

**Reaktivfarbstoffe mit cyclischen
Amidgruppen -
Synthese, Eigenschaften und färberisches Verhalten**

Von der Fakultät Chemie der Universität Stuttgart
zur Erlangung der Würde eines
Doktors der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)
genehmigte Dissertation

vorgelegt von
Dipl.-Chem. Axel Ritter
aus Waiblingen

Hauptberichter:	Prof. Dr. K. Bredereck
Mitberichter:	Prof. Dr. W. Oppermann
Tag der mündlichen Prüfung:	23. September 1999

Institut für Textil- und Faserchemie
der Universität Stuttgart

1999

Die vorliegende Arbeit wurde am Institut für Textil- und Faserchemie der Universität Stuttgart in der Zeit von Mai 1996 bis April 1999 angefertigt.

Mein herzlicher Dank gilt:

- ❖ Herrn Prof. Dr. K. Brederick für die Überlassung des Themas und die Förderung und Unterstützung dieser Arbeit durch zahlreiche Anregungen und Diskussionen sowie für die ausgezeichneten Arbeitsmöglichkeiten.
- ❖ Herrn Prof. Dr. W. Oppermann für seine Tätigkeit als Mitberichter sowie für die ausgezeichneten Arbeitsmöglichkeiten am Institut für Textil- und Faserchemie.
- ❖ Meiner Familie für die große gesamtheitliche Unterstützung.
- ❖ Frau A. Schwarzkopf und Herrn H.-W. Stefani für die redaktionelle Tätigkeit.
- ❖ Herrn Dr. B. Miehlich für die Koordinierung der Molecular-Modelling-Berechnungen.
- ❖ Der Analytikabteilung von Herrn Dr. P. Fischer für die Messung der zahlreichen NMR-Spektren.
- ❖ Den Mitarbeiterinnen und Mitarbeitern von Herrn Dr. J. Opitz und Herrn Dr. P. Schneider für die Durchführung der Elementaranalysen und der Molmassenbestimmungen.
- ❖ Allen Kolleginnen und Kollegen am Institut für die sehr gute Zusammenarbeit und das freundschaftliche Verhältnis, namentlich M. Anders, H. Bartl, J. Beringer, J. Bernhardt, C. Brassat, T. Donauer, F. Dürsen, P. Fischer-Schlemm, M. Gruber, C. Heß, S. Müller, A. Otterbach, F. Reidl, J. Schmidtman, F. Schulz, H.-W. Stefani, F. Strauß und M. Strauß.

*In großer Liebe und Dankbarkeit
meiner Frau Heike und
meinen Eltern gewidmet*

*„Die Wissenschaft sucht nach einem
Perpetuum mobile. Sie hat es
gefunden: sie ist es selbst“.*

Victor Hugo, 1863

Zusammenfassung

Cellulosefasern stellen nach wie vor den dominierenden Anteil der Weltfaserproduktion. Reaktivfarbstoffe besitzen herausragende Bedeutung für die Färbung dieses Fasertyps. Einer der wesentlichen Hemmfaktoren für eine weitere Zunahme des Reaktivfarbstoffverbrauchs sind die oft unbefriedigenden Fixierausbeuten im Ausziehverfahren. In dieser Arbeit wurde nun untersucht, ob der Einbau von cyclischen Amidgruppen in Reaktivfarbstoffmolekülen zu verbesserten Färbereigenschaften und Fixierausbeuten führen kann. Hierbei wurden zahlreiche Monoazofarbstoffe auf H-Säure-Basis untersucht. Die Untersuchungen beschäftigten sich mit dem Aggregationsverhalten der Farbstoffe in wässriger Lösung der Kinetik des Gleichgewichtsaufzuges auf Baumwolle, der Ermittlung von Diffusionskoeffizienten und der Reaktionskinetik und des Fixierpotentials in Cellulosefolie. Als sehr wichtige Gebrauchseigenschaft wurde weiterhin die Trockenlichtechtheit der Farbstoffe untersucht. Abgerundet wurden diese Einzeluntersuchungen durch praxisgerechte Ausziehfärbungen auf Baumwolle. Zusammenfassend kann man feststellen, daß die Einführung von cyclischen Amidgruppen in Reaktivfarbstoffmolekülen auf H-Säure-Basis unter bestimmten strukturellen Voraussetzungen zu einer Verbesserung des färberischen Verhaltens und zu einer Erhöhung der Fixierausbeute der entsprechenden Farbstoffe führen kann.

Summary

Cellulose fibers are still dominating the world-wide fiber production. Reactive dyes are very important for the dyeing of this type of fiber. The consumption of reactive dyes stagnates on a moderate level because of unsatisfying degrees of setting when using in exhaustion dyeing. In this work it was investigated whether the installation of cyclic amides in the dyeing molecule can lead to better dyeing properties or higher degrees of setting of these dyes. Therefore a few monoazoreactive dyes on the basis of H-acid-chromophores were fitted with cyclic amides and examined. In summary it could be noticed, that the installation of cyclic amides into the dyeing-molecule could lead, governed by the structure, to a higher degree of affinity and a higher degree of setting.

Schlagworte: - Cyclische Amide
- Fixierausbeute
- Färberische Eigenschaften
- Substantivität
- Reaktivfarbstoffe

Headwords: - Cyclic amides
- Degree of setting
- Dyeing properties
- Substantivity
- Reactive dyes

Inhaltsverzeichnis

I. Einleitung und Problemstellung.....	1
II. Theoretischer Teil.....	8
1. Allgemeines über Reaktivfarbstoffe für Cellulosefasern.....	8
1.1 Entwicklungsgeschichte der Reaktivfarbstoffe.....	8
1.2 Chemische Konstitution der Reaktivfarbstoffe.....	9
1.3 Chromophore der Reaktivfarbstoffe.....	10
1.4 Reaktivgruppen der Reaktivfarbstoffe.....	13
1.5 Bi- und polyfunktionelle Reaktivfarbstoffe.....	17
1.6 Reaktivität von Reaktivfarbstoffen.....	20
2. Einflußgrößen auf das Färben mit Reaktivfarbstoffen.....	22
2.1 Löslichkeit und Aggregation von Farbstoffen.....	22
2.2 Substantivität von Farbstoffen.....	23
2.2.1 Allgemeines zur Substantivität.....	23
2.2.2 Einflußgrößen und Bestimmung der Substantivität.....	24
2.3 Diffusion von Farbstoffen.....	27
2.3.1 Allgemeines zur Diffusion.....	27
2.3.2 Das freie Volumenmodell.....	29
2.3.3 Das Porendiffusionsmodell.....	30
2.3.4 Bestimmung des Diffusionsverhaltens von Farbstoffen.....	32
2.4 Fixierung von Farbstoffen.....	34
2.4.1 Aufbau der Cellulose.....	34
2.4.2 Reaktion von Farbstoff und Cellulosefaser.....	36
2.4.3 Hydrolyse und Fixierung von Reaktivfarbstoffen in Konkurrenz.....	38
2.4.4 Die Fixierausbeute von Reaktivfarbstoffen.....	42
2.4.4.1 Indirekte Bestimmung der Fixierausbeute.....	44
2.4.4.2 Direkte Bestimmung der Fixierausbeute.....	44
2.4.5 Färbeverfahren in der Praxis.....	45
2.4.5.1 Ausziehverfahren.....	45
2.4.5.2 Klotzkaltverweil (KKV)-Verfahren.....	47

3. Heterocyclische Ringe als Bestandteile von Farbmitteln.....	49
3.1 Pigmente mit cyclischen Amiden.....	49
3.2 Direktfarbstoffe mit cyclischen Amiden.....	50
3.3 Eigenschaften und Strukturen von Pigmenten und Direktfarbstoffen mit cyclischen Amiden.....	53
4. Theorie und Synthese des Reaktivankermodells.....	58
4.1 Modell des optimierten Reaktivankers.....	58
4.2 Syntheseversuche zur Darstellung des Reaktivankermodells mit 2-(β -Hydroxyethylsulfonyl)-anilin als Ausgangssubstanz.....	62
4.2.1 Intramolekulare Cyclisierung durch Friedel-Crafts Alkylierungs-Reaktionen.....	63
4.3.1.1 Umsetzungen mit Chloracetylchlorid und Cyclisierungsversuche.....	67
4.3.1.2 Umsetzungen mit Chlorpropionylchlorid und Cyclisierungsversuche.....	70
4.3.1.3 Umsetzungen mit Acrylsäurechlorid und Cyclisierungsversuche.....	72
4.3.1.4 Umsetzungen mit Zimtsäurechlorid und Cyclisierungsversuche.....	74
4.3.2 Intramolekulare Cyclisierung durch Friedel-Crafts Acylierungs-Reaktionen.....	77
4.3.2.1 Umsetzungen von Malonsäuremonoethylesterchlorid, Oxalsäuremonomethylesterchlorid und Oxalylchlorid mit 2-(β -Hydroxyethylsulfonyl)-anilin.....	80
4.3.2.2 Versuche zu Cyclisierungsreaktionen der synthetisierten Oxalsäure- und Malonsäurederivate 11-14 und 16	82
4.4 Zusammenfassung der Versuchsergebnisse.....	86
5. Auswahl und Synthesen der unterschiedlichen Reaktivfarbstoffe.....	88
5.1 Farbstoffstrukturen, Reaktivgruppen und Substituenten in der Übersicht.....	88
5.2 Molecular-Modelling der Farbstoffe.....	93
5.3 Synthese der Monochlortriazin-Vinylsulfon-Reaktivfarbstoffe.....	99

5.3.1	Umsetzung von H-Säure mit Cyanurchlorid und cyclischen Amidn.....	99
5.3.2	Diazotierung und Azokupplung.....	101
5.3.2.1	Grundlagen der Diazotierung und Azokupplung.....	101
5.3.2.2	Durchführung von Diazotierung und Azokupplung.....	104
6.	Ergebnisse der Ausziehfärbungen auf Baumwollgewebe.....	105
6.1	Allgemeines zu Ausziehfärbungen.....	105
6.2	Ergebnisse der durchgeführten Ausziehfärbungen.....	106
6.2.1	Färbungen mit Farbstoffen der A -Serie.....	106
6.2.2	Färbungen mit Farbstoffen der B -Serie.....	108
6.2.3	Färbungen mit Farbstoffen der C -Serie.....	111
6.2.4	Färbungen mit Farbstoffen der D -Serie.....	114
6.3	Zusammenfassung und Interpretation der Färbeergebnisse.....	117
7.	Untersuchungen zur Aggregation und Diffusion der Reaktivfarbstoffe.....	119
7.1	Aggregation der Reaktivfarbstoffe.....	119
7.1.1	Definition der Aggregationsparameter ϕ_i und Φ_{tot}	119
7.1.2	Die Bestimmung der Aggregationsparameter der Farbstoffe in Serie A , B und C	121
7.2	Bestimmung der Diffusionskoeffizienten der Reaktivfarbstoffe.....	123
7.3	Zusammenfassung der Ergebnisse von Aggregation und Diffusion.....	126
8.	Reaktionskinetische Untersuchungen auf Baumwollgewebe und Cellulosefolie.....	127
8.1	Färbekinetik des Farbstoff-Neutralauszuges auf Baumwollgewebe.....	127
8.1.1	Bestimmung der Geschwindigkeit des Neutralauszugs.....	127
8.2	Reaktionskinetische Untersuchungen auf Cellulosefolie.....	130
8.2.1	Die Cellulosefolienwickel-Methode.....	130
8.2.2	Allgemeines zum Auswerteverfahren.....	131
8.2.3	Ergebnisse der Folienwickel-Färbungen.....	133
8.2.3.1	Ergebnisse für die A -Farbstoffe.....	133
8.2.3.2	Ergebnisse für die B -Farbstoffe.....	137
8.2.3.3	Ergebnisse für die C -Farbstoffe.....	141
8.3	Zusammenfassung der reaktionskinetischen Untersuchungen.....	144

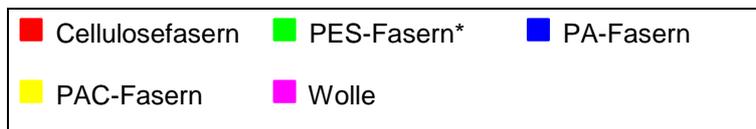
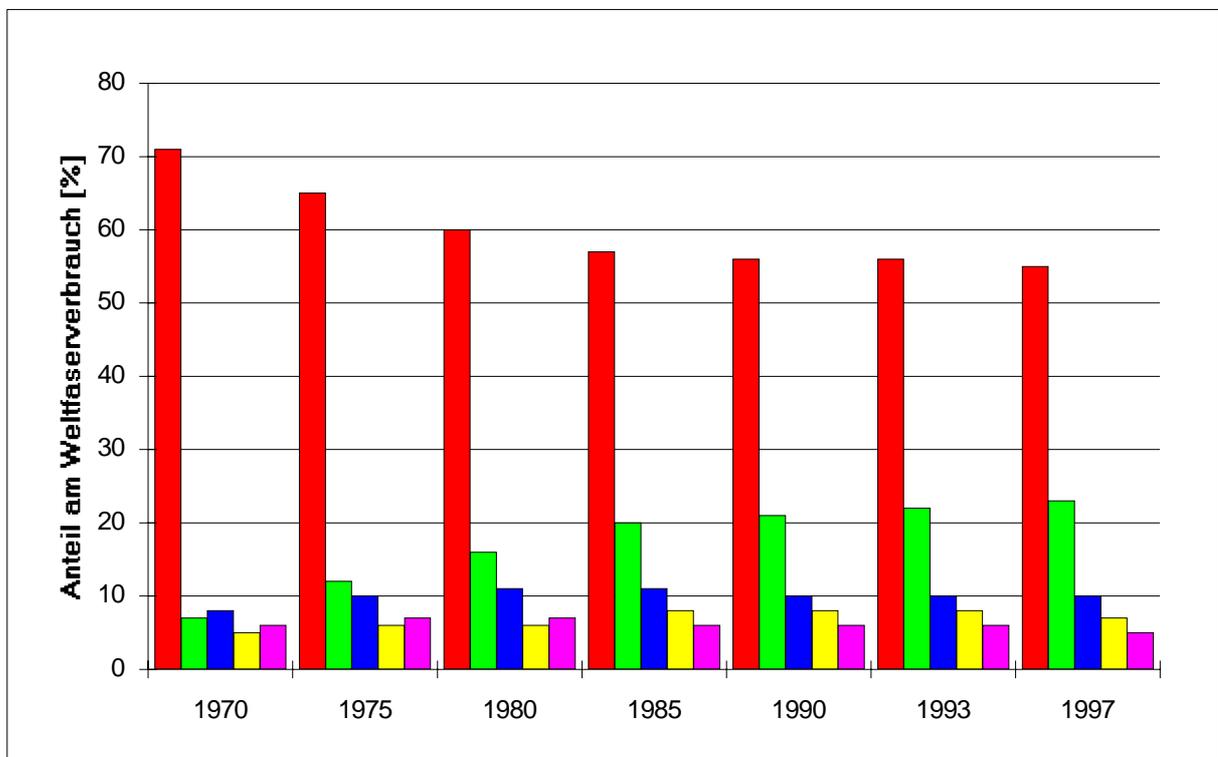
9. Untersuchungen zur Trockenlichtechtheit der Reaktivfarbstoffe	145
9.1 Kenntnisstand über den Abbau von Azofarbstoffen durch Licht.....	145
9.1.1 Photochemische Abbaumechanismen	145
9.1.2 Einflußfaktoren auf die Lichtehttheit von Cellulosefärbungen.....	148
9.2 Praxisübliche Bewertung der Trockenlichtechtheit nach Deutscher Industrie Norm (DIN) 54004.....	149
9.3 Lichtehttheitsbestimmung der Reaktivfarbstoffe der Serien A, B, C, D	150
9.4 Zusammenfassung und Interpretation der Ergebnisse.....	151
III. Zusammenfassung	152
IV. Experimenteller Teil	158
1. Synthesen zur Darstellung des Reaktivankernmodells	158
1.01 Synthese von 2-(β -Benzoyloxyethylsulfonyl)-anilin 3	158
1.02 Synthese von 2'-(2-Benzoyloxyethylsulfonyl)-2-chloressigsäureanilid 4 Variante 1.....	159
1.03 Synthese von 2'-(2-Benzoyloxyethylsulfonyl)-2-chloressigsäureanilid 4 Variante 2.....	160
1.04 Synthese von 2'-(2-Hydroxyethylsulfonyl)-2-chloressigsäureanilid 5	160
1.05 Synthese von 2'-(2-Hydroxyethylsulfonyl)-3-chlorpropionsäureanilid 6	161
1.06 Synthese von 2'-(Benzoyloxyethylsulfonyl)-3-chlorpropionsäureanilid 7 ..	162
1.07 Synthese von 2'-(2-Hydroxyethylsulfonyl)-acrylanilid 8	163
1.08 Synthese von 2'-(2-Hydroxyethylsulfonyl)-zimtsäureanilid 9	164
1.09 Synthese von 2'-(2-Benzoyloxyethylsulfonyl)-zimtsäureanilid 10	165
1.10 Synthese von 2'-(2-Hydroxyethylsulfonyl)-3- anilidomalonsäureethylester 11	166
1.11 Synthese von 2'-(2-Benzoyloxyethylsulfonyl)-3- anilidomalonsäureethylester 12	166
1.12 Synthese von 2'-(2-Hydroxyethylsulfonyl)-2- anilidooxalsäuremethylester 13	167
1.13 Synthese von 2'-(2-Benzoyloxyethylsulfonyl)-2- anilidooxalsäuremethylester 14	168

1.14	Synthese von 2'-(2-Benzoyloxyethylsulfonyl)-2-anilidooxalsäurechlorid 16	169
1.15	Allgemeine Arbeitsvorschrift 1 (AAV 1).....	170
1.16	Allgemeine Arbeitsvorschrift 2 (AAV 2).....	170
1.17	Allgemeine Arbeitsvorschrift 3 (AAV 3).....	171
2.	Farbstoffsynthesen	171
2.1	Kondensation von H-Säure und Cyanurchlorid.....	171
2.2	Allgemeine Arbeitsvorschrift 4 (AAV 4) zur Zweitsubstitution am Triazinring.....	172
2.3	Diazotierung von <i>Para</i> -Basenester.....	172
2.4	Allgemeine Arbeitsvorschrift 5 (AAV 5) zur Azokupplung.....	172
2.5	Reinigung der Farbstoffe durch Mitteldruckchromatographie.....	173
3.	Analytik der Reaktionsprodukte	174
3.1	Elementaranalysen und Gesamtausbeuten.....	174
3.2	Dünnschichtchromatographie.....	175
3.3	HPLC-Messungen.....	175
3.4	UV/VIS-Spektroskopie.....	176
4.	Bestimmung der Ausgangskonzentration an intaktem Farbstoff durch HPLC-Messungen	177
5.	Die Färbeverfahren in der Übersicht	180
5.1	Temperaturstufenmethode.....	180
5.1.1	Ausziehverfahren 1 für die A -Farbstoffe.....	180
5.1.2	Ausziehverfahren 3 für die D -Farbstoffe.....	181
5.2	Isothermes Färbeverfahren.....	182
5.2.1	Ausziehverfahren 2 für die B - und C -Farbstoffe.....	182
6.	Durchführung des Folienwickelexperimentes	182
7.	Bestimmung der Diffusionskoeffizienten der Farbstoffe in Cellulosefolie (Sekido-Test)	183
V.	Literaturverzeichnis	185

I. Einleitung und Problemstellung

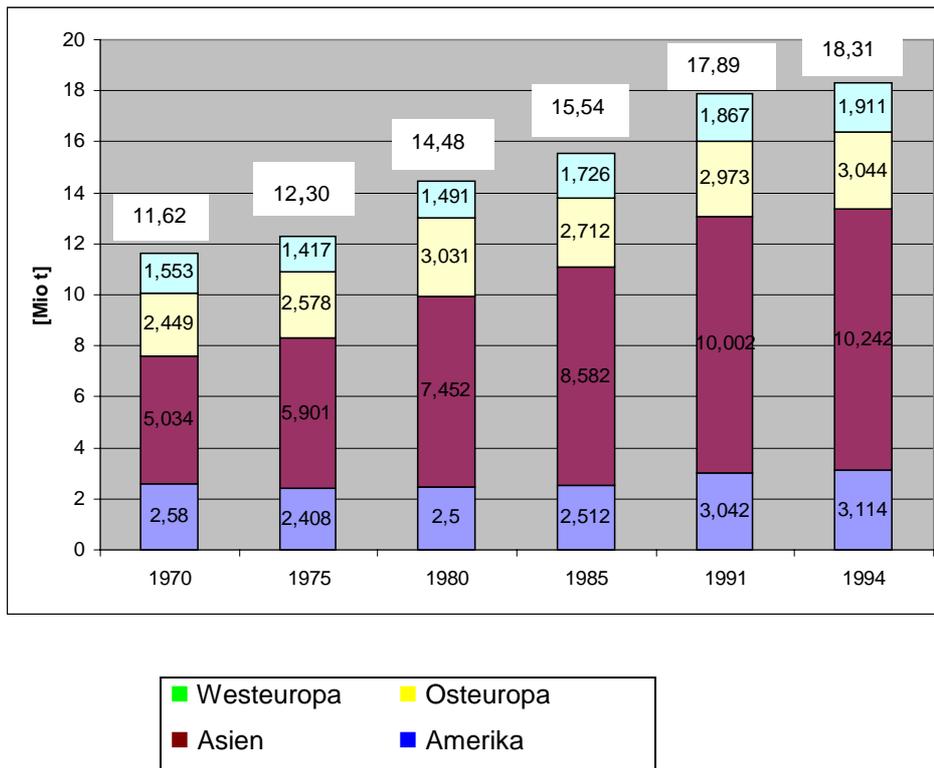
Cellulosefasern haben an der Weltjahresproduktion der Textilfasern einen Anteil von über 50%¹. Im Jahre 1997 entfielen davon 47% auf die Baumwolle und 9% auf Cellulose regeneratfasern. Der Rückgang des Marktanteils in den vergangenen 2 Jahrzehnten ist auf die stark wachsende Nachfrage nach Synthefasern zurückzuführen.

