: (C₂₂H₁₆O₁₁N₂S₃Na₂) 626,7; 66% Reinfarbstoff.

3. *Messung der Leitwertänderung während der alkalischen Hydrolyse von Remazolbrillantblau R (I).* Eine Lösung von 200 mg Remazolbrillantblau R (I) in 27 ml dest. Wasser wurde im Titriergefäss¹³⁾ auf 20,00 ± 0,01° thermostatisiert. Nach Zugabe von 3 ml 0,1N Natronlauge wurde die Leitwertänderung in Abhängigkeit von der Zeit mittels eines Konduktoskops¹³⁾ verfolgt.

4. *Vinylsulfon-Farbstoff III.* 5 g Remazolbrillantblau R (I) wurden in 90 ml Wasser bei 60° gelöst, mit 10 ml 1N Natronlauge versetzt und 5 Min. bei dieser Temperatur gehalten. Nach Abkühlen wurde der ausgefallene Farbstoff isoliert und durch präparative Papierchromatographie und anschließende Entsalzung durch Chromatographie an Sephadex G 25 und Dialyse gereinigt [13].

5. *Verbindung A.* 5 g Remazolbrillantblau R (I) wurden in 750 ml 0,08N Natronlauge gelöst und 14 Std. bei Raumtemperatur stehengelassen. Dann wurde die gallertartige Masse neutralisiert und die Verbindung A ausgesalzen. Letztere wurde dreimal aus *n*-Butanol/Äthanol/Wasser (4:3:3) umkristallisiert. NMR.-Spektrum vgl. Fig. 3c.

C ₄₄ H ₃₂ O ₁₅ N ₄ S ₄ Na ₂	Ber. C 51,26	H 3,13	N 5,43	S 12,44%	Mol.-Gew. 1031
	Gef. „ 51,07	„ 3,25	„ 5,29	„ 12,40%	„ 411 ¹⁴⁾

6. *Hydroxyfarbstoff II.* Eine Lösung von 5 g Remazolbrillantblau R (I) in 1 l 0,1N Natronlauge wurde 4 Std. unter Rückfluss gekocht. Danach wurde II ausgesalzen und wie III gereinigt. NMR.-Spektrum vgl. Fig. 3a.

C ₂₂ H ₁₇ O ₈ N ₂ S ₂ Na	Ber. N 5,34	Na 4,38%	Mol.-Gew. 524,5	Gef. N 5,16	Na 4,58%	Mol.-Gew. 340 ¹⁴⁾
---	-------------	----------	-----------------	-------------	----------	------------------------------

¹²⁾ Für die Aufnahme der NMR.-Spektren danken wir Herrn PD Dr. W. VON PHILLIPSBORN, Org.-Chem. Institut der Universität, Zürich, sehr herzlich.

¹³⁾ Titriergefäss EA 645 und Konduktoskop E 165 der Firma METROHM AG, Herisau.

¹⁴⁾ Thermoelektrisch bestimmt in Wasser als Lösungsmittel. Infolge der Schwerlöslichkeit der Verbindungen muss in so starker Verdünnung gearbeitet werden, dass die untere Grenze der Messgenauigkeit erreicht wird. Trotzdem sind die Lösungen so intensiv gefärbt, dass sich ungelöste Partikel kaum feststellen lassen.

7. *Kreuzversuche mit Remazolbrillantblau R und Remazolgoldgelb G.* 35 mg blaue Komponente wurden mit 35 mg gelber Komponente in 10 ml 0,1N Natronlauge bei Raumtemperatur verrührt. Als Vergleichsversuche liefen unter analogen Bedingungen die einheitlichen Farbkomponenten. Nach der gewünschten Zeit wurden aliquote Proben entnommen, mit Salzsäure neutralisiert und papierchromatographiert.

8. *Synthese der Verbindung IV.* – a) *3-Acetylamino-benzolsulfonsäure (Na-Salz von VI).* Aus 500 g (2,6 Mol) Metanilsäure (90-proz.; V) erhielt man nach ZINCKE & MÜLLER [14] 528 g (86% d. Th.) Rohprodukt VI vom Smp. 253°. Nach Umkristallisation aus Wasser Smp. 184–185°.

b) *3-Acetylaminothiophenol (VIII)* (vgl. [15]). Das 3-Acetylamino-benzolsulfochlorid VII wurde nach den von ZINCKE & MÜLLER [14] für das 4-Acetylaminosulfochlorid gemachten Angaben hergestellt. 150 g rohes N-Acetylmetanilat VI lieferten 70 g (47,5%) rohes 3-Acetylaminobenzolsulfochlorid VII, welches direkt weiter verwendet wurde. 175 g VII wurden in 600 ml abs. Äther gelöst. In die auf 5° gekühlte Lösung wurden unter Rühren 230 g (3,5 Mol) reiner Zinkstaub eingetragen, wobei man durch Kühlen die Temperatur unter 35° hielt. Dann versetzte man bei 5° tropfenweise mit 360 ml konz. Salzsäure, liess bei Raumtemperatur über Nacht stehen und kochte noch 3 Std. unter Rückfluss. Der Bodenkörper wurde abfiltriert, das Filtrat auf die Hälfte eingengt und das Thiophenol VIII mit Chloroform extrahiert: 28 g (22,5%) Rohprodukt. IR. (Film): 3,91 μ (–SH).