Abb.: 1 Anteil der verschiedenen Fasern am Weltfaserverbrauch



*:ohne hochfeste Filamente

Absolut betrachtet jedoch ist der Baumwollverbrauch in den letzten 10 Jahren parallel zur Bevölkerungsentwicklung stetig gewachsen². Die jährlichen Zuwachsraten betrugen im Zeitraum von 1980-1997 2.6 Prozent.

Abb.: 2 Weltverbrauch von Baumwolle nach wichtigen Regionen

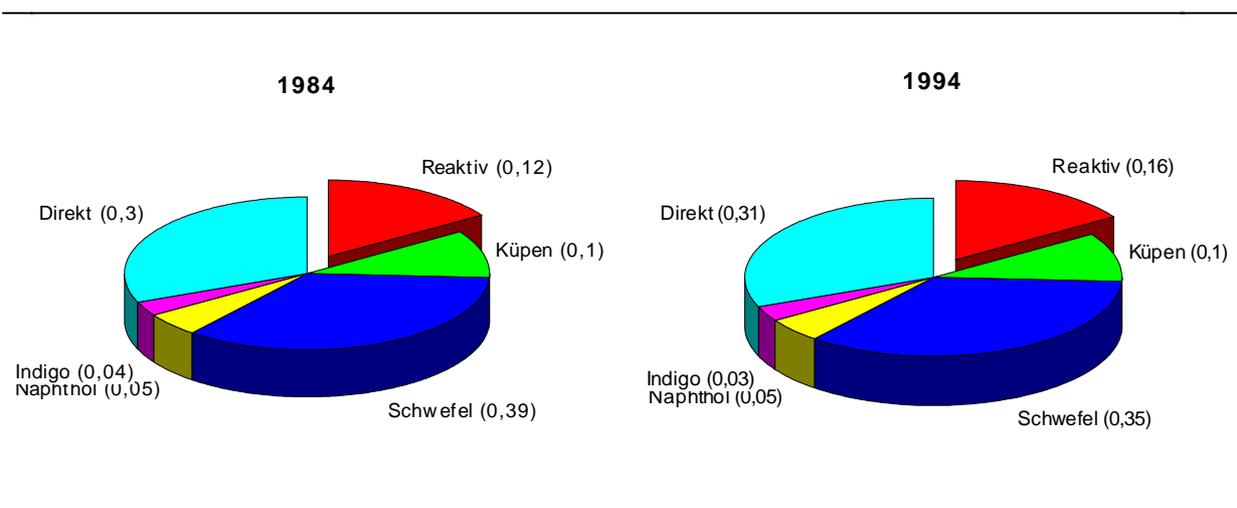
Das Färben von Cellulosefasern ist aus diesem Grunde ein sehr wichtiger Prozeß der Textilveredelung. Geeignete Applikationsklassen für das Färben von Cellulosefasern sind Direktfarbstoffe, Küpenfarbstoffe, Schwefelfarbstoffe, Entwicklungsfarbstoffe und Reaktivfarbstoffe. Mit knapp 4% pro Jahr besitzen die Reaktivfarbstoffe die höchste Zuwachsrates aller Farbstoffklassen für cellulosische Fasern^{3,4,5} (Tab. 1).

Tab.: 1 Die Entwicklung des Textilfarbstoffverbrauchs nach Hähnke³

Farbstoffe	Verbrauch (1000 t/a)				Veränderung pro Jahr
	1983	1986	1989	1992	
1. Weltverbrauch	477	496	528	560	+ 1.8%
Reaktivfarbstoffe	45	50	56	63	+ 3.9%
Sonstige f. Cellulose	232	233	242	252	+ 0.9%
2. Westeuropa	76	77	79	81	+ 0.7%
Reaktivfarbstoffe	9.5	10.5	11.5	12.3	+ 3.5%
Sonstige f. Cellulose	30	30	30	30	± 0 %

16% Marktanteil für Reaktivfarbstoffe weltweit scheinen nun nicht allzuviel zu sein. Betrachtet man allerdings die hochindustrialisierten Länder, so sind es 29% in den USA und 37% in Westeuropa⁶. Japan lag 1988 mit 44% Marktanteil der Reaktivfarbstoffe an der Spitze und steigerte diesen Anteil nochmals, so daß 1990 bereits 53% aller Cellulosefarbstoffe in Japan Reaktivfarbstoffe waren⁷.

Abb.: 3 Prozentuale Anteile der verschiedenen Farbstoffklassen 1984 und 1994 (Gesamt = 1)



Gründe für die wachsende Attraktivität der Reaktivfarbstoffe sind einerseits die Verfügbarkeit eines breiten Spektrums brillanter Farbtöne⁸. Die Absorptionsbanden der im Vergleich zu Direktfarbstoffen kleineren Reaktivfarbstoff-Moleküle sind deutlich schmaler, so daß der resultierende Farbton brillanter erscheint. Darüber hinaus umfaßt die Farbpalette auch gedeckte Töne wie Marineblau, Braun und Schwarz und wird in ihrem Umfang wohl von keiner anderen Farbstoffklasse erreicht. Andererseits werden hohe Naßechtheiten erzielt, da das Farbstoffmolekül kovalent an die Faser gebunden wird. Da es sich bei der Klasse der Reaktivfarbstoffe zu 80% um Azofarbstoffe⁹ handelt, ist die Produktionstechnik in der Regel relativ einfach. Reaktivfarbstoffe zeichnen sich darüber hinaus durch gutes Egalisiervermögen, einer einwandfreien Durchfärbung, einem guten Deckvermögen sowie guter Löslichkeit und Reproduzierbarkeit der Färbungen aus⁸.

Den zahlreichen Vorteilen stehen jedoch auch einige nicht unerhebliche Nachteile entgegen:

- ◆ Die Bleichechtheiten mancher Reaktivfarbstoffe sind oftmals nicht ausreichend. Besonders kritisch sind die Einflüsse von Oxidationsmitteln, Chlor im Gebrauchswasser und Peroxid aus Waschmitteln. Außerdem sind Naßlichtechtheiten in Kombination mit Schweiß häufig problematisch.
- ◆ Den größten Nachteil aus färberischer Sicht stellen neben dem hohen Elektrolytbedarf von 50 bis 80 g/ltr, der recht erhebliche Kosten verursacht^{10,11,12} und das Abwasser belastet, die oft ungenügenden Fixierausbeuten dar.

Der Farbstoffanteil, der nicht mit der Faser reagiert, muß ausgewaschen werden, so daß das Farbstoffhydrolysat in verdünnter Form in das Waschwasser gelangt und damit die Abwasseraufbereitung belastet. Laut **Abeta** et al.¹³ übersteigen die Energiekosten für einen Waschgang zum Auswaschen von nicht fixierten Farbstoffen die Kosten für den Färbeprozess um das Fünffache.

Tab.: 2 Vor- und Nachteile von Reaktivfarbstoffen

Vorteile	Nachteile
1) Brillanz der Farbtöne	1) Schlechte Chlor- und Schweißlichtechtheiten
2) Sehr breite Farbpalette	2) Verwendung großer Salzmengen
3) Gute Naßechtheiten	3) Hoher Preis
4) Einfach Produktionstechniken	4) Ungenügende Fixiergrade
5) Einfache Applikationstechniken	

Ein Ansatz zur Erhöhung der Fixierausbeute ist das Prinzip der Einführung von zwei oder mehreren Reaktivgruppen gleichen oder verschiedenen Typs in das Farbstoffmolekül¹⁴. Die Idee dabei ist, durch mehrere Reaktivanker die Reaktionswahrscheinlichkeit und damit die Fixierausbeute zu erhöhen. Bei geeigneter Ergänzung von Reaktivgruppen und Chromophor ist das Bireaktivsystem bzgl. der Fixierausbeute in der Tat dem Einfachankersystem überlegen. Die Kombination von zwei Reaktivgruppen ähnlicher Reaktivität, z.B. zwei Vinylsulfongruppen (VS/VS) oder eine Monofluortriazin- mit einer Vinylsulfongruppe (MFT/VS), hat sich hierbei als vorteilhaft erwiesen.

Als innovative Neuerungen besonders hervorzuheben sind hierbei die Sumifix-Supra¹⁵ Farbstoffe (MCT/VS) und die Cibacron-C-Farbstoffe (MFT/VS)⁶. Heutzutage sind die Mehrfachankersysteme aus den Sortimenten aller bedeutenden Farbstoffhersteller nicht mehr wegzudenken.

Die Einflüsse verschiedener Farbstoff-Parameter wie z.B. Diffusionsvermögen, Affinität zur Faser, Aggregation, Molekülgeometrie und Selektivität der Reaktion mit der Faser sind jedoch insgesamt zu groß, als daß durch die zusätzliche Einführung von Reaktivankern allein eine Erhöhung der Fixierausbeute in allen Fällen erzielt werden könnte. So werden deshalb auch weiterhin unterschiedliche Ankersysteme sehr intensiv erforscht, um weitere Verbesserungen bei den Fixierausbeuten zu erzielen. Zum Themenkomplex der Reaktivfarbstoffe wurden an unserem Institut bislang mehrere Dissertationen angefertigt:

Schumacher¹⁶ untersuchte das färberische Verhalten von Mono- und Bireaktivfarbstoffen unter besonderer Berücksichtigung verschiedener Echtheitsparameter. **Reidl**¹⁷ befaßte sich mit der Korrelation von Struktur und Färbeverhalten von Azo- Bi- und Trireaktivfarbstoffen. **Sommer**¹⁸ betrachtete Azo-Bireaktivfarbstoffe bezüglich Reaktionskinetik und färberischem Verhalten. **Hartl**¹⁹ beschäftigte sich mit der Synthese und den färberischen Eigenschaften von Reaktivfarbstoffen mit Doppelankersystemen. **Feile**²⁰ wiederum erzielte wichtige Erkenntnisse über Farbstoffstruktur-Einflüsse auf das färberische Verhalten von mono- und bifunktionellen Vinylsulfon- bzw. Vinylsulfon-Monochlortriazinfarbstoffen.

Die Modifizierung der Cellulosefaser stellt dahingegen eine prinzipiell andere Möglichkeit zur Verbesserung der Fixierausbeuten dar. So wurden Aminogruppen unter anderem durch **Braun**²², **Lewis**²³ und **Bartl**¹²¹ in das Cellulosegerüst der Baumwolle eingebaut und damit deren Anfärbbarkeit erhöht. Den verbesserten Fixierausbeuten und geringeren Elektrolytmengen stehen hierbei natürlich die zusätzlichen Kosten der Aminierung entgegen.

Einen Erfolg auf dem Gebiet der Chromophorentwicklung für Reaktivfarbstoffe stellen die brillanten blauen Reaktivfarbstoffe auf Basis des Triphendioxazinchromophors dar, der bezüglich seiner Farbstärke ($\epsilon \approx 80000$) den farbtönenähnlichen Reaktivfarbstoffen auf Anthrachinonbasis ($\epsilon \approx 15000$) bei weitem überlegen ist. Nachteilig hierbei

sind jedoch die geringen Chlorechtheiten und das stark ausgeprägte Aggregationsverhalten²¹ mit den damit verbundenen Auswaschproblemen²⁴.

Durch intensive Untersuchungen des Einflusses von Farbstoff-Standardisierungen auf das Färbeverhalten wurden auf dem Gebiet der Verfahrens- und Prozeßtechnik beträchtliche Verbesserungen erzielt. Automet Verfahren^{4,14,25,26} oder ®Then-Airflow in Verbindung mit einer optimalen Nachbehandlungsmethode als Ergebnis verfahrenstechnischer Optimierungs- und Rationalisierungsbemühungen gewährleisten eine optimale Steuerung der Prozeßtechnologie.

Festzuhalten bleibt die Tatsache, daß für das Erreichen gezielter Verbesserungen von färberischen Eigenschaften im allgemeinen, und der Fähigkeit des Farbstoffes zu fixieren im speziellen, eine möglichst genaue Kenntnis über alle ablaufenden Teilprozesse einer Färbung wie Sorption, Diffusion und Fixierung unabdingbar ist.

Eine vielversprechende Möglichkeit zur Substantivitätserhöhung von Farbstoffen ist der Einbau von Benzimidazol-Gruppen in das Farbstoffmolekül. **Szadowski** und **Niewiadomski**²⁷ konnten durch den Einbau von Benzimidazolonen, z.B. in Direktfarbstoffen als Diazokomponente, eine Substantivitätsverbesserung erzielen. Hierbei war jedoch entscheidend, daß die Benzimidazolreste in direkter Konjugation zu dem Chromophor stehen. Eine isolierte Anordnung der Benzimidazolone, z.B. über eine Carbonylbrücke, führte zu keiner Verbesserung des Auszugverhaltens des Farbstoffes aus dem Färbebad²⁸. Es gilt mittlerweile als bestätigt, daß die Farbstoffe mit cyclischen Amidkomponenten nicht als Monomere, sondern als höher assoziierte Aggregate in Lösung vorliegen²⁹. Da die Länge der intramolekularen H-Brücken der Amidkomponenten mit 2.75 Å ziemlich genau der H-Brückenlänge O2-O6' (2.69 Å) und O3-O' (2.73 Å) der Anhydroglucoseeinheiten entspricht, dürfte in einer starken H-Brücken-Wechselwirkung von Cellulose und Amidkomponente die Ursache für die erhöhte Affinität des amidhaltigen Farbstoffes zur Cellulosekette liegen³⁰.

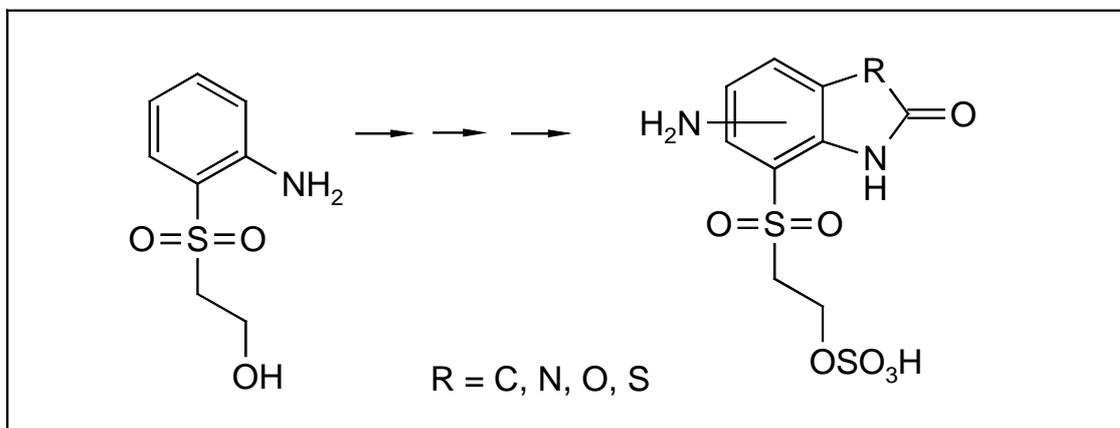
Genau dies war nun der Ausgangspunkt für die vorliegende Arbeit. Es sollte untersucht werden, ob der Einbau von cyclischen Amiden als Diazokomponente oder ihre Kondensation an den Triazinanker ebenso wie bei den Direktfarbstoffen zu einer Substantivitätserhöhung der Reaktivfarbstoffe führt und gleichzeitig damit auch die Fixierausbeute erhöht werden kann. Ausgehend von H-Säure als Kupplungskomponente wurden teils Reaktivfarbstoffe mit cyclischen Amiden synthetisiert, teils wurden sie zur Verfügung gestellt. Alle amidhaltigen Farbstoffe wurden nun mit ihren

nichtamidhaltigen Derivaten verglichen, um die Unterschiede in ihrem färberischen Verhalten zu ermitteln.

Das Untersuchungsprogramm gliederte sich in folgende Teile:

- ◆ Molecular-Modelling-Berechnungen zum besseren Verständnis der räumlichen Struktur der Farbstoffe.
- ◆ Bestimmung der färberischen Daten der Ausziehfärbungen auf Baumwollgewebe als Grundlage aller Betrachtungen.
- ◆ Zur Ermittlung der Reaktionskinetik in der Faser wurde das Cellulosefolienwickelverfahren angewandt. Mittels mathematischer Verfahren ließen sich die Geschwindigkeits-Konstanten der Fixier- und Hydrolyse-reaktion und damit auch die Selektivität der Faser-Farbstoff-Reaktion bestimmen.
- ◆ Diese Untersuchungen wurden ergänzt durch die Bestimmung der Aggregationsparameter, die Charakterisierung des Diffusionsverhalten mittels des Sekido-Tests sowie der Trockenlichtechtheitsprüfung.
- ◆ Darüber hinaus wurde versucht, einen neuen Reaktivanker auf der Basis von Sulfatoethylsulfon (SES) kombiniert mit einem cyclischen Amid zu synthetisieren. Hierbei wurde als Edukt u.a. die *Ortho*-Base, das 2-(β -Hydroxyethylsulfonyl)-anilin verwendet. Durch intramolekulare Ringschlußreaktion wurde versucht, eine cyclische Amidstruktur des Reaktivankers zu realisieren (Abb. 4). Durch anschließende Nitrierung, Reduktion und Sulfatierung könnte der Reaktivanker anschließend als Diazokomponente oder als Triazinsubstituent Verwendung zur Synthese neuartiger Reaktivfarbstoffe finden.

Abb.: 4 Synthesestrategie zur Darstellung des Reaktivankermodells



II. Theoretischer Teil

1. Allgemeines über Reaktivfarbstoffe für Cellulosefasern

1.1 Entwicklungsgeschichte der Reaktivfarbstoffe

Im Jahre 1885 stellten **Bevan** und **Cross**³¹ aus Cellulose und Benzylchlorid Cellulosebenzylether her. Die Benzylgruppen wurden dann anschließend mit Salpetersäure nitriert, die Nitrogruppen reduziert und zum Diazoniumsalz umgesetzt. Nachfolgende Kupplung mit verschiedenen Aminen und Phenolen ergaben dann gelbe und rote Färbungen der Faser, die sich wie allgemein bei Reaktivfärbungen üblich durch gute Waschechtheiten auszeichneten³². Zu Beginn des 20. Jahrhunderts versuchten **Schröter** und einige Jahre später **Briggs** die Cellulose mit sulfochlorierten Azofarbstoffen umzusetzen. **Günther**³³ war jedoch der erste Forscher, der vom bis dato nichtwässrigen Medium in das wässrige Medium wechselte und sich im Jahre 1925 seine Färbeversuche in wässrigem Medium auch patentieren ließ. Ende der zwanziger Jahre brachte die CIBA AG „Direktfarbstoffe“ mit Monochlortriazingruppen auf den Markt. Die hohen Naßechtheiten der Färbungen wurden zu dieser Zeit aber noch nicht in Zusammenhang gebracht mit einer möglichen Farbstoff-Faser-Reaktion. Erst gegen Ende der dreißiger Jahre entdeckte man bei Hoechst³⁴, daß Farbstoffe mit reaktiven Gruppen kovalent an Wolle gebunden werden können, so daß man sich nun die überdurchschnittlichen Waschechtheiten der Färbungen gut erklären konnte. **Heyna** und **Schumacher**³⁵ waren die Pioniere auf dem Gebiet der Vinylsulfongruppenforschung. Sie patentierten 1949 ein Verfahren zur Fixierung organischer Farbstoffmaterialien aller Art. Diese Arbeiten führten dann im Jahre 1952 zur Einführung des Remalan-Sortiments, einer Reaktivfarbstoff-Gruppe, die vornehmlich beim Färben von Wolle ihren Einsatz hat. 1956 folgte die Markteinführung von Procion MX-Farbstoffen der Firma ICI. 1957 folgte durch die CIBA AG die Markteinführung der Cibacronfarbstoffe (MCT-Farbstoffe), wenige Monate später erschien Hoechst mit dem Sortiment der Remazol-Farbstoffe (SES-Farbstoffe) auf dem Sektor der neuen Reaktivfarbstoffe. Die Kommerzialisierung der Mehrfachankersysteme begann jedoch erst sehr viel später, als man seitens der Farbstoffhersteller versuchte, gestiegenen Echtheitsansprüchen auf Verbraucherseite Rechnung zu tragen.

Als Beispiel für die Markteinführung eines Bireaktivfarbstoffsortiments sei hier die Einführung der Sumifix-Supra (VS/MCT)-Farbstoffe der Sumitomo Co. im Jahre 1979 genannt¹³². Von den über 300 alkalifizierenden und zahlreichen sauer fixierenden Reaktivgruppen, die bis 1990 in der Literatur erwähnt sind, hielten bis 1994 nur 44 Einzug in Handelssortimente. Die zahlenmäßig größte Gruppe bilden mit 42% die Vinylsulfon-Farbstoffe.

1.2 Chemische Konstitution der Reaktivfarbstoffe

Reaktivfarbstoffe bestehen in der Regel aus einem Chromophor, der für die Farbgebung des Moleküls hauptverantwortlich ist und aus einer oder auch mehreren Reaktivgruppen, mit denen der Farbstoff kovalente Bindungen zur Faser eingehen kann. Die Reaktivgruppe kann entweder direkt oder aber über ein Brückenglied mit dem Chromophor verbunden sein (Abb. 5).

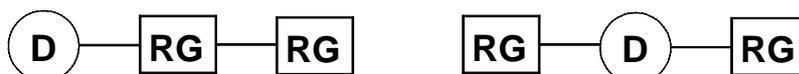
Abb.: 5 Aufbau eines Reaktivfarbstoffes



S: wasserlöslich machende Gruppe; RG: Reaktivgruppe;
D: Chromophor; B: Brückenglied; X: Nucleofug

Sind zwei oder mehrere Reaktivanker im Farbstoffmolekül vertreten, können diese isoliert voneinander auf verschiedenen Seiten des Chromophors oder konjugiert auf der selben Seite des Chromophors stehen (Abb. 6).

Abb.: 6 Konjugierte und isolierte Anordnung der Reaktivgruppen bei Doppelanker-Reaktivfarbstoffen



RG: Reaktivgruppe; D: Farbstoffchromophor

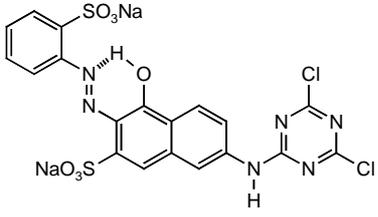
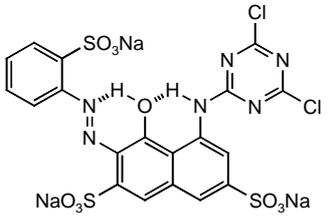
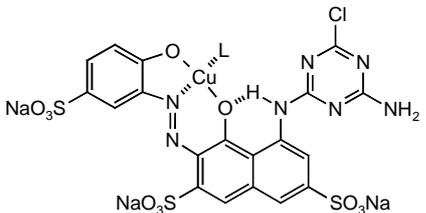
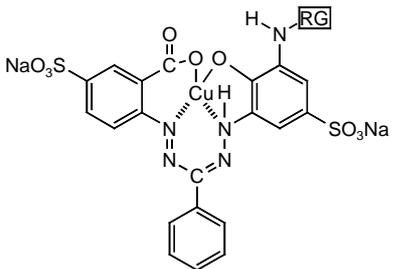
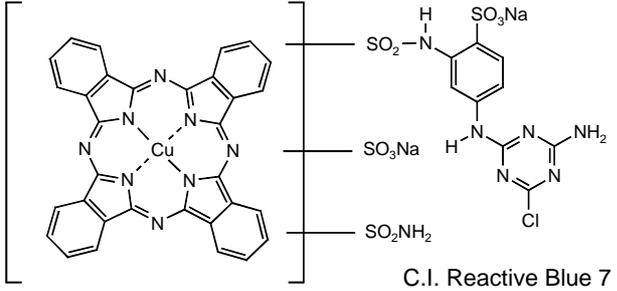
1.3 Chromophore der Reaktivfarbstoffe

Im Prinzip können alle gängigen Chromophore für die Synthesen von Reaktivfarbstoffen verwendet werden. Nach **Zollinger**⁹ sind ungefähr 80% aller Reaktivfarbstoffe Azofarbstoffe. Die größte Nuancenvariabilität wird von den Azoverbindungen in den Tönen von grünlich-gelb bis schwarz erreicht. Speziell für gelbe, orange und rote Farbtöne werden metallfreie Monoazofarbstoffe eingesetzt, welche Aryl-pyrazol-5-on (gelb) sowie γ - oder I-Säure (orange) oder H-Säure (rot) als Kupplungskomponenten enthalten. Kupferhaltige Pyrazolon-Farbstoffe decken in weiten Bereichen braune Nuancen ab. Die Bereiche Violett, Rubin und Marine hingegen können durch Kupferkomplexe von Mono- und Disazofarbstoffen erhalten werden. Brillante Blau- und Grüntöne mit hoher Lichtechtheit, einst die Domäne der Anthrachinone auf Basis der Bromaminsäure, werden heute zunehmend durch den farbstärkeren Triphendioxazin-Chromophor erzielt, während Sulfonsäuren von Kupfer- und Nickelphthalocyaninen zur Erzielung von Türkistönen Verwendung finden. Im Schwarzbereich ist schließlich Reactive Black 5, ein Bisazofarbstoff auf H-Säure Basis, der mit Abstand wichtigste Vertreter. Eine sehr detaillierte Abhandlung über Chromophorsysteme findet sich bei **Schüdenhütte**³⁷.

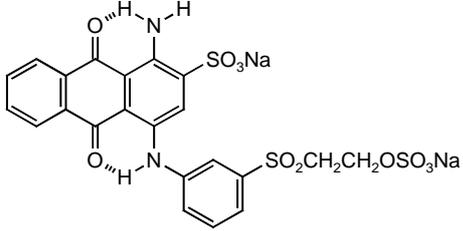
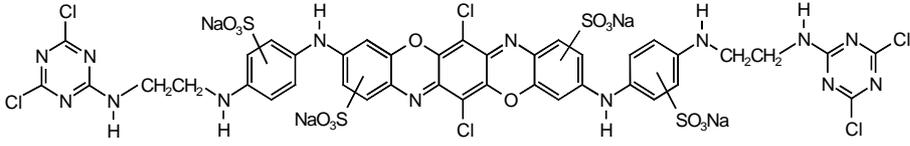
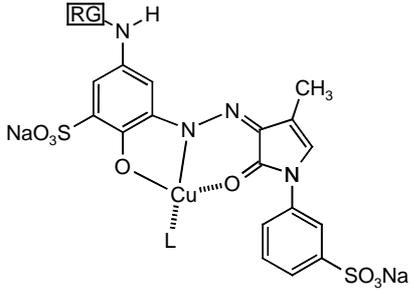
Tab.: 3 Übersicht über verschiedenfarbige Farbstoffklassen und ihre Chromophore³⁷ bei Reaktivfarbstoffen

Farbstoff	Chromophor	Farbe
<p>C.I. Reactive Yellow 17</p>	Azo mit Arylpyrazol-5-on als Kupplungskomponente (KK)	Gelb

Fortsetzung Tab.: 3

Farbstoff	Chromophor	Farbe
 <p>C.I. Reactive Orange 1</p>	<p>Azo mit I-Säure als KK</p>	<p>Orange</p>
 <p>C.I. Reactive Red 1</p>	<p>Azo mit H-Säure als KK</p>	<p>Rot</p>
 <p>C.I. Reactive Violet 2</p>	<p>Azo-Kupferkomplex mit H-Säure als KK</p>	<p>Violett</p>
	<p>Kupferkomplex- Formazan</p>	<p>Marineblau</p>
 <p>C.I. Reactive Blue 7</p>	<p>Phthalocyanin</p>	<p>Türkis</p>

Fortsetzung Tab.: 3

Farbstoff	Chromophor	Farbe
 <p>C.I. Reactive Blue 19</p>	Anthrachinon	Brillantblau
	Triphendioxazin	Brillantblau
 <p>C.I. Reactive Black 5</p>	Disazo mit H-Säure als KK	Schwarz
	Azo-Kupfer- komplex mit 1- Aryl-Pyrazol-5-on als KK	Braun

Nachdem die Optimierung der Färbeverfahren weitgehend abgeschlossen ist, wird nun verstärkt der Entwicklung neuer Chromophore Beachtung geschenkt. Die Anthrachinone gelten zwar wegen ihrer Brillanz als Aristokraten unter den Chromophoren, sie besitzen jedoch nur eine geringe molare Extinktion. Daher zeichnet sich im Blaubereich, wie bereits erwähnt, der Ersatz durch Triphendioxazine ab, deren Extinktionskoeffizienten erheblich größer sind. Auch neue, sehr farbstarke Rotmarken

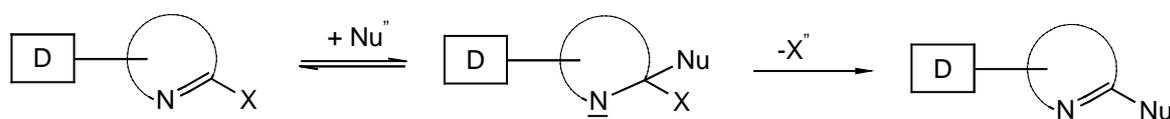
auf Triphendioxazin-Basis sind in der Entwicklung. Zur Erzielung bestimmter Farbnuancen werden oft auch neue Chromophore entwickelt, wie z.B. Olive-Töne auf Basis eines Kupferkomplex-1,2-Bisazofarbstoffes³⁸.

1.4 Reaktivgruppen der Reaktivfarbstoffe

Seit **Rattee** und **Stephen**³⁹ Mitte der fünfziger Jahre mit den Dichlortriazinfarbstoffen die ersten Reaktivfarbstoffe entwickelten, die später von der ICI als Procion-M-Farbstoffe vermarktet wurden, hat es umfangreiche Forschungsarbeiten über Reaktivfarbstoffe gegeben. Übersichtsartikel finden sich z.B. bei **Siegel**⁴⁰, **Zollinger**⁹ und **Beech**⁴¹. Die wichtigsten Reaktivgruppen für die Färbung von Cellulosefasern lassen sich nach ihrer unterschiedlichen Reaktionsweise in zwei Gruppen einteilen:

Elektronenarme stickstoffhaltige Heterocyclen, die nach einem bimolekularen nucleophilen Substitutionsmechanismus (S_N2 -Reaktion) unter Abspaltung eines Nucleofugs reagieren (Abb. 7). Geschwindigkeitsbestimmend ist die Bildung der durch Anlagerung des Nucleophils gebildeten Zwischenstufe⁴², die um so schneller erfolgt, je elektronegativer die Abgangsgruppe X und je nucleophiler das angreifende Agens ist.

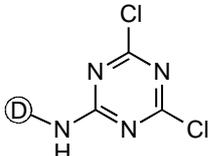
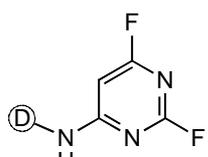
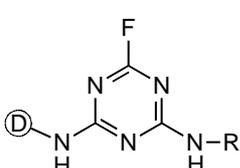
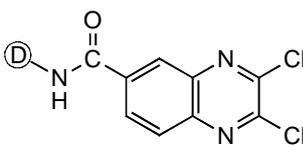
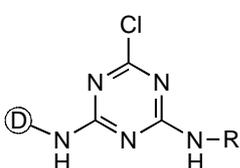
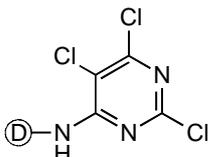
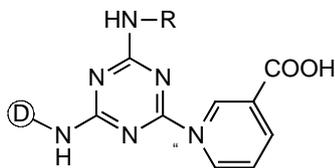
Abb.: 7 Reaktionsmechanismus der Reaktion an heterocyclischen Reaktivkern



D: Farbstoffrest; X: Cl, F; Nu: Nucleophil

Die folgende Tabelle gibt wichtige Reaktivgruppen dieses Typs einschließlich Handelsnamen der resultierenden Farbstoffe und deren Färbetemperatur wieder.

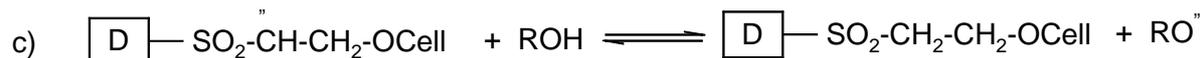
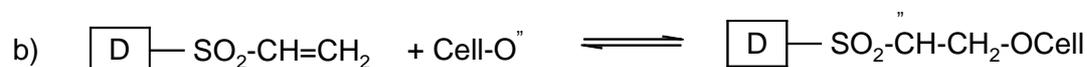
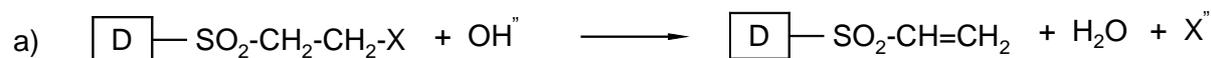
Tab.: 4 Übersicht über verschiedene Reaktivgruppen⁸

Reaktivgruppe	Struktur	Färbetemperatur	Handelsnamen
Dichlortriazin (DCT)		30-60°C	Procion MX
Difluorpyrimidin (DFP)		40-60°C	Drimaren R und K Levafix E-A und P-A
Monofluortriazin (MFT)		40-60°C	Cibacron F
Dichlorchinoxalin (DCC)		50-80°C	Levafix E
Monochlortriazin (MCT)		70-80°C	Cibacron, Procion H
Trichlorpyrimidin (TCP)		85-95°C	Drimaren X und Z
Mononicotinsäuretriazin (MNT)		80-120°C	Kayacelon React

Ⓧ = Chromophor

Michael-Akzeptoren, die nach einem nucleophilen Additionsmechanismus reagieren. Wichtigster Vertreter dieser Klasse sind die Vinylsulfone. Bei Vinylsulfonfarb-

stoffen reagiert das durch rasche Eliminierung einer Sulfatgruppe entstehende Vinylsulfon mit den Cellulosatanionen unter Ausbildung einer Etherbindung.



Die Sulfonylgruppe übt dabei eine stark elektronenziehende Wirkung auf die Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindung aus, die so die für die Weiterreaktion mit den Hydroxid- bzw. Cellulosatanionen nötige Polarisierung erfährt. Die bei der Reaktion mit der Faser gebildete Etherbindung ist säurestabil, aber empfindlich gegenüber alkalischen Bedingungen. Im Gegensatz dazu sind die esterartigen Verknüpfungen der heterocyclischen Anker mit der Faser säurelabil und alkalistabiler als die Etherbindungen der Vinylsulfon-Farbstoffe.

Die Vinylsulfonfarbstoffe kommen in der Regel als Schwefelsäureester in den Handel, die sich vor allem durch eine deutlich bessere Löslichkeit und Hydrolysebeständigkeit auszeichnen. Wichtiger Vertreter dieser Farbstoffklasse sind u.a. die Remazole, deren Färbetemperatur im Ausziehverfahren bei 40-80°C liegt.

Aufgrund ständig steigender ökonomischer und auch ökologischer Ansprüche sind Fixierausbeuten von 60-70% kaum noch tolerierbar. So wird mehr den je nach Möglichkeiten gesucht, die Fixierausbeute zu erhöhen und damit die Abwasserbelastung zu reduzieren. Im Bereich der Farbstoffentwicklung stehen folgende Lösungsansätze zur Zeit im Mittelpunkt des Interesses:

Entwicklung von weiteren bi- und multifunktionellen Reaktivfarbstoffen

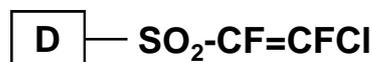
Vor allem bei Färbungen aus langer Flotte, die bekanntermaßen Substantivitätsprobleme aufweisen, konnten die durchschnittlichen Fixierausbeuten durch Einführung zusätzlicher Reaktivgruppen in das Farbstoffmolekül um 10-20% gesteigert werden.

Entwicklung neuer Reaktivankersysteme

Lehr⁴³ untersuchte an Triazin- und Pyrimidin-Reaktiv-Systemen den Einfluß von unterschiedlichen Abgangsgruppen auf die Reaktivität des Farbstoffes. **Taylor**⁴⁴ **et al.** stellte durch theoretische Berechnungen fest, daß der Halogen-Austausch bei Triazinreaktivgruppen durch Alkoxygruppen eine Vergrößerung der Reaktionswahrscheinlichkeit von Farbstoff mit der Faser bedeutet und damit eine Erhöhung der Fixierausbeute bewirken kann. Im Gegensatz zu Halogentriazinen verursachen die Alkoxy-Abgangsgruppen außerdem keine Probleme bzgl. der AOX-Werte im Abwasser. Nicotinsäure als Abgangsgruppe^{45,46} findet Verwendung bei den Kayacelon-React-Farbstoffen. Entscheidender Vorteil dieser Reaktivgruppe ist, daß man kein Alkali zur Fixierung benötigt, wenn bei Hochtemperatur (HT)-Bedingungen gefärbt wird. Damit eignen sich diese Reaktivankersysteme hervorragend zum Färben von Baumwoll/Polyester-Fasermischungen.

Weitere neue Ideen werden zur Zeit auf dem Gebiet der Vinylsulfonreaktivsysteme verwirklicht. **Yagupolskii**⁴⁷ **et al.** ist es gelungen, Halogenatome in das Vinylsulfonreaktivsystem einzubauen (Abb. 8). Die Halogene erhöhen zusätzlich die Elektrophilie der Doppelbindung, so daß das Ankermolekül eine deutlich gesteigerte Reaktivität im Vergleich zum herkömmlichen Vinylsulfonanker aufweist.

Abb.: 8 Halogeniertes Vinylsulfonreaktivsystem nach **Yagupolskii**⁴⁷



D: Chromophor

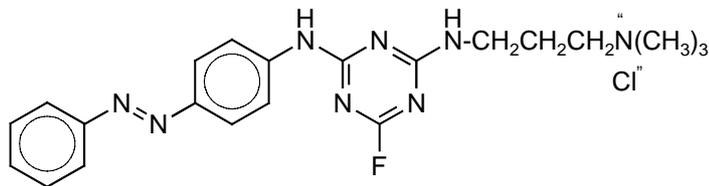
Die Synthesen gestalten sich bislang jedoch noch schwierig, so daß in der nächsten Zeit noch nicht mit fertigen Handelsprodukten dieses Reaktivtyps gerechnet werden darf. Eine neue Farbstoffklasse stellen kationische Reaktivfarbstoffe dar (Abb. 9).

Abb.: 9 Schematischer Aufbau kationischer Reaktivfarbstoffe

R: Reaktivgruppe; D: Chromophor; R: Alkylrest

Üblicherweise enthalten Reaktivfarbstoffe wasserlöslichmachende Sulfonat- bzw. Carboxylat-Gruppen. Bei den kationischen Reaktivfarbstoffen sind die kationischen Gruppen für eine gewisse Wasserlöslichkeit verantwortlich. Sie haben gegenüber anderen Reaktivfarbstoffen den Vorteil, daß sie das (unter bestimmten Färbedingungen) negative Faserpotential der Wolle oder Baumwolle leichter überwinden können. **Kongliang** und **Aiqin**⁴⁸ stellten z.B. bei Färbungen von Wolle mit Reactive Cationic Yellow F-GL fest, daß die Fixierausbeuten in der Regel (abhängig von dem Färverfahren) überdurchschnittlich gut waren ($\geq 80\%$).

Reactive Cationic Yellow F-GL



Sie führten diese positiven Färberesultate auf die hohe Affinität des Farbstoffes zur Substratoberfläche zurück. Inwieweit diese Farbstoffklasse auch für Baumwollfärbungen von Interesse sein könnte, ist momentan Gegenstand von weiteren Untersuchungen⁴⁸.

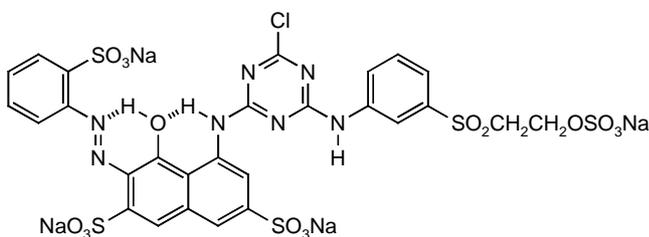
1.5 Bi- und polyfunktionelle Reaktivfarbstoffe

Bi- bzw. polyfunktionelle Reaktivfarbstoffe besitzen zwei oder mehrere Reaktivgruppen gleichen oder unterschiedlichen Typs. Sollte ein Reaktivanker bereits zu Beginn

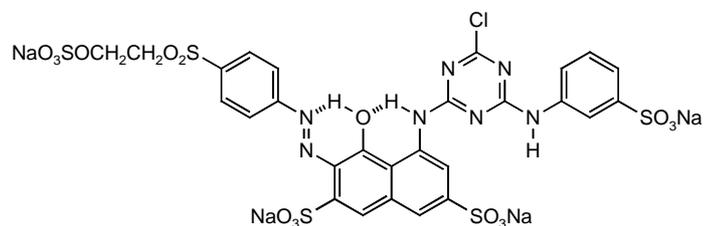
des Färbeprozesses hydrolysieren, so besteht die Möglichkeit, daß die weiteren im Molekül vorhandenen Reaktivanker noch zur Fixierung gebracht werden können. Deshalb werden im allgemeinen höhere Fixierausbeuten bei Mehrfachankersystemen festzustellen sein. Ob jedoch zusätzlich ins Farbstoffmolekül eingeführte Reaktivgruppen das Fixierergebnis auch tatsächlich verbessern, hängt entscheidend von der Art und Anordnung der Reaktivgruppen ab. Den Vorteilen, wie z.B. der verbesserten Fixierausbeute durch Einführung von Mehrfachankern, stehen aber in der Regel auch gestiegene Produktionskosten dieser Farbstoffe entgegen. Zudem muß bei tiefen Färbungen mehr Farbstoff eingesetzt werden, da der gewichtsbezogene Extinktionskoeffizient abnimmt⁴⁹.

Die Reaktivgruppen können sich auf der gleichen Molekülseite des Chromophors befinden (konjugierte Anordnung), oder aber sie befinden sich gegenüberliegend (isolierte Anordnung). Die Abbildung Nr. 10 zeigt mit Reactive Red 194 und Reactive Red 198 je ein Beispiel für die konjugierte bzw. isolierte Anordnung der Reaktivgruppen im Farbstoffmolekül.

Abb.: 10 Konjugierte und isolierte Anordnung von Reaktivgruppen im Farbstoffmolekül⁹



C.I. Reactive Red 194



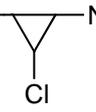
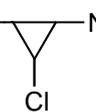
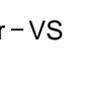
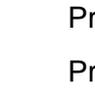
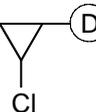
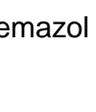
C.I. Reactive Red 198

Es ist prinzipiell möglich, daß identische oder unterschiedliche Reaktivanker im Molekül miteinander kombiniert werden. In der Regel ist es am sinnvollsten, wenn zwei oder mehrere Reaktivanker miteinander kombiniert werden, die vergleichbare Reaktivitäten besitzen.

Jedoch auch Bireaktivsysteme mit Reaktivankern unterschiedlicher Reaktivität können sehr effektiv sein. Remazol und Sumifix-Supra Farbstoffe mit Vinylsulfon- und Monochlortriazinreaktivankern zeichnen sich durch ein weitgehend temperaturunempfindliches Fixierverhalten aus, so daß sie sehr gut bei nicht-isothermen Ausziehfärbungen eingesetzt werden können.