c) *Bis-2-([3-acetylamidophenyl]-thio)-äthyl-äther (IX)* (vgl. [16]). 6 g (0,036 Mol) rohes Thiophenol VIII wurden unter Eiskühlung zu einer Lösung von 3,5 g Natrium in 40 ml abs. Äthanol gegeben. Man erwärmte auf 50° und tropfte während 5 Std. 2,75 g (0,018 Mol) Di-(2-chloräthyl)-äther zu. Nach Abtrennung des ausgefallenen Natriumchlorids wurde mit Eisessig neutralisiert, mit dem gleichen Volumen Wasser verdünnt und mit Chloroform extrahiert. Der Chloroformextrakt wurde an Alox (Akt. I) chromatographiert; die mit Methylenchlorid/Chloroform (4:1) erhaltene Fraktion reinigte man nochmals an Alox (Akt. III). Mit Benzol/Chloroform (2:1) erhielt man den Äther IX. Aus Äther 2,1 g (29%) blassgelbes, feinkörniges Kristallisat. Smp. 92–93°. IR. (Nujol): 8,94 μ (C–O–C).

$C_{20}H_{24}O_3N_2S_2$ (404,6) Ber. N 6,93 S 15,85% Gef. N 6,79 S 15,88%

d) *Bis-2-([3-acetylamidophenyl]-sulfonyl)-äthyl-äther (X).* 2,02 g (0,005 Mol) Disulfid IX in 25 ml Aceton gelöst wurden mit 3 ml 30-proz. Wasserstoffperoxid 3 Std. unter Rückfluss gekocht (vgl. [17]). Nach Abdampfen des Lösungsmittels wurde das zurückbleibende Öl an Alox (Akt. II/III) chromatographiert. Das Disulfid X wurde mit Benzol/Chloroform (1:3) eluiert. Aus Methylenchlorid 2,25 g (96%) blassgelbe, stark hygroskopische Kristalle. Smp. 118–120°. IR. ($CHCl_3$): 7,72; 8,77 ($\triangleright SO_2$).

$C_{20}H_{24}O_7N_2S_2$ (468,6) Ber. N 5,98 S 13,69% Gef. N 5,99 S 13,50%

e) *Bis-2-([3-acetylamidophenyl]-sulfonyl)-äthyl-äther-dihydrochlorid (XI)* (vgl. [18]). 2,0 g (0,0043 Mol) Acetylverbindung X wurden in 50 ml 1N Salzsäure 1 Std. unter Rückfluss gekocht. Nach Neutralisation mit Natriumhydrogencarbonat wurde das freigesetzte Amin mit Chloroform extrahiert. Man entfernte das Lösungsmittel und erhielt ein braunes Öl, welches an Alox (Akt. II/III) chromatographiert wurde. Hauptfraktion mit Methylenchlorid/Chloroform (1:1) als farbloses Öl. Aus mit HCl-Gas gesättigtem Methanol erhält man 1,25 g (64%) Dihydrochlorid XI in Form feiner hygroskopischer Nadelchen. Smp. ca. 170° (Zers.).

$C_{18}H_{22}O_5N_2S_2Cl_2$ (457,4) Ber. N 6,13 S 14,02% Gef. N 6,04 S 14,22%

f) *Verbindung IV* (vgl. [19]). Eine Aufschlammung von 480 mg (0,001 Mol) Bromaminsäure (83,6-proz.) in 5 ml wässrigem Phosphatpuffer (pH ca. 6,5) versetzte man mit 10 mg ($2,2 \cdot 10^{-5}$ Mol) Dihydrochlorid XI. Man erwärmte auf 80°, gab wenig Kupfer(I)-chlorid zu und hielt unter ständigem Rühren 12 Std. bei 80°, wobei nach jeder Stunde eine Spatelspitze Bromaminsäure nachgesetzt wurde. Dann wurde vom Bodenkörper abfiltriert und die Farbstoffe mittels Adsorption an Talk isoliert [7]. Durch mehrfache präparative Papierchromatographie [7] liess sich der blaue Farbstoff IV abtrennen.