Das Cibacron-C-Handelssortiment mit einer Vinylsulfon- und einer Monofluortriazin-Gruppe liefert hingegen aufgrund der hohen Reaktivität beider Reaktivgruppen hervorragende Fixierausbeuten. Auch das Löslichkeitsverhalten ist positiv beeinflusst, da aliphatische VS-Gruppen eine Verringerung der Wechselwirkungen zwischen den einzelnen Farbstoffmolekülen und damit eine höhere Löslichkeit bewirken. Cibacron-C-Farbstoffe werden aus diesen Gründen bevorzugt bei Klotzfärbungen eingesetzt. Die nachfolgende Tabelle zeigt wichtige bi- und trifunktionelle Handelsfarbstoffe.

Tab.: 5 Handelssortimente von Bi- und Trireaktivfarbstoffen

Ankeranordnung	Reaktivgruppen	Struktur	Handelsnamen
isoliert	VS-VS	VS—(D)—VS	Remazol
	VS-MCT	VS—(D)—  NH-Ar	Remazol
	VS-DFP	VS—(D)—DFP	Levafix-EA
	VS-MCT	VS—(D)—  NH-R	Diamara SN
konjugiert	MCT/VS	(D)—  NH-Ar-VS	Sumifix Supra, Remazol
	MFT/VS	(D)—  NH-Aliph-VS	Cibacron C
	MCT/MCT	(D)—  NH-R-NH—  (D)	Procion Supra Procion H-EXL
gemischt	VS/MCT/VS	VS—(D)—  NH-Ar-VS	Remazol
	MNT/MNT	(D)—MNT—NH—Ar—NH—MNT—(D)	Kayacelon React

 : Triazinring; Ar: Aromatischer Rest; (D) : Chromophor; Aliph: Aliphatischer Rest

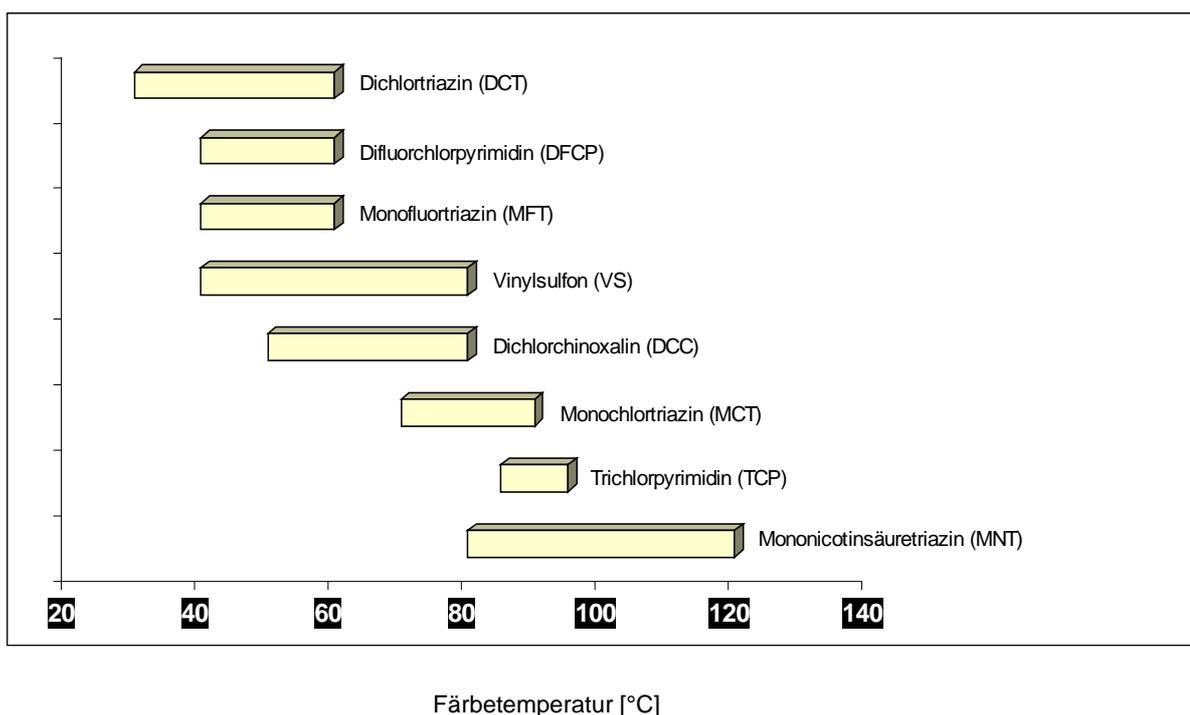
1.6 Reaktivität von Reaktivfarbstoffen

Die Einflüsse auf die Reaktivität eines Reaktivfarbstoffes sind vielfältiger Natur. Reaktivfarbstoffe eines Sortiments können Reaktivitätsunterschiede aufweisen, die durch den Chromophor verursacht werden. Ein planares Farbstoffmolekül dürfte bezüglich der Substantivität in der Regel einem nichtplanaren Farbstoffmolekül überlegen sein. Trägt ein Chromophor stark elektronegative Gruppen und ist elektronenarm, so werden dadurch die nucleofugen Abgangsgruppen bei heterocyclischen Reaktivfarbstoffen zusätzlich aktiviert.

Eine Erhöhung des pH-Wertes kann dazu führen, daß bei Vorhandensein von H-aciden Gruppen, wie z.B. der Hydroxygruppe, eine Deprotonierung stattfindet, so daß sich die Elektronendichte im Chromophor erhöht und dadurch die Abgangsgruppen stabilisiert (desaktiviert) werden.

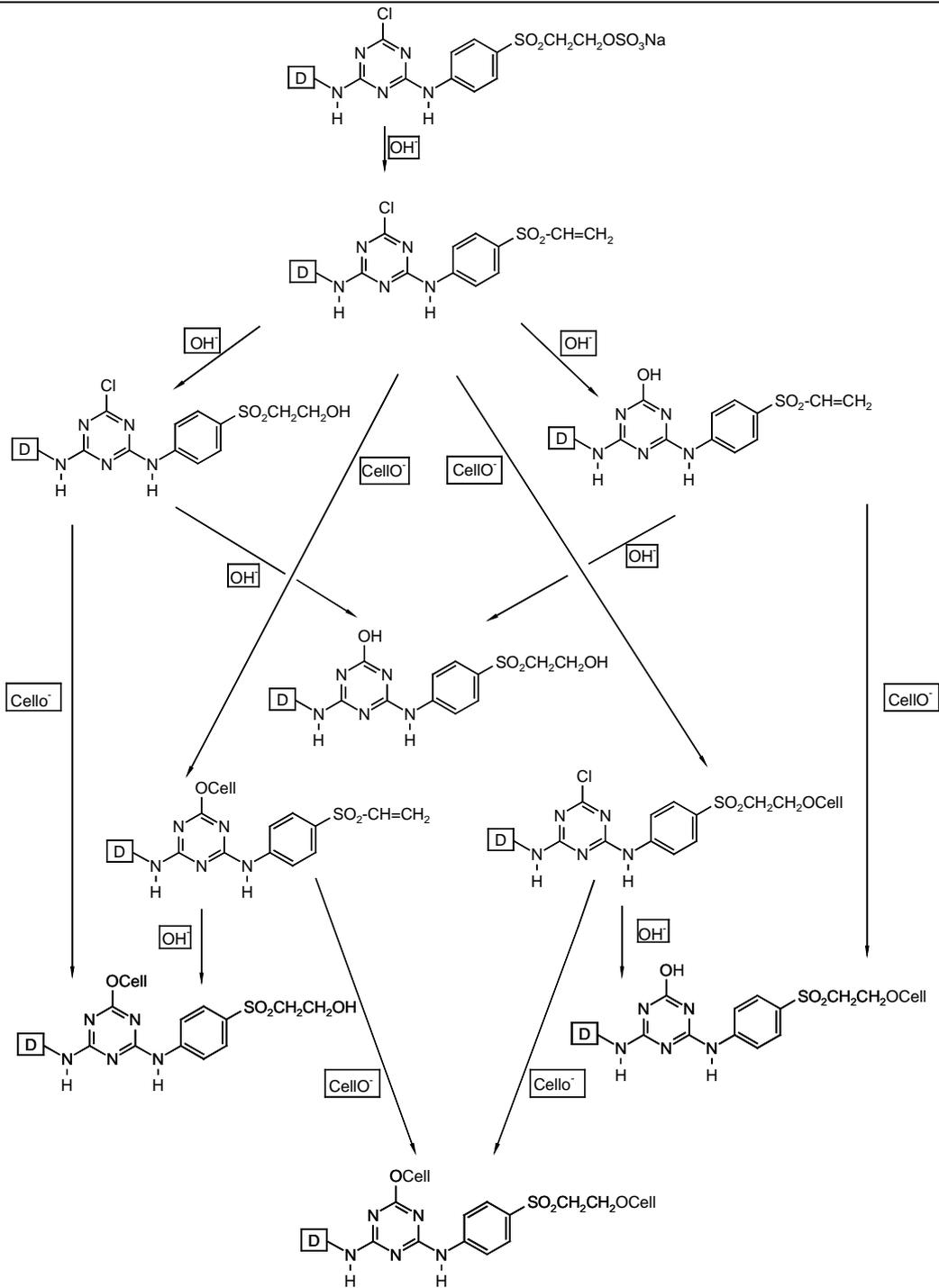
Die Struktur des Reaktivankers selbst besitzt einen noch größeren Einfluß auf die Reaktivität eines Farbstoffes. Bei konstanter Temperatur und Hydroxydionen-Konzentration unterscheiden sich die Reaktionsgeschwindigkeiten der einzelnen Reaktivgruppen um mehrere Zehnerpotenzen. In Abbildung Nr. 11 sind die für das Ausziehfarben günstigsten Temperaturintervalle der verschiedenen Reaktivgruppen dargestellt.

Abb.: 11 Temperaturintervalle der wichtigsten Reaktivgruppen in der Ausziehfärberei⁵⁰



Mit der Reaktivität der Reaktivgruppe steigt nicht nur die Fixiergeschwindigkeit, sondern auch die Hydrolysegeschwindigkeit an. Entscheidend für die Fixierausbeute ist das Verhältnis von Fixiergeschwindigkeit zu Hydrolysegeschwindigkeit. An einem bifunktionellen MCT/VS-Reaktivfarbstoff sind in Abb. 12 alle theoretischen Konkurrenzreaktionen von Fixierung und Hydrolyse graphisch dargestellt.

Abb.: 12 Reaktionsmöglichkeiten eines bifunktionellen MCT/VS-Reaktivfarbstoffes¹⁸



[D]: Farbstoffrest; Cello⁻: Cellulosatanionen; OH⁻: Hydroxyanionen

2. Einflußgrößen auf das Färben mit Reaktivfarbstoffen

2.1 Löslichkeit und Aggregation von Farbstoffen

Die Löslichkeit ist von verschiedenen Faktoren wie Temperatur, Flottenvolumen, Elektrolytmenge oder Hilfsmittelzusätze abhängig und läßt sich damit zu einem gewissen Grad auch steuern. Die Anforderungen an die Löslichkeit für Farbstoffe in Klotzverfahren sind sehr hoch, da hier hohe Farbstoffkonzentrationen benötigt werden. Bei Ausziehfärbungen wiederum spielt die sogenannte Elektrolyt-Löslichkeit eine große Rolle, da dort zur Erhöhung der Affinität des Farbstoffs zur Cellulose dem Färbebad große Salzmengen zugesetzt werden. Die Farbstoffe müssen also auch bei praxisüblichen Färbesalzmengen noch gute Löslichkeiten aufweisen. Zeigt ein Farbstoff jedoch Löslichkeitsprobleme, so hat dies entscheidende Auswirkungen auf den gesamten Färbeprozess. Das Zubereiten der Färbebäder wird schwieriger, Elektrolyt kann unter Umständen nicht mehr schon zu Beginn der Färbung zugesetzt, sondern muß aufwendig während der Färbung zudosiert werden. Je schlechter ein Farbstoff löslich ist, desto mehr Hilfsmittel, Wasserglas oder hydrotrope Mittel wie z.B. Harnstoff sind nötig, um Ausfällungen und Aggregation zu verhindern.

Eine sehr starke Aggregationsneigung wird in der Regel bei koplanaren Farbstoffen mit großer Oberfläche und geringer Hydrophilie gefunden. Als aggregationsfördernde Bedingungen gelten hohe Farbstoffkonzentrationen, ein hoher Elektrolytgehalt und tiefe Temperaturen. In Gegenwart von hydrotropen Stoffen (Harnstoff, Dimethylacetamid, Alkohole, Acetonitril) erhöht sich die Löslichkeit, und die Aggregationsneigung wird kleiner. Durch salzfreie Lösungen, Temperaturerhöhung, Verdünnung und durch Erhöhung des Sulfonierungsgrades (Verringerung der Lipophilie) verringert sich die Neigung zur Farbstoffaggregation. Auch Tenside bzw. Färbehilfsmittel können die Aggregation beeinflussen. Literaturbeschriebene Methoden zur Untersuchung von Aggregation sind die Messung des osmotischen Drucks⁵², die Leitfähigkeitsmessung⁵¹, die Messung der quasielastischen Lichtstreuung (QLS)⁵², Diffusionsmessungen^{53,54,55}, die Analyse von UV/VIS-Spektren^{56,57,58}, die Röntgenkleinwinkelstreuung⁵⁹ und die Kernresonanzspektroskopie^{60,61}.

2.2 Substantivität von Farbstoffen

2.2.1 Allgemeines zur Substantivität

Während der Aufziehphase ist die Substantivität des Reaktivfarbstoffes von besonderer Bedeutung. Nach **Landré**⁶² ist diese definiert als das Verhältnis der Farbstoffmengen auf der Faser (D_f) und in der Färbeflotte (D_s) unter den jeweils vorherrschenden Färbebedingungen (kein Gleichgewichtszustand). Sie ist demzufolge von vielen Einflußgrößen abhängig.

Im Gegensatz dazu bezeichnet **Haelters**⁶³ den Substantivitätsgrad als den Quotienten der mengenmäßigen Verteilung des Farbstoffes auf der Faser und in der Färbeflotte im Gleichgewichtszustand. Er definiert die Substantivität S wie **Zollinger**⁶⁴ ebenfalls als Quotient D_f/D_s unter Gleichgewichtsbedingungen.

Abb.: 13

Substantivitätsdefinition nach **Zollinger**⁶⁴

$$S = D_f/D_s$$

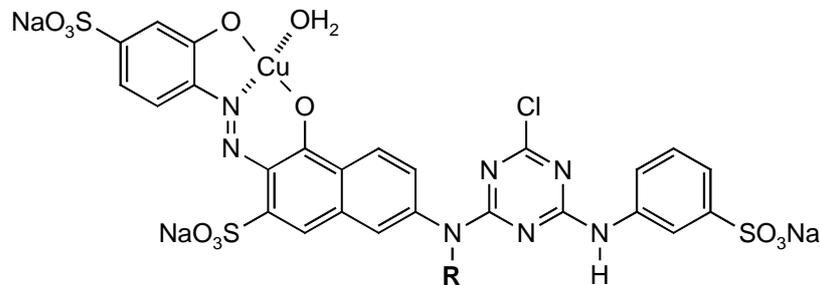
D_f : Menge des Farbstoffes auf der Faser; D_s : Menge des Farbstoffes in der Flotte

Der Vorteil der Bestimmung der Substantivität im Gleichgewicht resultiert durch die Möglichkeit einer Standardisierung, so daß ein echter Farbstoffaffinitätskennwert erstellt werden kann. Wird die Farbstoffkonzentration im Bad und in der Faser im Gleichgewicht unter definierten Bedingungen bezüglich Temperatur, Flottenverhältnis, Farbstoffkonzentration usw. bestimmt, können die Farbstoffe untereinander verglichen werden. Eine ausreichend hohe Substantivität von Reaktivfarbstoffen ist eine Voraussetzung für die nachfolgende erfolgreich verlaufende Fixierung, da in der Regel nur substantiv gebundener Farbstoff mit der Faser reagieren kann.

2.2.2 Einflußgrößen und Bestimmung der Substantivität

Die Substantivität eines Reaktivfarbstoffes wird primär durch den Chromophoraufbau festgelegt. Sie ist farbstoffspezifisch, auch innerhalb eines Sortiments von Farbstoffen mit gleichem Reaktivsystem können u. U. beachtliche Abweichungen zwischen den verschiedenen Chromophorklassen auftreten⁶³. Abb. 14 zeigt, wie bei einem Reaktivfarbstoff durch einfache Variation des Brückengliedes zwischen Chromophor und Reaktivgruppe die Farbstoffsubstantivität beeinflusst wird⁴⁹.

Abb.: 14 Substantivitätsunterschiede durch Variation der Substituenten



R: H Hochsubstantiver Reaktivfarbstoff (für Ausziehfarbung geeignet)

R: CH₃ Mäßig substantiver Reaktivfarbstoff (für Klotzfarbung geeignet)

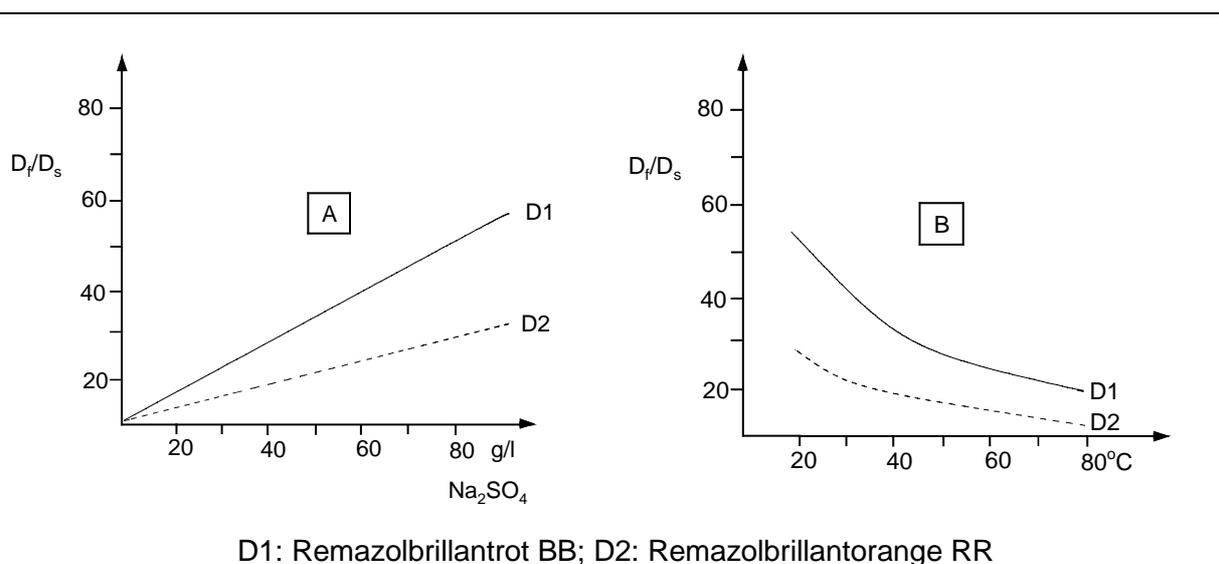
Während der Azo-I-Säure-Farbstoff mit NH-Brücke hochsubstantiv ist, wird die Substantivität durch die N-Methylgruppe gravierend reduziert und die Wasserlöslichkeit verbessert. Dieser Einfluß der N-Methylgruppe beruht auf der gestörten Neigung der Farbstoffmoleküle zur Aggregation bzw. Wechselwirkung mit der Cellulosekette.

Mit zunehmender Hydroxydionen-Konzentration erhöht sich nach **Sumner** und **Vickerstaff**⁶⁵ die Konzentration der Cellulosatanionen auf der Faseroberfläche. Dadurch vergrößert sich das negative Grenzflächenpotential der Cellulose zusätzlich. In der Folge führt dies zu einer verstärkten elektrostatischen Abstoßung zwischen Cellulose und Farbstoff und damit zum Absinken der Substantivität. Durch Zusatz von Inertelektrolyt wie Glaubersalz oder Kochsalz sinkt das Donnan-Potential und die Substantivität des Farbstoffes wird entsprechend vergrößert.

Eine Zunahme der Farbstoffkonzentration bewirkt laut **Beckmann** und **Hildebrand**⁶⁶ ebenfalls eine Erniedrigung der Substantivität. Erkennen läßt sich dies unter anderem an kleiner werdenden Neutralauszügen der Färbeflotten bei steigender Farbstoffkonzentration.

Manche Reaktivfarbstoffe können, da sie nur wenig reaktiv sind (z.B. MCT-Reaktivfarbstoffe), nur bei höheren Temperaturen gefärbt werden. Da die Temperaturerhöhung der Substantivität entgegen wirkt, ist es in diesen Fällen wichtig, hochsubstantive Chromophore im Farbstoffmolekül zu besitzen⁴¹. Der Einfluß von Elektrolyt und Temperatur auf zwei unterschiedlich substantive Farbstoffe zeigt Abb. 15.

Abb.: 15 Zusammenhang zwischen Substantivität und Elektrolytgehalt A bzw. Temperatur B



Ein weiterer wichtiger Aspekt ist der Zusammenhang von Substantivität und Fixierausbeute, der in dieser vorliegenden Arbeit ebenfalls näher untersucht wurde.

Sumner und **Vickerstaff**⁶⁵ untersuchten Dichlortriazine, **Weingarten**⁶⁷ beschäftigte sich bei Vinylsulfonen mit der Korrelation von Substantivität und Fixierausbeute. Es konnte durch beide Untersuchungen gezeigt werden, daß in der Regel höhere Substantivitäten auch verbesserte Fixierausbeuten bedeuten. Abweichungen von dieser

Regel wurden in den Fällen gefunden, in denen der Farbstoff vermutlich aggregiert innerhalb der wassergefüllten Poren des amorphen Faserbereichs vorlag.

Bei der Bestimmung der Substantivität muß darauf geachtet werden, daß der Farbstoff während des Aufziehvorganges nicht fixieren kann. Entweder arbeitet man ausschließlich mit Inertelektrolyt in einem für den intakten Farbstoff tolerablen Temperaturbereich, oder aber man verwendet hydrolysierten Farbstoff. Zwischen Substantivität und Ausziehgrad besteht nach **Capponi** und **Senn**⁶⁸ folgender Zusammenhang (Abb. 16).

Abb.: 16 Zusammenhang von Ausziehgrad und Substantivität⁶⁸

$$S = \frac{D_f}{D_s} = \frac{A}{L(100-A)} = \frac{X A}{100-A}$$

S: Substantivität
A: Ausziehgrad
L: Flottenverhältnis (1 : X)

Der Ausziehgrad A gibt an, welcher Anteil des angebotenen Farbstoffes auf die Faser aufgezogen ist. Er kann durch Extinktionsmessungen der Restfärbebäder bestimmt werden. Mit dieser obenstehenden Gleichung wurden in der vorliegenden Arbeit die errechneten Substantivitäten eines Farbstoffes bei Färbungen mit unterschiedlichen Flottenverhältnissen miteinander verglichen. Die Bestimmung des Ausziehgrades erfolgt nach der in Abb. 17 angegebenen Gleichung durch Extinktionsmessungen der Färbeflotten.

Abb.: 17 Ausziehgrad der Reaktivfärbungen

$$A [\%] = \frac{(E_o - E) * 100}{E_o}$$

E_o: Extinktion der Flotte zur Zeit t_o = 0; E: Extinktion der Flotte zur Zeit t

Setzt man nun den durch Extinktionsmessung erhaltenen Wert für A in die Definitionsgleichung von S ein, so kann man direkt die Substantivität bestimmen (Abb. 18).

Abb.: 18 Bestimmung der Substantivität durch Extinktionsmessungen

$$S = \frac{E_0^2 \cdot X (E_0 - E)}{E}$$

E_0 : Extinktion der Flotte zur Zeit $t_0 = 0$; E : Extinktion der Flotte zur Zeit t ;

X : Flottenverhältnis (1:X)

2.3 Diffusion von Farbstoffen

2.3.1 Allgemeines zur Diffusion

Der Übergang eines Farbstoffes von der wässrigen Phase im Färbebad in die Faser ist ein mehrstufiger Prozess. Zu Beginn findet Konvektion des Farbstoffes in Lösung an die Faseroberfläche statt. Anschließend diffundiert das Farbstoffmolekül durch die hydrodynamische Grenzschicht von Substrat und Lösung hindurch und adsorbiert an der äußeren Faseroberfläche. Schließlich findet die Diffusion des Moleküls in die Faser statt (Sorption)⁶². Unter Diffusion versteht man im physikalischen Sinn einen Massetransport. Beim Färbeprozess diffundiert das Farbstoffmolekül aus dem Färbebad in die Kapillarstrukturen der Cellulose. Die Bedeutung der Diffusion für den Färbeprozess ist abhängig vom jeweiligen Färbeverfahren. Während bei Ausziehverfahren die Ausziehgeschwindigkeit in erster Linie von der Diffusionsgeschwindigkeit abhängt, finden bei Klotzfärbungen Diffusion und Fixierung parallel statt, so daß die Geschwindigkeit der Fixierreaktion einen sehr großen Einfluß auf die Diffusionsgeschwindigkeit besitzt.

Substantivität und Diffusion verhalten sich gegenläufig. Je höher die Substantivität des Farbstoffes ist, desto stärker bindet er an die Faseroberfläche und desto langsamer diffundiert er schließlich in das Faserinnere. Der Zusatz von Inertelektrolyt zum Färbebad bewirkt zunächst eine Senkung des Donnan-Potentials und damit eine Erhöhung der Diffusionsgeschwindigkeit⁶⁹. Höhere Elektrolytkonzentrationen (>5g/ltr) reduzieren die Diffusionsgeschwindigkeit jedoch wieder wegen der daraus resultierenden höheren Substantivität und Aggregationsneigung⁶².

Im allgemeinen beobachtet man eine annähernd umgekehrt proportionale Abhängigkeit der Diffusionsgeschwindigkeit von der Farbstoff-Konzentration. Dies ist wie bei hohem Elektrolytzusatz auf die verstärkte Aggregationsneigung der Farbstoffe zurückzuführen⁶².

Die Diffusionsgeschwindigkeit von Reaktivfarbstoffen in der Cellulosefaser steigt mit der Färbetemperatur, die dabei substantiv aufziehende Farbstoffmenge nimmt mit steigender Temperatur ab. Eine Temperaturerhöhung um 10°C bewirkt in etwa eine Verdoppelung bis Verdreifachung des Diffusionskoeffizienten⁶².

Die Diffusionsgeschwindigkeit hängt außerdem von der Quellung und der Porenstruktur des Substrats und der Molekülgröße des diffundierenden Teilchens ab, wobei kleine Moleküle in der Regel schneller diffundieren als große⁷⁰.

Die **Fickschen Gesetze** dienen als physikalische Grundlage zur Beschreibung von Diffusionsvorgängen. Das **1. Ficksche Gesetz** beschreibt den eindimensionalen zeitunabhängigen, stationären Massetransport in einem bestimmten Medium. Das **2. Ficksche Gesetz** beschreibt zeitabhängig, also nichtstationär, die Veränderungen des Konzentrationsgradienten.

Abb.: 19

1.- und 2. Ficksches Gesetz

1. Ficksches Gesetz	$\frac{dn}{dt} = - D * A \frac{dc}{dx}$
----------------------------	---

2. Ficksches Gesetz	$\frac{dc}{dt} = D * \frac{d^2c}{dx^2}$
----------------------------	---

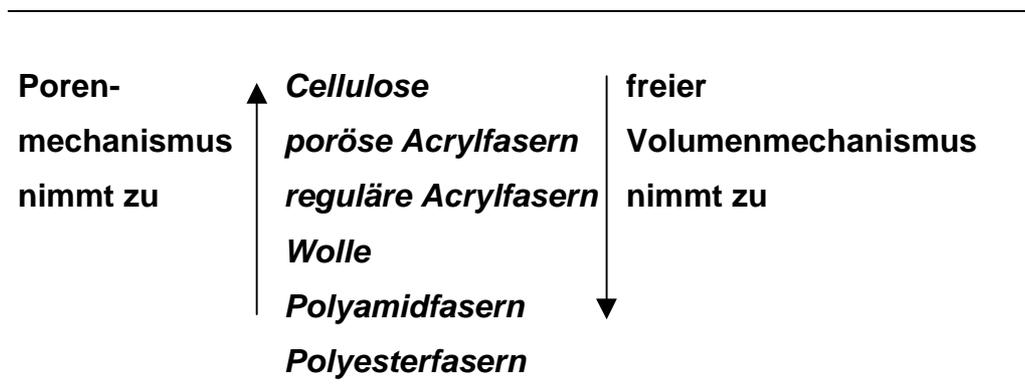
D: Diffusionskoeffizienten; n: Stoffmenge; t: Zeit; c: Konzentration;
x: Ortskoordinate; A: Querschnittsfläche

2.3.2 Das freie Volumenmodell

Im wesentlichen werden in der Literatur zwei Diffusionsmodelle für textile Färbeprozesse diskutiert, nämlich das Porenmodell für hydrophile quellende Fasern und das freie Volumenmodell für hydrophobe Fasern.

Bei den verschiedenen Fasertypen ist jedoch eine Modellvorstellung allein nicht für die Beschreibung der Realität ausreichend, sondern es können immer nur beide Diffusionsmodelle nebeneinander, aber in unterschiedlicher Gewichtung, den experimentellen Resultaten gerecht werden. Beide Modelle basieren auf Beobachtungen über den Zustand von Fasern unter Färbebedingungen, insbesondere auf der Wirkung des Wasser auf Textilfasern. Die folgende Abbildung zeigt qualitativ die Anteile an Poren- und freiem Volumenmechanismus bei der Farbstoffdiffusion in verschiedenen Substraten.

Abb.: 20 Diffusionsmechanismus in Abhängigkeit vom Substrat



Nichtporöse Fasern wie Polyester oder Polyamide werden durch das freie Volumenmodell beschrieben. Das freie Volumenmodell geht davon aus, daß oberhalb des Glasumwandlungspunktes ($T > T_G$) die Polymerketten beweglich werden und dadurch temporär sich öffnende und schließende freie Plätze (sog. Löcher) in der amorphen Struktur entstehen, die es den Farbstoffmolekülen dann ermöglichen, durch ein solches Polymer hindurch zu diffundieren.

Williams, Landel und **Ferry** entwickelten aus der Temperaturabhängigkeit des viskoelastischen Zustands die sogenannte **WLF-Gleichung**⁷¹ (Abb. 21).

Abb.: 21 WLF-Gleichung für die Farbstoffdiffusion in Textilfasern⁷¹

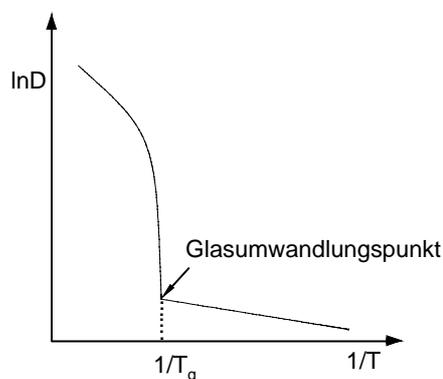
$$\lg \frac{D_T}{D_{T_g}} = \frac{A (T - T_g)}{B + (T - T_g)}$$

D_T : Diffusionskoeffizient bei Temperatur T

D_{T_g} : Diffusionskoeffizient bei Temperatur T_g , wobei $T_g < T$ gilt

A, B : Konstanten

Aus der **WLF-Gleichung** ergibt sich beim Auftragen von $\ln D$ gegen $1/T$ ein zweigeteilter Graph. Oberhalb des Glasumwandlungspunktes (bei höherer Temperatur) ist die Diffusionsgeschwindigkeit des Farbstoffes abhängig von der Kettenbeweglichkeit. Unterhalb von T_g findet man eine Proportionalität zwischen $\ln D$ und $1/T$ als Folge der **Arrhenius-Beziehung** (siehe Porendiffusionsmodell).

Abb.: 22 Temperaturabhängigkeit der Diffusion beim freien Volumenmodell

T_g : Temperatur des Glasumwandlungspunktes; D : Diffusionskoeffizient

2.3.3 Das Porendiffusionsmodell

Nach dem Porendiffusionsmodell wird die Cellulosefaser als ein von wassergefüllten Poren durchzogener Körper angesehen^{72,73}. Der Porendurchmesser wird durch

Quellung der Faser in Wasser (Fibrillenzwischenräume) beeinflusst und beträgt zwischen 25 und 45 Å⁷⁴. In den Poren existiert Wasser in drei verschiedenen physikalischen Formen⁷⁵: als freies Wasser, als nicht gefrierendes Wasser und als gebunden-nichtgefrierendes Wasser. Die innersten Wassermolekülschichten an der Cellulosepolymeroberfläche sind durch H-Brücken-Wechselwirkungen so gebunden, daß sie bei Temperaturen unterhalb von 0°C nicht in die hexagonale Eisstruktur des Wassers überführt werden können (nicht gefrierendes Wasser). In weiter außen gelegenen Schichten ist die Beweglichkeit der Wassermoleküle wegen nachlassender Substrat-Wasser-Wechselwirkungen schon deutlich größer, so daß dieses Wasser bei Abkühlung unter 0°C zu Eis erstarren kann (gebunden-gefrierendes Wasser). Erst außerhalb dieser beiden Bereiche sind die Wassermoleküle frei beweglich (freies Wasser). Dies bedeutet, daß die Farbstoffmoleküle nur im freien Wasser ungehindert diffundieren können, während ihre Diffusionsneigung im gebunden-gefrierenden Wasser stark herabgesetzt ist und im nicht gefrierenden Wasser fast vollständig unterbleibt⁷⁶.

Die Berücksichtigung der Konzentrationsabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten von Farbstoffen erfolgt nach einer Gleichung von **Weisz** und **Zollinger**⁷³. Sie entwickelten die folgende Gleichung für den Zusammenhang zwischen dem scheinbaren (experimentell gemessen; D_{sch}) und dem tatsächlichen, wahren Diffusionskoeffizienten (D) (Abb. 23):

Abb.: 23 Zusammenhang zwischen scheinbarem und tatsächlichem Diffusionskoeffizienten nach **Zollinger** und **Weisz**⁷³

$$D_{sch} = D * \frac{P}{b} * n * \gamma * \frac{C_b}{C_f}$$

P: Porosität; b = Labyrinthfaktor, berücksichtigt Porengestalt; γ = Korrekturfaktor;

n: Verteilungskoeffizient zwischen dem Farbstoff in und außerhalb der Poren;

C_b : Farbstoffkonzentration im Färbebad; C_f = Farbstoffkonzentration auf der Faser (im GGW);

D_{sch} : Scheinbarer Diffusionskoeffizient; D: Tatsächlicher Diffusionskoeffizient

Die Bestimmung des Diffusionskoeffizienten wird bei dieser Beziehung zurückgeführt auf die Diffusion von Farbstoff in Wasser. Dabei müssen zusätzlich die Porosität der Faser sowie die Adsorptionskräfte zwischen Farbstoff und Faser berücksichtigt werden. Vor allem bei cellulosischen Fasern und porösen Polyacrylfasern werden mit dieser Gleichung gute Ergebnisse erzielt. Beim Porenmodell erfolgt die Diffusion in der flüssigen Phase. Damit ergibt sich die Temperaturabhängigkeit der Diffusionsgeschwindigkeit gemäß der **Arrhenius-Gleichung**.

Abb.: 24 Arrhenius-Gleichung zur Berechnung der Aktivierungsenergie der Diffusion

$$\ln D = \ln D_0 - \frac{E_D}{R} \left(\frac{1}{T} \right)$$

D_0 : Konstante; E_D : Aktivierungsenergie der Diffusion; D : Diffusionskoeffizient;
 T : Temperatur; R : Gaskonstante

Trägt man $\ln D$ gegen $1/T$ auf, so ergibt sich eine Gerade mit negativer Steigung, aus der E_D berechnet werden kann.

2.3.4 Bestimmung des Diffusionsverhaltens von Farbstoffen

Die Charakterisierung des Diffusionsverhaltens der Farbstoffe kann mit Hilfe des Sekido-Tests^{20,77} an Cellulosefolienwickeln erfolgen. Dabei werden die Folienwickel mit der aktiven Farbstoffform im Neutralen, d.h. unter nicht-fixierenden Bedingungen, aber unter den sonst üblichen Bedingungen einer Reaktivfärbung (50 g/ltr Glaubersalz) gefärbt. Nach der Färbung wird die Farbintensität der verschiedenen Folienlagen spektralphotometrisch vermessen und die relative Extinktion gegen die Lagenzahl aufgetragen. Als Eindringtiefe X wurde der Abzissenwert definiert, bei dem die relative Extinktion der Kurve den $1/e$ -ten Anteil der Anfangsextinktion erreicht hat. Der relative Diffusionskoeffizient kann mit Hilfe der **Einstein-Smoluchowski-Gleichung** aus den Eindringtiefen berechnet werden (Abb. 25).

Abb.: 25 Einstein-Smoluchowski-Gleichung zur Bestimmung von Farbstoffdiffusionskoeffizienten im Sekido-Test

$$D_{\text{rel}} = \frac{x^2}{2t}$$

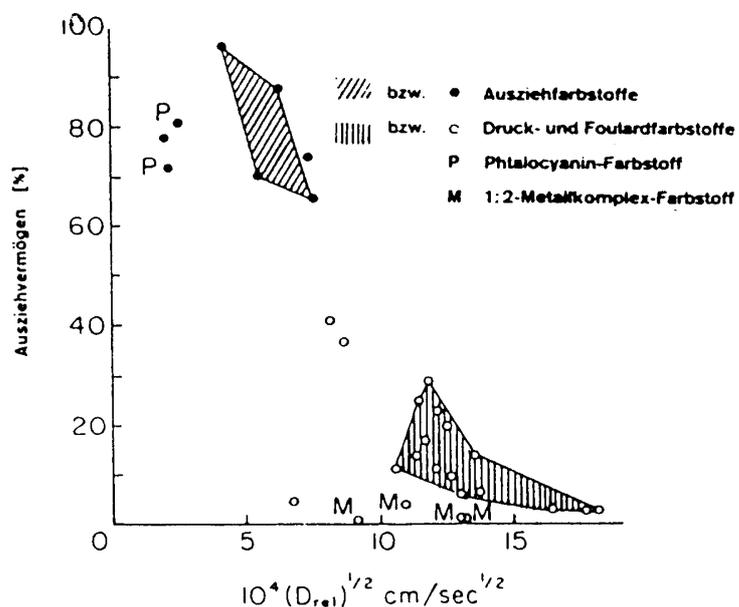
D_{rel} : relativer Diffusionskoeffizient [cm^2/S]

x : Eindringtiefe [cm]; t : Zeit [s]

Mit Hilfe der **Einstein-Smoluchowski-Gleichung** wurden in dieser Arbeit die Diffusionskoeffizienten der verschiedenen Farbstoffe bestimmt.

Farbstoffe mit großer Eignung für die Anwendung in Ausziehverfahren zeichnen sich durch hohe Substantivität und entsprechend kleinem Diffusionskoeffizienten aus. Klotzfarbstoffe dagegen werden charakterisiert durch geringe Substantivität und großem Diffusionskoeffizient. **Capponi** und **Senn**⁶⁸ trugen die bei Färbungen von Trichlorpyrimidinfarbstoffen erhaltenen Meßwerte des Ausziehvermögens und des relativen Diffusionskoeffizienten ($D_{\text{rel}}^{1/2}$) in einem Graph gegeneinander auf. Sie stellten dabei fest, daß die Ausziehfarbstoffe links oben und die Klotzfarbstoffe rechts unten im Schaubild zu liegen kommen (Abb. 26).

Abb.: 26 Relation von Ausziehvermögen und Diffusion bei verschiedenen Trichlorpyrimidinfarbstoffen⁶⁸



Bei der Diffusion von Reaktivfarbstoffen muß zusätzlich noch die Fixierreaktion des Farbstoffes mit der Faser und die Hydrolyse des Farbstoffes im Färbebad bzw. in der Faser berücksichtigt werden. Das **2. Ficksche Gesetz** lautet nun wie folgt:

Abb.: 27 2. Ficksches Gesetz unter Berücksichtigung von Farbstoffreaktionen

$$\frac{dc}{dt} = D * \frac{\delta^2 c}{\delta x^2} - (k_{\text{fix}} + k_{\text{hyd}}) * c$$

c: Konzentration des intakten Farbstoffes [mol/Kg]; x: Orts-Koordinate [cm];

D: Diffusionskoeffizient [cm²/min]; k_{fix}, k_{hyd}: Geschwindigkeitskonstanten pseudo-erster Ordnung

Ein Vergleich der Ergebnisse von Folienwickelexperimenten mit theoretisch aus obiger Formel abgeleiteten Werten ergab nach **Morita** und **Motomura**^{78,79} gute Übereinstimmung von experimentell erhaltenen und theoretisch errechneten Diffusionskoeffizienten. Ein spezielles mathematisches Modell für den Diffusions-Reaktionsprozess beim Färben von Textilfasern mit monofunktionellen Reaktivfarbstoffen wurde von **Rys** und **Sperb**⁸⁰ entwickelt.

2.4 Fixierung von Farbstoffen

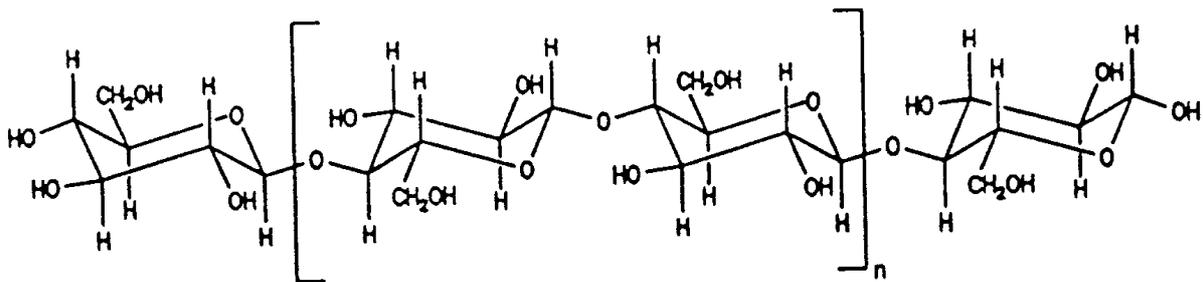
2.4.1 Aufbau der Cellulose

Reaktivfarbstoffe finden hauptsächlich zum Färben von Baumwolle und Celluloseregeneratfasern (Viskose, Cupro, Lyocell, Modal etc.) Verwendung. Die Cellulose ist ein Polysaccharid, dessen D-Glucose-Baueinheiten über β -1,4-glucosidische Bindungen miteinander verknüpft sind. Es bestehen intramolekulare Wasserstoffbrücken der benachbarten Glucoseeinheiten zwischen C6'-OH und C2-OH sowie zwischen O und C3'-OH. Intermolekulare Wasserstoffbrücken sind zwischen C6-OH und den O-Atomen der Nachbarkette möglich (vgl. Kap. 3). Der durchschnittliche Polymerisationsgrad von nativer Baumwolle liegt bei 7000 – 14000⁸¹, der von Regeneratcellulose

im Bereich von 250 bis 600⁸². Es existieren mehrere polymorphe Kristallstrukturmodifikationen der Cellulose, denen alle eine monokline Einheitszelle zugrunde liegt. Das Cellulose-I Kristallgitter ist charakteristisch für native Cellulose, die Cellulose-II Modifikation entsteht bei Behandlung von Cellulose-I mit konzentrierter Natronlauge, wie beispielsweise bei der Mercerisation und bei der Herstellung von Regeneratfasern. Bei der Einwirkung von Flüssigammoniak oder aliphatischen Aminen auf Cellulose und anschließender wasserfreier Entfernung des Quellmittels^{83,84} entsteht die metastabile Modifikation Cellulose-III. Zwei weitere Modifikationen der Cellulose, die Cellulose-IV (Hochtemperatur-Modifikation) und die Cellulose-V, sind ebenfalls bekannt, jedoch noch nicht hinreichend erforscht. Die verschiedenen Cellulose-Modifikationen unterscheiden sich hauptsächlich in ihren E-Moduli. Dies ist auf die unterschiedlich starke Ausprägung von intermolekularen H-Brücken zurückzuführen⁸⁵. Das langgestreckte Cellulosemolekül liegt in der energiearmen Sesselkonformation vor, bei der alle Hydroxyl- und Methylolgruppen der Pyranoseringe eine äquatoriale Lage einnehmen. Aus folgender Abbildung wird der Aufbau der Cellulose deutlich:

Abb.: 28

Primärstruktur der Cellulose



Die mit Abstand wichtigste Cellulosefaser unter den Textilfasern ist die Baumwolle (siehe Einleitung). Neben der Baumwolle sind außerdem zahlreiche Cellulose regeneratfasern (Viskose, Modal, Cupro, Lyocell) unterschiedlichen Typs im Handel.