9. *Abbauversuche.* – a) *Abbau der Verbindung II mit Braunstein.* Eine Lösung von 4 g II in 500 ml dest. Wasser und 10 ml konz. Schwefelsäure wurde 12 Std. mit 5 g MnO_2 unter Rückfluss gekocht. Nach Abfiltrieren des Bodenkörpers wurde mit Natronlauge neutralisiert, zur Trockne eingedampft und der Rückstand mit Benzol im SOXHLET-Apparat extrahiert. Der Benzolextrakt

wurde getrocknet, eingedampft und das verbleibende braune Öl an Alox (Akt. III) chromatographiert: Hauptfraktion mit Chloroform/Äthanol (20:1) als farbloses Öl (IR. identisch mit dem von authentischem 1-Amino-3-(β -hydroxyäthylsulfonyl)-benzol (XII)).

b) *Abbau der Verbindung A mit Zinn(II)-chlorid* [3]. Eine Lösung von 1 g A in 2 l dest. Wasser und 100 ml konz. Salzsäure wurde nach Zusatz von 10 g Zinn(II)-chlorid 4 Tage unter Rückfluss gekocht. Nach Abfiltrieren des Bodenkörpers wurde wie unter 9a) beschrieben aufgearbeitet und das erhaltene braune Öl an Alox (Akt. III) chromatographiert: Hauptfraktion mit Chloroform als farbloses Öl (IR. identisch mit demjenigen des Bis-2-(3-amidophenyl-sulfonyl)-äthyl-äthers). Durch Behandeln mit methanolischer Salzsäure wurde das entsprechende Dihydrochlorid in Form feiner hygroskopischer Nadelchen erhalten: Smp. ca. 170°, Misch-Smp. mit dem Dihydrochlorid XI ohne Depression.

$C_{16}H_{22}O_5N_2S_2Cl_2$ (457,4) Ber. N 6,13 S 14,02% Gef. N 6,29 S 14,22%

10. *Ausfärbungen*. Baumwoll-Cretonne wurde mit 2% Remazolbrillantblau R (I) bei einem Flottenverhältnis 1:20 unter Zusatz von 50 g/l krist. Na_2SO_4 und 15 g/l krist. Na_3PO_4 (bzw. 4 g/l NaOH) angefärbt. Aufheizdauer: in 30 Min. auf 60° (Sulfatzusatz); Färbedauer nach Zugabe von Na_3PO_4 bzw. NaOH (und evtl. Zusatz allgemeiner Basen) 60 Min. bei 60°. Danach sofortige Neutralisation mit Schwefelsäure und papierchromatographische Analyse von Restflotte und Waschwasser.

SUMMARY

It is shown by synthesis as well as by degradation that one of the intermediates which is formed during dyeing with β -sulphato-ethylsulphonyl reactive dyes is the symmetrical disulphonylethyl ether. The implications of this finding with respect to dyeing are discussed.

Technisch-chemisches Laboratorium
Eidgenössische Technische Hochschule, Zürich

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] Teil IV: P. HAGEN, E. T. REESE & O. A. STAMM, *Helv.* **49**, 2278 (1966).
- [2] O. A. STAMM, Habilitationsschrift, ETH, Zürich 1963; E. BOHNERT & R. WEINGARTEN, *Melliand Textilber.* **40**, 1036 (1959); E. BOHNERT, *J. Soc. Dyers Colourists* **75**, 581 (1959); E. BOHNERT, *Melliand Textilchemie* **1**, 51 (1965); R. C. SENN & H. ZOLLINGER, *Helv.* **46**, 781 (1963).
- [3] J. PANCHARTEK, Z. J. ALLAN & J. POSKOČIL, *Coll. czech. chem. Commun.* **26**, 268 (1961).
- [4] H.-U. VON DER ELTZ, *Melliand Textilber.* **46**, 286 (1965).
- [5] J. HEYNA, *Angew. Chem.* **74**, 966 (1962).
- [6] O. L. CHAPMAN & R. W. KING, *J. Amer. chem. Soc.* **86**, 1256 (1964).
- [7] O. A. STAMM, *Helv.* **46**, 3008 (1963).
- [8] F. BAUMANN & H. VOLLMANN in «Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie», 3. Aufl., Bd. 3, S. 732, München 1953.
- [9] E. UNGERMANN, *Melliand Textilber.* **42**, 89 (1961); «Färbungen mit Remazolfarbstoffen auf Zellulosefasern», FARBWERKE HOECHST AG., Frankfurt (M)-Höchst, Neufassung 1962.
- [10] A. DATYNER, P. RYS & H. ZOLLINGER, *Helv.* **49**, 755 (1966).
- [11] W. SIMON & C. TOMLINSON, *Chimia* **14**, 301 (1960).
- [12] F. MATOUSCHEK, *Radex-Rundschau* **1954**, Heft 1/2, S. 3; W. SCHUHKNIGHT & H. KUNZ, *Brennstoffchemie* **37**, 78 (1956).
- [13] O. A. STAMM, *Helv.* **46**, 3019 (1963).
- [14] TH. ZINCKE & J. MÜLLER, *Ber. deutsch. Chem. Ges.* **46**, 777 (1913).
- [15] TH. ZINCKE & P. JÖRG, *Ber. deutsch. Chem. Ges.* **42**, 3367 (1909).
- [16] R. DEMUTH & V. MEYER, *Liebigs Ann. Chem.* **240**, 305 (1887).
- [17] K. FUCHS, *Mh. Chem.* **53/54**, 438 (1929).
- [18] B. R. BAKER & M. V. QUERRY, *J. org. Chemistry* **15**, 413 (1950).
- [19] FIAT-Report I313, Vol. II, S. 143, 227.