2.4.2 Reaktion von Farbstoff und Cellulosefaser

Die cellulosischen Hydroxygruppen, die mit dem Reaktivfarbstoff kovalente Bindungen ausbilden, besitzen in Abhängigkeit von ihrer Struktur eine unterschiedliche Reaktivität. Am reaktivsten erweisen sich die C2-OH-Gruppen, die, wenn keine sterische Hinderung vorliegt, mit dem Reaktivfarbstoff zunächst als erste reagieren^{86,87}. Bei räumlich ausgedehnten Reaktiv-Systemen, bei denen ein Angriff an der sekundären C2-OH-Gruppe aus sterischen Gründen erschwert ist, findet man hauptsächlich eine Reaktion der primären C6-OH-Gruppen. Dies ist der Fall z.B. bei Triazinreaktivankern, die bevorzugt mit der C6-OH Gruppe reagieren und eine Esterbindung ausbilden. Nach **Wegmann**⁸⁸ ist die Reaktionsfähigkeit der Triazinderivate sogar völlig auf die Reaktion mit den C6-OH Gruppen beschränkt. Auch **Dawson, Preston** und **Fern**⁸⁹ wiesen nach, daß die primären Hydroxygruppen von Alkoholen gegenüber Dichlortriazinfarbstoffen reaktiver sind als sekundäre. Das Verhältnis der Reaktionsgeschwindigkeiten zwischen Farbstoff und primärer- bzw. sekundärer OH-Gruppe beträgt bei diesen Untersuchungen im Mittel (abhängig von Farbstoff und Alkohol) 8:1.

Der Aktivitätsgrad der Cellulose spielt hierbei eine entscheidende Rolle. Je aktiver die Reaktionszentren der Cellulose sind, desto weniger regioselektiv verläuft die Reaktion. Bei Reaktionen von Cellulose und Vinylsulfonfarbstoffen wird hingegen bevorzugt die C2-Hydroxygruppe angegriffen.

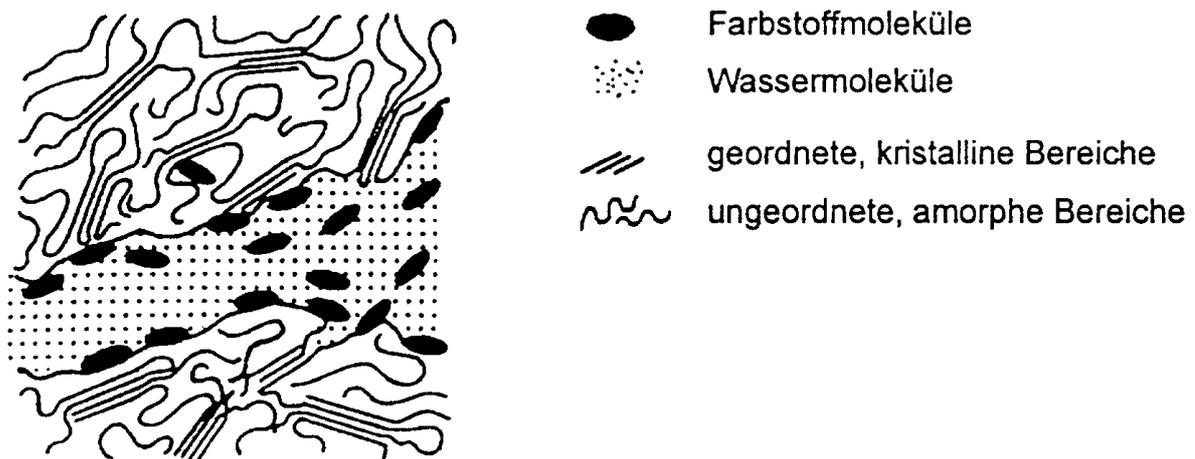
Bohnert⁹⁰ gelang die vollständige Charakterisierung eines Abbauproduktes von Cellulose, die mit einem Vinylsulfon-Farbstoff gefärbt war. Die Umsetzung des Vinylsulfon-Reaktivfarbstoffes mit der sekundären C2-OH-Gruppe der Cellulose wurde durch das Fehlen der C2-OH-Schwingungsbande dieses Abbauproduktes im Infrarotspektrum nachgewiesen. Vergleichbare Untersuchungen zur Regioselektivität von Veresterungsreaktionen zwischen Farbstoff und Faser wurden von **Rath** und **Pässler**⁹¹ durchgeführt.

Drei Hydroxylgruppen pro Anhydroglucoseeinheit stehen theoretisch für die Faser-Farbstoff-Reaktion zur Verfügung. Jedoch ist nur ein Bruchteil der prinzipiell verfügbaren OH-Gruppen (14% bei wassergequollener Cellulose²¹⁹) für die Reaktion zugänglich. Der Einfluß der Cellulosefaserstruktur auf das Färbeergebnis ist sehr groß. Die unterschiedliche Anfärbbarkeit der verschiedenen Typen regenerierter Cellulosefasern macht dies überdeutlich. Bei der Baumwolle selbst sind die Provenienz,

der Reifegrad und die Art der Vorbehandlung wichtige Einflußgrößen. Das Färben von Cellulosefasern ist nach heutiger Ansicht durch das Porenmodell zu beschreiben¹⁸⁶, d.h. in Cellulosefasern erfolgt die Farbstoffdiffusion in wassergefüllten Poren. Die Adsorption und chemische Reaktion findet an den über Poren zugänglichen Cellulosekettenmolekülen statt^{74,92,93}.

Für die Gleichgewichtsadsorption anionischer Farbstoffe ist nach **Bredereck⁹⁴ et al.** in erster Linie ein Übergangsporenbereich von ca. 20 bis 60 Å Durchmesser verantwortlich, der sich zwischen den Mikrofibrillen befindet.

Abb.: 29 Das Porenmodell der Farbstoffdiffusion nach **Hori** und **Zollinger⁹⁵**



Die Diffusionsgeschwindigkeit von Farbstoffmolekülen in der Faser wird nach **Hori⁹⁵** maßgeblich durch die Größe der Poren bestimmt. Die Beweglichkeit der Farbstoffmoleküle ist durch das Porensystem sterisch eingeschränkt. Zudem lagern sich Farbstoffmoleküle adsorptiv an den Porenwänden an, werden fixiert und verengen das Porensystem damit noch zusätzlich.

Viskose ist aufgrund ihrer großen inneren Oberfläche in der Lage, mehr Farbstoff aufzunehmen als Baumwolle. Die dichte Mantelschicht der Viskose mit engen Poren läßt den Farbstoff jedoch nur vergleichsweise langsam eindiffundieren, so daß gerade bei Klotzfärbungen von Viskose häufiger Schwierigkeiten auftreten.

2.4.3 Hydrolyse und Fixierung von Reaktivfarbstoffen in Konkurrenz

Bei der Reaktion eines Reaktivfarbstoffes RX mit Cellulose laufen folgende Reaktionen gleichzeitig ab:

- 1) Farbstoff-Cellulose-Reaktion mit der Geschwindigkeitskonstante k_{fix}
- 2) Farbstoffhydrolyse mit der Geschwindigkeitskonstante k_{hyd} .

Das Geschwindigkeitsgesetz dieser Parallelreaktion lautet bei konstanter Temperatur wie folgt:

Abb.: 30 Geschwindigkeitsgesetz der Farbstoffreaktion

$$-d \frac{[\text{RX}]}{dt} = k_{\text{fix}}^{\text{bi}} [\text{Cell-O}^-] [\text{RX}] + k_{\text{hyd}}^{\text{bi}} [\text{OH}^-] [\text{RX}]$$

[Cell-O⁻]: Konzentration an Cellulosationen

[OH⁻]: Konzentration an Hydroxydionen

[RX]: Farbstoffkonzentration

$k_{\text{fix}}^{\text{bi}}, k_{\text{hyd}}^{\text{bi}}$: Geschwindigkeitskonstanten der bimolekularen Reaktion

Wird der pH-Wert bei der Reaktion konstant gehalten, so lassen sich Reaktionskonstanten pseudo-erster Ordnung einführen.

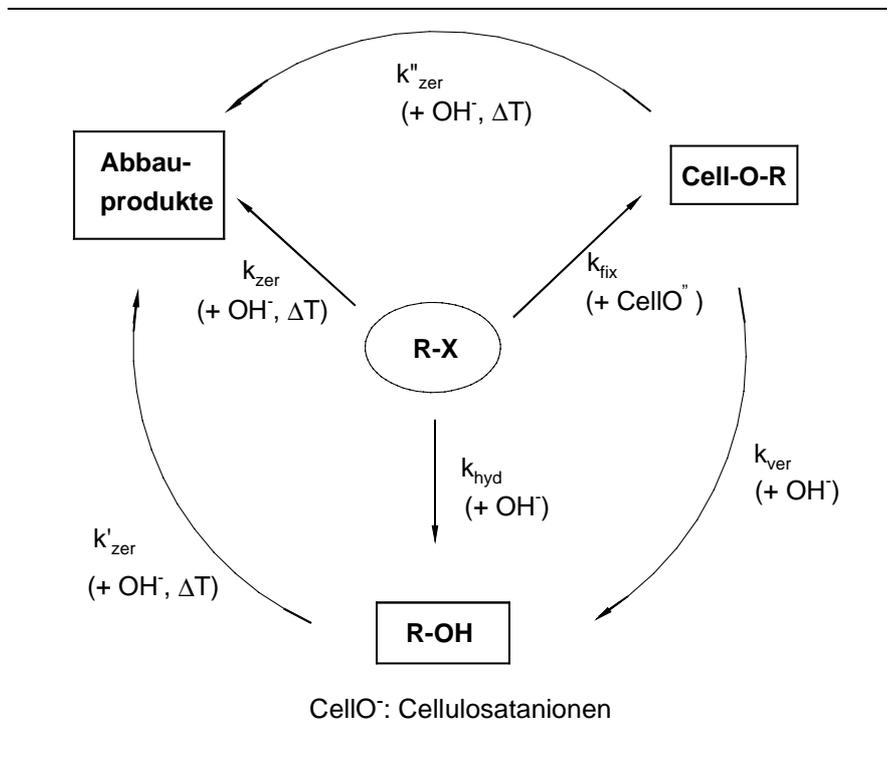
Abb.: 31 Geschwindigkeitsgesetz pseudo-erster Ordnung der Farbstoffreaktion

$$- \frac{[\text{RX}]}{dt} = (k_{\text{fix}}^{\text{ps}} + k_{\text{hyd}}^{\text{ps}}) [\text{RX}]$$

$k_{\text{fix}}^{\text{ps}}, k_{\text{hyd}}^{\text{ps}}$: Geschwindigkeitskonstanten pseudo-erster Ordnung

Luttringer und **Dussy**⁹⁶ geben die unterschiedlichen Reaktionsmöglichkeiten eines Reaktivfarbstoffes R-X wie folgt an (Abb. 32):

Abb.: 32 Mögliche Reaktionen der Reaktivfarbstoffe im Färbebad



Hiernach sind die Geschwindigkeitskonstanten der Zersetzung k_{zer} , k'_{zer} , k''_{zer} und die Geschwindigkeitskonstante der Spaltung der Farbstoff-Faser Bindung k_{ver} sehr viel kleiner als die Geschwindigkeitskonstanten der Fixier- bzw. Hydrolysereaktion k_{fix} und k_{hyd} . Zur Erklärung des Phänomens, daß die Faserreaktion der Hydrolyse bevorzugt wird, wurden verschiedene Hypothesen kontrovers diskutiert.

Eine der ersten Theorien stammt von **Zollinger**⁹⁷. Danach ist die Reaktion der Triazinfarbstoffe eine S_N -Reaktion, in deren zweiten Schritt das Chlor als Anion austritt. Das an die Faser adsorbierte Farbstoffmolekül muß aus sterischen Gründen eine verringerte Hydrolysetendenz besitzen, da bei einem an Cellulose angelagerten Farbstoffmolekül das Chlor nur schwer in Richtung Faseroberfläche ausweichen kann und die Annäherung von Hydroxid-Ionen dadurch erschwert wird. Diese Theorie wurde auch auf VS- und andere Reaktivfarbstoffe ausgedehnt.

Es wurde dann zunächst vermutet, daß im Innern der Faser ein höherer pH-Wert vorhanden und dieser die Ursache der bevorzugten Reaktion mit der Faser sei.

Berechnungen von **Sumner**⁹⁸ zeigen jedoch, daß der pH-Wert in der Fasermatrix sogar niedriger als in der Färbeflotte ist.

Bohnert und **Weingarten**⁹⁹ nehmen aufgrund reaktionskinetischer Messungen an Remazolfarbstoffen eine höhere Reaktionsgeschwindigkeit der Farbstoff-Faserreaktion unter Färbebedingungen an. Aus der Temperaturabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten für die Faserreaktion und der Hydrolyse errechnen sie eine geringere Aktivierungsenergie der Faserreaktion und betrachten dies als die Ursache ihres rascheren Verlaufs.

Dagegen ziehen **Sumner** und **Vickerstaff**⁶⁵ unterschiedliche Konzentrationsverhältnisse von Cellulosationen und Hydroxidionen in der Cellulose zur Erklärung heran. Demnach ist die Konzentration an Cellulosationen am Reaktionsort unter Färbebedingungen 26 mal so groß wie die der Hydroxidionen. Diese Hypothese unterstreichen auch **Preston** und **Fern**¹⁰⁰, die für die Cellulose einen niedrigeren pK_s -Wert ($pK_s = 13,7$) entsprechend einer größeren Dissoziation angeben als für Wasser ($pK_s = 15,7$).

Aufgrund kinetischer Messungen der Reaktionsgeschwindigkeiten kommen **Beckmann**¹⁰¹ **et al.** zu dem Schluß, daß die größere Nucleophilie der Cellulosationen die Reaktionsbilanz zugunsten der Cellulose verschiebt.

Dolby¹⁰² macht die viel höhere Konzentration des Farbstoffes in der Faser für die hohe Selektivität verantwortlich. Der Fixierung mit dem Substrat steht nur die Hydrolyse mit der verhältnismäßig geringen Menge an Porenwasser gegenüber.

Sumner und **Vickerstaff**¹⁰³ haben als erste versucht, eine mathematische Beziehung für die Effektivität einer Reaktivfärbung aufzustellen. Sie haben eine von **Danckwerts**¹⁰⁴ abgeleitete Gleichung auf das Färbeproblem übertragen. Für die Effektivität E der Fixierreaktion erhalten sie folgenden Ausdruck:

Abb.: 33

Gleichung von **Sumner** und **Vickerstaff**¹⁰³

$$E = \frac{O_{\text{spez}}}{FV} * \frac{D_f}{D_s} * \frac{\sqrt{D \cdot k_{\text{fix}}}}{k_{\text{hyd}}}$$

O_{spez} : spezifische Faseroberfläche; FV: Flottenverhältnis; D_f : Farbstoffkonzentration auf der Faser; k_{fix} , k_{hyd} : Geschwindigkeitskonstanten; D_s : Farbstoffkonzentration in der Flotte; D: Diffusionskoeffizient

Gerber¹⁰⁵ weist jedoch darauf hin, daß die obige Gleichung nur für geringe Durchfärbungen gilt, unter normalen Färbebedingungen aber eine vollständige Durchfärbung vorliegt. Die spezifische Oberfläche und der Diffusionskoeffizient sollten deshalb keine Rolle spielen. Er leitete eine Formel ab, nach der sich aus der Substantivität S' , dem Flottenverhältnis FV und dem Fixiergrad FG das Verhältnis von Fixierung zu Hydrolyse, die Selektivität Se , bestimmen läßt.

Abb.: 34 Zusammenhang von Selektivität und Fixiergrad

$$Se = \frac{k_{fix}}{k_{hyd}} = \frac{S' + FV}{S'} * \frac{FG}{1 - FG}$$

k_{fix} : Geschwindigkeitskonstante der Fixierreaktion; k_{hyd} : Geschwindigkeitskonstante der Hydrolysereaktion; FG : Fixiergrad; S' : Substantivität; FV : Flottenverhältnis

Durch HPLC-Untersuchungen konnten **Luttringer** und **Dussy**⁴² die früher gemachte Annahme, daß die Hydrolysegeschwindigkeit auf der Faser und in der Flotte identisch sind, für Modellverbindungen und Reaktivfarbstoffe mit MCT-, DFCP-, MFT- und DCP- Reaktivgruppen experimentell bestätigen. Die Selektivitätswerte der Reaktion waren im untersuchten pH-Bereich relativ konstant und lagen in der Größenordnung von 40. Für das Verhältnis von Cellulosationen zu Hydroxidionen wurde dabei der früher berechnete Wert von 26 übernommen. Mit Hilfe der Selektivität Se^{ps} läßt sich der maximale Fixiergrad FG_{max} eines Farbstoffs wie folgt berechnen:

Abb.: 35 Gleichung nach **Luttringer** und **Dussy**⁴²

$$FG_{max} = A * \frac{Se^{ps}}{Se^{ps} + 1}$$

A: Ausziehgrad; FG: Maximaler Fixiergrad

Mittels dieser Gleichung können der errechnete und der experimentell ermittelte maximale Fixiergrad miteinander verglichen werden.

2.4.4 Die Fixierausbeuten von Reaktivfarbstoffen

Eine der wichtigsten färbetechnischen Kenngrößen eines Reaktivfarbstoffes ist seine Fixierausbeute. Die Fixierausbeute wird definiert als der Quotient von absolut fixierter Farbstoffmenge auf der Faser zur ursprünglich in der Färbeflotte eingesetzter Menge an Farbstoff.

Um bei Ausziehfärbungen hohe Fixierausbeuten realisieren zu können ($\geq 90\%$), ist es oft notwendig, daß mehrere Reaktivanker gleichzeitig im Farbstoffmolekül vorhanden sind. Sollte ein Reaktivanker nicht fixieren, so ist statistisch gesehen die Faser-Farbstoff-Reaktionswahrscheinlichkeit durch die Anwesenheit eines weiteren Reaktivankers erhöht. Das Ausmaß der daraus resultierenden Zunahme des fixierten Farbstoff-Anteils hängt von der Art, Anzahl und Position der Reaktivgruppen im Farbstoffmolekül sowie von ihrer Reaktivität und Kombination ab. Die folgende Tabelle verdeutlicht dies für unterschiedliche Kombinationen von Bireaktivsystemen.

Tab.: 6 Fixierausbeuten von verschiedenen Reaktivankersystemen¹⁰⁶

Beispiel	Reaktivfarbstoff mit den Reaktivgruppen 1, 2 und 3	Reaktivgruppe 1	Reaktivgruppen	
			1 + 2	1 + 3
A		48%	79%	-
B		70%	82%	-
C		35%	-	74%
D		66%	-	93%

Fortsetzung Tab.: 6

Beispiel	Reaktivfarbstoff mit den Reaktivgruppen 1, 2 und 3	Reaktivgruppe 1	Reaktivgruppen	
			1 + 2	1 + 3
E		65%	-	92%
F		80%	-	92%
G		48%	78%	-

: Chromophor; : Brückenglied; : Triazinring

Man kann deutlich erkennen, daß die Fixierausbeute der hochreaktiven Monofluortriazine (B) oder der Fluorchlorpyrimidine (F) durch Einführung einer weiteren Reaktivgruppe nicht wesentlich vergrößert wird. Minderreaktive Monochlortriazine (A, G) reagieren dagegen mit einer beachtlichen Steigerung der Fixierausbeute auf die zusätzliche Reaktivgruppeneinführung. Aus diesem Grunde sollte man annehmen, daß wenn die Einführung von cyclischen Amidin in das Farbstoffmolekül einen positiven Effekt auf das gesamte färberische Verhalten von Farbstoffen hat, dieser dann bei Monochlortriazinen stärker ausfällt als bei Monofluortriazinen (siehe Kapitel 6), da sich eine, wenn auch komplex geartete Verbesserung des färberischen Verhaltens bei schlechter fixierenden Farbstoffen offensichtlich stärker bemerkbar macht.

Die Stellung der zweiten Reaktivgruppe in Bezug zur ersten ist ebenfalls von großer Bedeutung. Sind die Reaktivgruppen am Chromophor gegenüberliegend lokalisiert (isolierte Anordnung), so resultiert eine andere Fixierausbeute, als wenn beide Reaktivgruppen in konjugierter Anordnung (vgl. B und D) stehen.

2.4.4.1 Indirekte Bestimmung der Fixierausbeute

Die indirekten Bestimmungsmethoden beruhen darauf, daß nach der Färbung nicht fixierter Farbstoff durch Extraktion vom Textilmaterial entfernt und dessen Menge zusammen mit dem nicht aufgezogenen Farbstoffanteil anschließend bestimmt wird. Die Extraktion kann dabei mit heißem Wasser¹⁰⁷ oder Lösungsmittelgemischen¹⁰⁸ (DMF/Wasser, Pyridin/Wasser, Acetonitril/Wasser) erfolgen.

In dieser vorliegenden Arbeit wurden sämtliche Färbungen von Reaktivfarbstoffen (Baumwolle und Folie) mit einem Dimethylformamid/Wasser-Gemisch (1:1) behandelt, um den nichtfixierten Farbstoffanteil von der Faser abzulösen. Dazu wurden die Gewebeproben nach der Färbung während 24 Stunden in dem DMF/Wasser-Gemisch (1:1) unter Zusatz von Essigsäure von nicht fixiertem Farbstoff befreit. Das Extraktionsgemisch wurde anschließend spektralphotometrisch untersucht. Die Differenz zwischen dem Farbstoffanteil vor der Färbung und dem nicht fixierten Anteil nach der Färbung ergibt dann die Fixierausbeute. Aus den genannten Extinktionen, der zu Beginn der Färbung (E_{ref}) und während der Färbung (E_{NA} , E_{BA}) entnommenen Proben, berechnen sich Neutral- und Badauszug sowie Fixier- und relative Fixierausbeute (Abb. 36).

Abb.: 36 Bestimmung von Neutral- und Badauszug sowie von Fixier- und relativer Fixierausbeute

$$\text{Neutralauszug NA} = 1 - \frac{E_{NA}}{E_{ref}} ; \quad \text{Badauszug BA} = 1 - \frac{E_{BA}}{E_{ref}}$$

$$\text{Fixierausbeute FA} = 1 - \frac{E_{BA} + E_{EX}}{E_{ref}} ; \quad \text{relative Fixierausbeute rFA} = \frac{FA}{BA}$$

E_{NA} : Extinktion der Färbeflotte nach neutralem Aufziehen des Farbstoffes;

E_{BA} : Extinktion der Färbeflotte nach Abschluß der Fixierreaktion;

E_{EX} : Extinktion der Extraktionsflotte; E_{ref} : Extinktion der Referenzflotte

2.4.4.2 Direkte Bestimmung der Fixierausbeute

Das gefärbte Gewebe wird in 72%-iger Schwefelsäure gelöst. Nach entsprechender Verdünnung mit Wasser wird die Lösung spektralphotometrisch vermessen¹⁰⁹.

Bei Kenntnis des Extinktionskoeffizienten kann dann direkt der Farbstoffanteil auf der Faser bestimmt werden. Problematisch ist dieses Verfahren jedoch bei Farbstoffen, die unter diesen aggressiven Bedingungen zu Abbaureaktionen neigen.

2.4.5 Färbeverfahren in der Praxis

Alle Färbeverfahren für Reaktivfarbstoffe lassen sich in 3 Hauptphasen einteilen. In der Phase 1 zieht der Farbstoff auf die Faser auf und wird oberflächlich bzw. in der Porenstruktur adsorbiert, ohne mit dem Substrat zu reagieren. Die Ausbildung einer kovalenten Faser-Farbstoff-Bindung findet dann in der zweiten Phase statt. Je nach Struktur der Reaktivgruppe bildet sich eine Esterbindung (z.B. Triazine) oder eine Etherbindung (z.B. Vinylsulfone) zwischen Farbstoff und Cellulosekette aus. Das Auswaschen des adsorbierten, nicht fixierten Farbstoffes erfolgt in Phase drei des Färbeverfahrens.

2.4.5.1 Ausziehverfahren

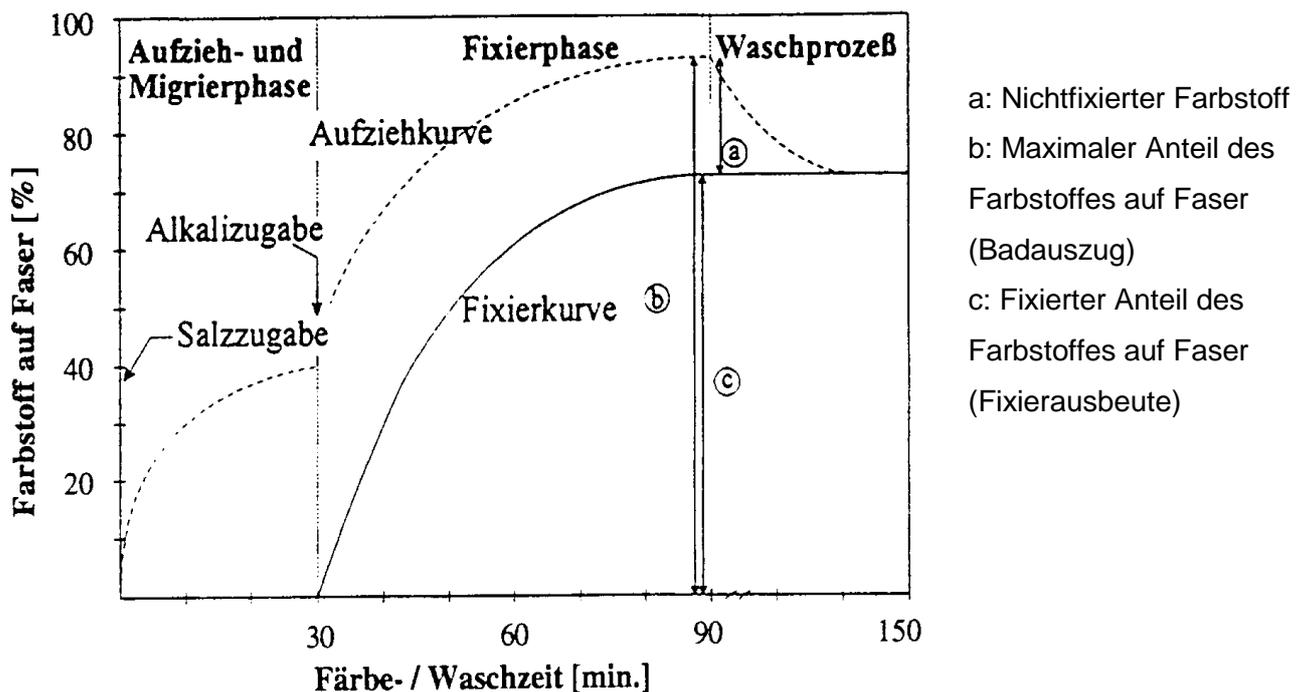
Eine Färbung im Ausziehverfahren wird hauptsächlich bei der Veredlung von Stück-, Maschen- und vorkonfektionierter Ware angewendet. Je nach Farbstoff kann unter verschiedenen Verfahren ausgewählt werden. Die hierfür geeigneten Farbstoffe müssen eine genügend hohe Substantivität aufweisen, um überhaupt mit der Faser in Wechselwirkung treten zu können, um so eine Anlagerung und spätere Fixierung zu ermöglichen. Nur mit hochsubstantiven Farbstoffen ist ein hoher bis quantitativer Badauszug möglich. Gefärbt wird im allgemeinen aus verdünnter Lösung, deshalb sind auch Farbstoffe verwendbar, die eine geringere Löslichkeit besitzen. In der Aufziehphase (Phase 1) zieht der Reaktivfarbstoff auf die Cellulosefaser auf, ohne mit ihr zu reagieren. Die geringe Eigensubstantivität der zur Erzielung brillanter Farbtöne, meist kleinen Farbstoffmoleküle, wird durch Elektrolytzusatz erhöht. In Abhängigkeit von Farbstoffkonstitution und Substrat ziehen unterschiedliche Farbstoffmengen auf, wobei die Gleichgewichtsisotherme einer Freundlich-Isotherme entspricht, wie dies auch vom System Direktfarbstoff/Baumwolle bekannt ist.

Durch Zugabe von Alkali findet dann die Reaktion des Farbstoffs mit der Faser statt (Phase 2). Als Fixieralkali kommen Soda, Natriumhydrogencarbonat, Trinatriumphosphat oder Natronlauge zur Anwendung. Im Alkalischen wird die Farbstoffmenge

auf der Faser noch weiter erhöht, wofür es mehrere Erklärungsmöglichkeiten gibt. Zum einen wird chemisch fixierter Farbstoff aus dem Gleichgewicht entfernt, außerdem quillt die Faser durch den Zusatz von Alkali stärker, so daß die Zugänglichkeit vergrößert wird. Bei einigen Farbstoffen kann die Färbung und die Fixierung im sogenannten All-In-Verfahren gleichzeitig erfolgen, bei schlecht migrierenden Farbstoffen bereitet dieses Verfahren jedoch Probleme. Diese Farbstoffe werden zunächst im Neutralen ausgezogen und danach wird der Fixiervorgang durch Zugabe von Alkali eingeleitet (zweistufiger Ausziehprozeß). Die zeitliche Trennung von Färbung und Fixierung hat vor allem in der Apparatefärberei Vorteile, wenn schwer durchdringbare Wickelkörper oder dichtgeschlagene Gewebe verwendet werden.

Abb.: 37

Ablauf eines zweistufigen Ausziehprozesses

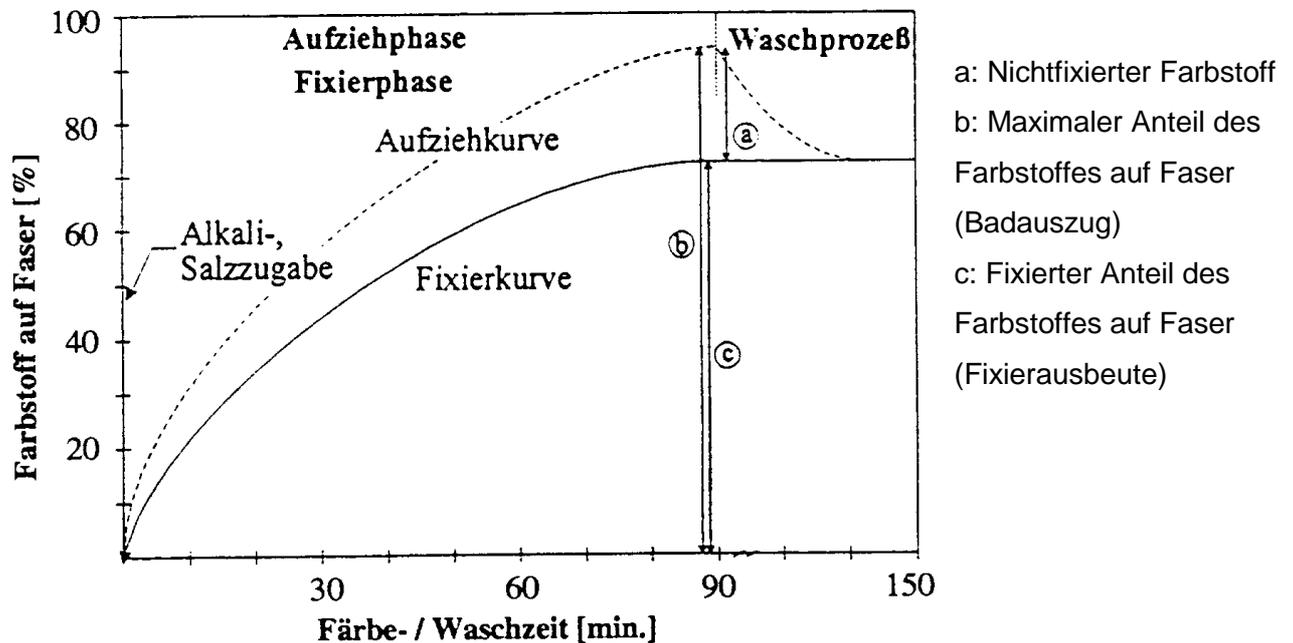


In der vorliegenden Arbeit wurden sämtliche Färbungen, den Empfehlungen der Farbenhersteller folgend, nach dem zweistufigen Ausziehverfahren durchgeführt.

Bei Färbungen mit Vinylsulfonfarbstoffen (z. Teil bei [®]Remazolen) wird auch erfolgreich das All-In-Verfahren praktiziert (Abb. 38).

Abb.: 38

Ablauf des All-In-Färbeverfahrens



2.4.5.2 Klotzkaltverweil (KKV)-Verfahren

Beim KKV-Verfahren wird die alkalische Färbeflotte bei Raumtemperatur und gegebenenfalls unter Elektrolytzusatz mit Hilfe eines Foulards auf das trockene Textilmaterial aufgeklotzt. Der Löslichkeit des Farbstoffs kommt dabei eine wichtige Rolle zu, da für tiefe Färbungen hohe Farbstoffkonzentrationen in der Klotzflotte benötigt werden. Deshalb ist häufig ein Zusatz von 50 bis 150 g/ltr Harnstoff notwendig, um so die Löslichkeit des Farbstoffs in der Klotzflotte zu erhöhen und der Bildung von Farbstoffaggregaten entgegenzuwirken. Nach dem Aufklotzen wird die Ware durch Abquetschen mit Walzen von überschüssiger Lösung befreit. Während des Imprägniervorgangs nimmt ein Teil Gewebe etwa zwei Teile Flotte als Quell-, Haft- oder Oberflächenwasser auf. Nach dem Abquetschen beträgt der Flottenanteil noch etwa 40-50% des Gesamtgewichts. Die Substantivität des Farbstoffs ist zwar lange nicht so entscheidend wie bei Ausziehfärbungen, aber dennoch für die Adsorption an der Faseroberfläche bedeutsam. Ein nicht substantiver Farbstoff kann nicht an der Faser adsorbiert werden, folglich ist die Reaktionswahrscheinlichkeit mit der Faser gering.

Die Faseraffinität darf umgekehrt auch nicht zu hoch sein, da es sonst zu Eendenungleichheit der Färbung, Migrations- und Auswaschproblemen kommt. Nach dem Abquetschvorgang wird die Ware kantengerade aufgerollt und einige Stunden mit oder ohne Rotation gelagert, wobei die Reaktion mit der Faser erfolgt. Eine hohe Substantivität allein gewährleistet jedoch noch kein optimales Fixierergebnis. Die Farbstoffmoleküle müssen sich durch Diffusion gleichmäßig in der Fasermatrix verteilen. Im KKV-Prozeß decken sich die Adsorptions- und Diffusionsphase und werden weitgehend durch die Reaktionsgeschwindigkeit des Farbstoffs mit der Faser bestimmt. Die Reaktionsgeschwindigkeit und damit die Dauer der Lagerung wird über die Alkalimenge in der Klotzflotte gesteuert. Da die Reaktion Alkali verbraucht, ist ein Pufferzusatz, z.B. in Form von Wasserglas, sinnvoll. Um die hohen Naßechnheiten von Reaktivfärbungen zu erreichen, muß am Gewebe haftender, nichtfixierter Farbstoff schließlich durch Auswaschen entfernt werden.

3. Heterocyclische Ringe als Bestandteile von Farbstoffen

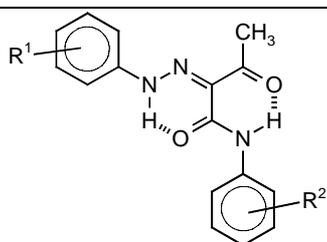
In den letzten zwei Jahrzehnten wurden die Farbstoffhersteller gezwungen, die Produktion von Benzidin und der auf dieser Basis hergestellten Textilfarbstoffe einzustellen. Der Grund war, daß cancerogenes Benzidin aus den fertigen Farbstoffen durch Photodestruktion sowie während der Reduktionsprozesse bei Behandlung von Textilien wieder rückgebildet werden kann²⁹.

Aus diesem Grunde hat sich im Sortiment der Direktfarbstoffe eine Lücke gebildet, welche sich bis heute mit ähnlich guten, preiswerten und universell einsetzbaren Produkten nicht ausfüllen lies. In der letzten Zeit wurde festgestellt, daß bei der Synthese von Azofarbstoffen der Einsatz einer ein cyclisches Amidsystem enthaltenden Diazoverbindung wesentlich die Affinität dieser Farbstoffe den Cellulosefasern gegenüber erhöht²⁷. Dank dem Vermögen von 5- und 6-gliedrigen heterocyclischen Ringen zur Bildung von intermolekularen H-Brücken-Bindungen, sowohl zwischen den Farbstoffmolekülen wie auch zwischen dem aggregierten Farbstoff und den Celluloseketten, ist es unter anderem gelungen, Monoazo-Direktfarbstoffe zu gewinnen, die bezüglich ihrer Affinität mit Bisazo- oder Trisazofarbstoffen konkurrieren können.

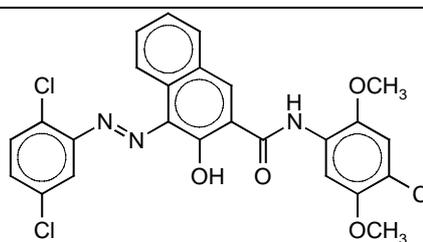
3.1 Pigmente mit cyclischen Amididen

Pigmente werden definiert als kristalline Teilchen, die im Anwendungsbereich unlöslich sind. Ihre Eigenschaften werden hauptsächlich durch Kristallaufbau, Teilchengröße und der chemischen Konstitution bestimmt. Sie finden u.a. Verwendung auf dem Lack-, Druckfarben und Kunststoffgebiet sowie bei der Spinnfärbung. Zwei Beispiele für Azopigmente sind in Abb. 39 abgebildet.

Abb.: 39 Verschiedenfarbige Azopigmente in Handelssortimenten



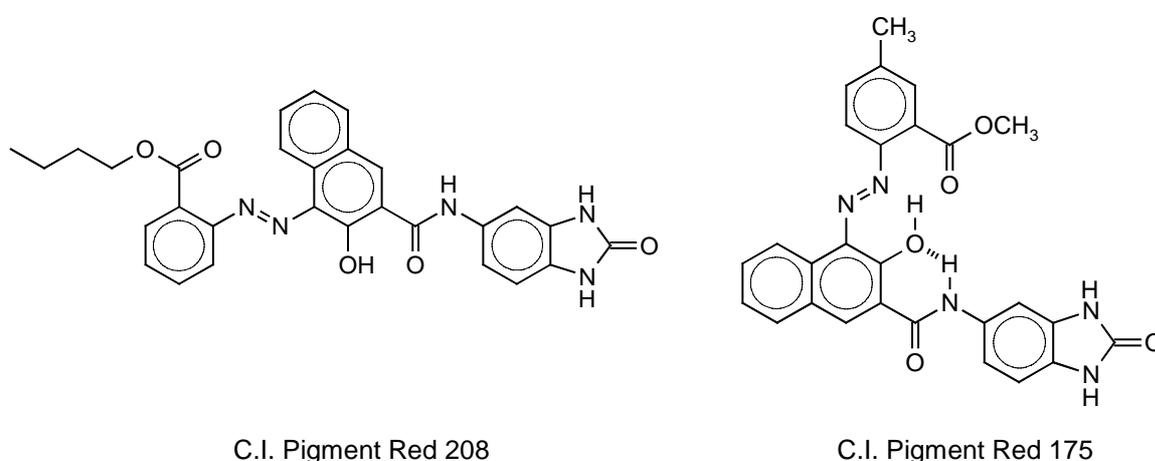
C.I. Pigment Yellow 1
 $R^1 = 2\text{-NO}_2$ und 4-CH_3
 $R^2 = \text{H}$



Chlor-Derivat von
 C.I. Pigment Brown 1

Auf **Schilling** und **Dietz**¹¹⁰ geht die Entwicklung der Benzimidazolone-Pigmente in den frühen sechziger Jahren zurück¹¹¹. Die Einführung von Carbonamidgruppen in Form heterocyclischer 5- oder 6-Ringe, insbesondere in die Kupplungskomponente, brachte hinsichtlich Lösemittel- und Migrationsechtheiten die besten Ergebnisse. Von allen cyclischen Amidkomponenten ließen sich mit Benzimidazolonen die besten Ergebnisse bzgl. der Echtheitsanforderung erzielen, so daß daraus einige Handelspigmente resultierten.

Abb.: 40 Monoazopigmente mit Benzimidazolone-Resten¹¹¹



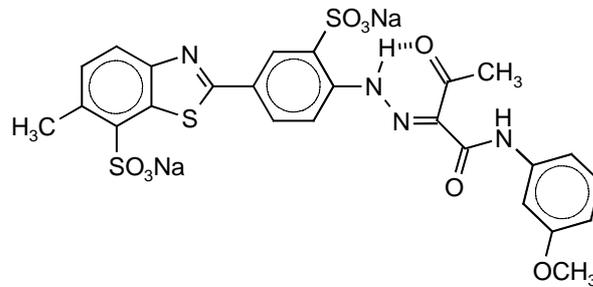
Die Benzimidazolone-Gruppierung in der Kupplungskomponente erlaubt die Herstellung einer großen Vielfalt von roten und braunen Monoazopigmenten durch die Verwendung verschiedener Diazokomponenten. Die Benzimidazolone-Pigmente zeichnen sich nicht nur durch sehr gute Licht- und Witterechtheit, sondern vor allem auch durch einwandfreie Lösemittel-, Ausblut-, Ausblüh- und Migrationsechtheiten aus. Sie erfüllen damit die hohen Anforderungen, die an das Einfärben hochwertiger Einbrennlacke und thermoplastischer Kunststoffe gestellt werden¹¹¹.

3.2 Direktfarbstoffe mit cyclischen Amidon

Direktfarbstoffe werden nahezu ausschließlich zum Färben von Baumwolle und Celluloseregeneratfasern benutzt. Die Farbstoffmoleküle, die im Anwendungsmedium löslich sind, lagern sich beim Färben in Faserhohlräume der Cellulosestruktur ein. Azofarbstoffe bilden hierbei den überwiegenden Teil der Direktfarbstoffklasse. Monoazofarbstoffe besitzen in der Regel kaum die notwendige Affinität, um für das

Färben auf Cellulosefasern geeignet zu sein. Ein gelber Monoazofarbstoff, der jedoch ausreichend substantiv für das Färben von Cellulose ist, ist Direct Yellow 27 (Abb. 41).

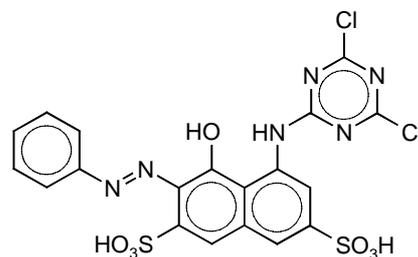
Abb.: 41 C.I. Direct Yellow 27



Angeregt durch die hohe Echtheiten der Monoazopigmente mit cyclischen Amidgruppierungen wie Hostperm (Hoechst) versuchten **Szadowski** und **Niewiadomski**^{27-29,112,117} dieses Konzept auf wasserlösliche Direktfarbstoffe zu übertragen. Sie synthetisierten eine Reihe von Mono- und Bisazodirektfarbstoffe mit cyclischen Amiden und verglichen diese mit Farbstoffen, die diese aromatischen Amide nicht enthielten.

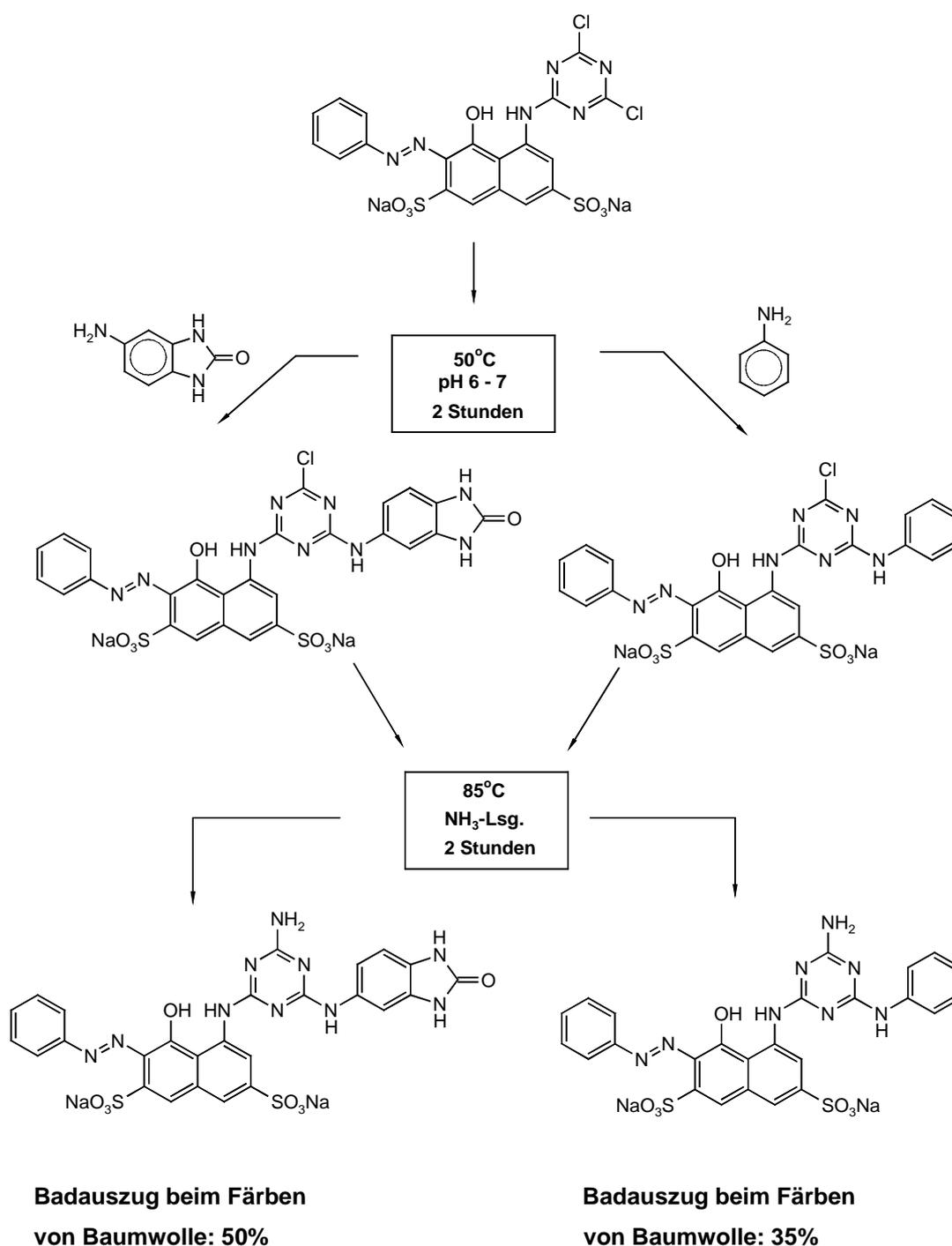
Die Synthesen gestalteten sich relativ einfach. Als Edukt fungierte unter anderem nachfolgender Reaktivfarbstoff auf H-Säure Basis:

Abb.: 42 H-Säure-Reaktivfarbstoff



Dieser Dichlortriazin-Reaktivfarbstoff wurde einer Kondensation mit 5-Amino-1,3-Benzimidazol bzw. mit Anilin unterworfen. Das zweite Chloratom in der Dichlortriazingruppe wurde durch eine Aminogruppe ersetzt (siehe folgende Abbildung). Die so entstandenen Farbstoffe wurden durch Massenspektrometrie und Kernspinresonanz sowie durch Elementaranalyse hinreichend charakterisiert.

Die resultierenden Färbepaare wurden dann jeweils bezüglich ihrer Substantivität miteinander verglichen. Hierbei wurde festgestellt, daß alle Farbstoffe, welche ein cyclisches Amidsystem enthalten, ein bedeutend höheres Ausziehvermögen besitzen als analoge Farbstoffe mit Phenylrest. In einigen Fällen bewirkt der Benzimidazolrest einen Zuwachs des Ausziehvermögens von ca. 50%²⁷.

Abb.: 43**Synthese der Benzimidazol-Direktfarbstoffe²⁷**

Für die erhöhte Affinität solcher Farbstoffe, welche den Benzimidazolrest enthalten, im Vergleich zu Farbstoffen mit dem Phenylrest, sprechen auch die Werte der chromatographischen Konstanten R_f , die in allen Fällen für „Phenyl“-Farbstoffe wesentlich höher liegen als für „Benzimidazol“-Farbstoffe.

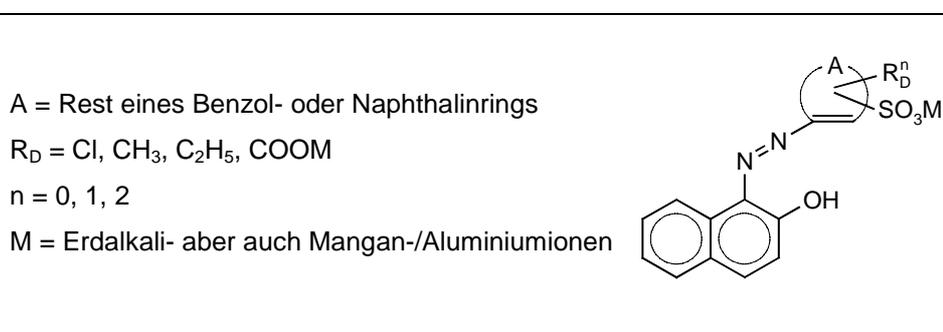
Es wurde zudem beobachtet, daß die Lichtechtheit der unter Einsatz von „Benzimidazol“-Farbstoffen erstellten Färbungen meistens etwas größer ist als die bei analogen „Phenyl“-Farbstoffen. Auch dieses Phänomen weist auf eine höhere Farbstoffaggregation der „Benzimidazol“-Farbstoffe im Vergleich zu „Phenyl“-Farbstoffen hin.

3.3. Eigenschaften und Strukturen von Pigmenten und Direktfarbstoffen mit cyclischen Amidnen

Farbstoffe und Pigmentmoleküle mit cyclischen Amidkomponenten besitzen, wie bereits erwähnt, eine starke Neigung zur Aggregation, die hervorgerufen wird durch die Ausbildung von intra- und intermolekularen H-Brücken.

Zunächst waren Pigmente gefunden worden, die durch Ausbildung einer polaren Struktur im organischen Medium unlöslich gemacht wurden: Durch Erdalkali- oder Mangansalzbildung bei mit Sulfonsäure- oder Carbonsäuregruppen vorliegenden Farbstoffen erhält man unlösliche Salze („Lacke“)¹¹³.

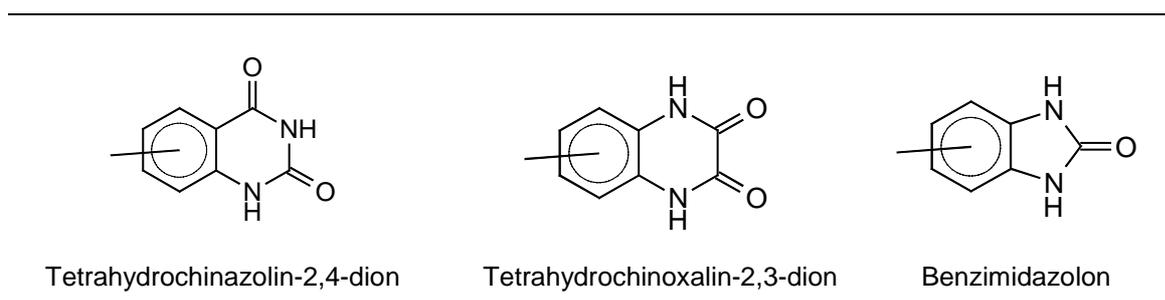
Abb.: 44 Verlackte β -Naphthol-Pigmente



Der nächste Schritt bestand in der Einführung von Gruppen, die das Pigmentmolekül zwar hydrophiler machten, jedoch nicht so stark, daß Lösung in Wasser auftreten kann. Beste Ergebnisse wurden hier mit der Carbonamidgruppe erzielt. Die zusätzliche

Einführung mehrerer Gruppen, z.B. in Naphthol AS-Pigmente, hat zu sehr lösemittel- und migrationsechten Pigmenten geführt¹¹⁴. Später erfolgte die Einführung von 5- und 6-gliedrigen heterocyclischen Ringen in das Pigmentmolekül. Neben Tetrahydrochinazolin-2,4-dion und Tetrahydrochinoxalin-2,3-dion hat sich vor allem die Benzimidazol-Gruppierung als vorteilhaft herausgestellt.

Abb.: 45 Übersicht über wichtige 5- und 6-gliedrige heterocyclische Ringe in Pigmenten



Die in den letzten Jahren an je einem gelben und an einem roten Benzimidazol-Pigment durchgeführten Röntgen-Einkristalluntersuchungen ergaben zunächst auf den ersten Blick vergleichbare Ergebnisse mit den bekannten Kristallstrukturen von Naphthol AS-Pigmenten^{115,116} (Abb. 46 und 47).

Abb.: 46 Strukturen der Benzimidazolpigmente Yellow 23 und Red 7

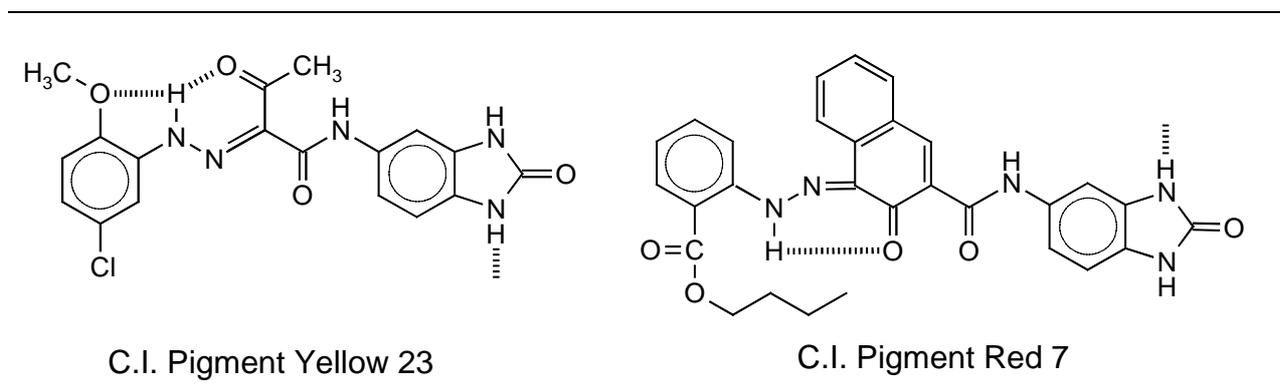
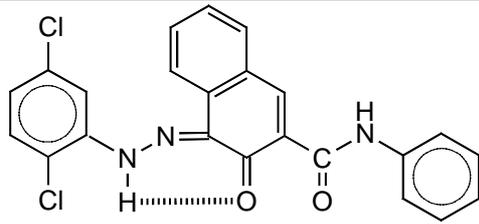
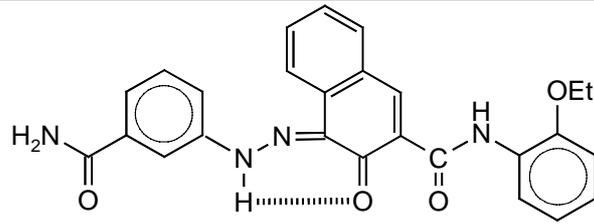


Abb.: 47Beispiele von Naphthol AS-Pigmenten¹¹⁴

C.I. Pigment Red 2



C.I. Pigment Red 170

Sowohl die Benzimidazolone enthaltenden Pigmente als auch die AS-Pigmente, zeichneten sich durch das Vorliegen der Moleküle in der Oxohydrazone-Form, einer großen Zahl von intramolekularen Wasserstoffbrücken, dem Vorliegen von gegabelten Wasserstoffbrücken und dem planaren Bau der Moleküle aus.

Während aber alle bisher mittels Röntgenstrukturanalyse untersuchten gelben und roten Azopigmente ausschließlich intramolekulare Wasserstoffbrücken-Bindungen aufweisen und zwischen den Molekülen im Kristall aufgrund relativ großer Abstände nur van-der-Waals-Beziehungen bestehen können, wurden mit den beiden Benzimidazolone-Typen zum ersten Mal Azopigmente mit zusätzlichen intermolekularen Wasserstoffbrücken gefunden. Sowohl Pigment Yellow 23 wie auch Pigment Red 7 weisen diese Bindungen flächenförmig auf, so daß bei den genannten Pigmenten eine Bänderstruktur realisiert ist (Abb. 48).

Abb.: 48a

Bänderstruktur von Pigment Yellow 23

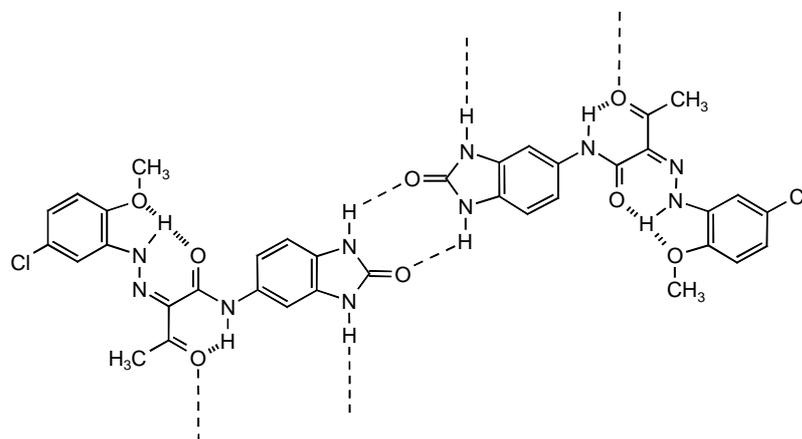
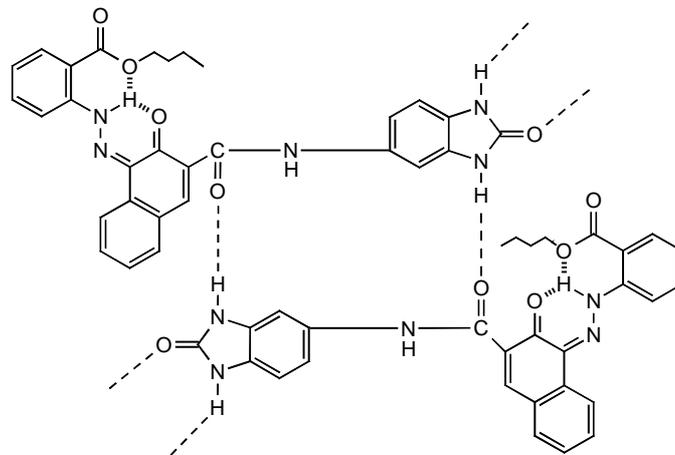


Abb.: 48b

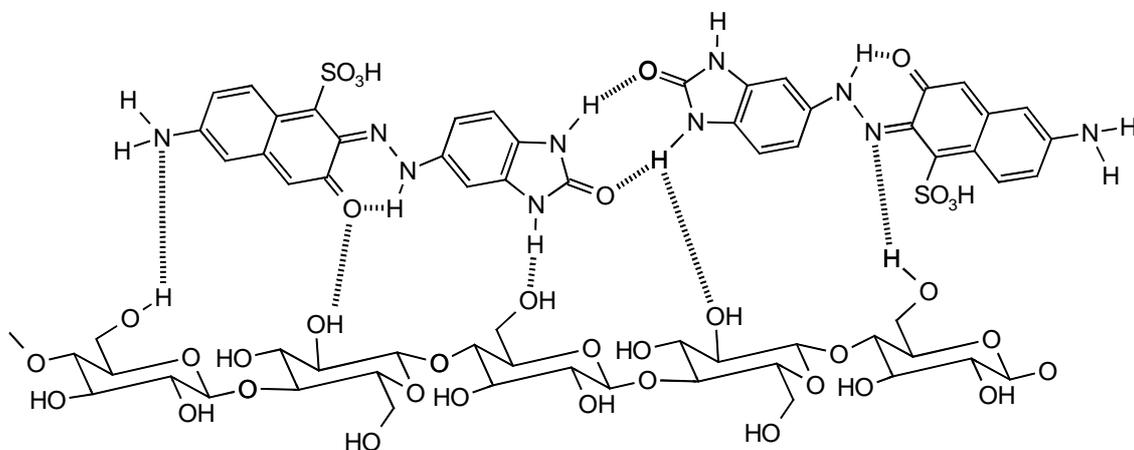
Bänderstruktur von Pigment Red 7



Die Struktur dieser Benzimidazol-Pigmente stellt damit einen neuen Typ von Azopigmenten dar. Die sehr guten Lösemittel- und Migrationsechtheiten aller Benzimidazol Pigmente haben wahrscheinlich ihre Ursache in diesem bisher bei keinem anderen Azopigment gefundenen Strukturprinzip.

Bei den synthetisierten Direktfarbstoffen werden ähnliche H-Brücken-Bindungen vermutet. Durch die Möglichkeit der intra- und intermolekularen H-Brückenbildung kann es ebenfalls zur Ausbildung einer Art Bänder-Struktur kommen.

Abb.: 49 Aggregation eines Benzimidazol-Direktfarbstoffes und Wechselwirkung mit der Cellulosekette nach **Szadowski/Niewiadomski**^{27,28,29,120}



Die Aggregatbildung scheint jedoch temperaturabhängiger Natur zu sein. Bei niedrigen Temperaturen im Färbebad liegen diese Farbstoffe aggregiert vor. Erhöht man jedoch die Temperatur, so desaggregieren sie und können dadurch besser in die Faser diffundieren. Bei nachfolgender Temperaturabsenkung schließlich reaggregieren die Direktfarbstoffe wieder in der Faser. Dadurch lassen sich die verbesserten Echtheitseigenschaften dieser Farbstoffe erklären. Die Stellung des Benzimidazol-Restes hat hierbei, wie schon eingangs erwähnt, einen beachtlichen Einfluß auf die Fähigkeit des Farbstoffes zur Aggregation und Desaggregation. Nur bei direkter Konjugation des cyclischen Amids mit dem Chromophor-System ist der Farbstoff in der Lage, bei höherer Temperatur zu desaggregieren. Ist die cyclische Amidgruppe jedoch isoliert, resultiert nur eine geringe Erhöhung des Neutralauszugs, da der Farbstoff zwar insgesamt substantiver ist, aufgrund seiner Aggregatgröße jedoch deutlich schlechtere Diffusionseigenschaften aufweist.

4. Theorie und Synthese des Reaktivankermodells

4.1 Modell des optimierten Reaktivankers

Wie schon in der Einleitung erwähnt, besteht die Überlegung, daß Reaktivgruppen, die sich an einem cyclischen Amidsystem befinden, besonders effektiv an die Cellulosekette andocken und mit verbesserten Ausbeuten mit den Hydroxylgruppen der Anhydroglucoseeinheit reagieren. Hierbei ist zu berücksichtigen, daß der Abstand H-Brücke-Donor zu Akzeptor von 2.75 Å in cyclischen Amididen genau in das Wasserstoffbrücken-Netzwerk der Cellulosekette paßt, das aus der Literatur bekannt ist^{118,119,122}.

Abb. 50 zeigt hierzu die Abstände in cyclischen und offenkettigen Amididen im Vergleich.

Abb.: 50 Cyclische- und offenkettige Amidstrukturen im Vergleich



links: Torsionswinkel 0° in cyclischen Amididen

rechts: Torsionswinkel 180°; zusätzlicher Freiheitsgrad wegen möglicher Drehung,

alle Abstände in Å

Eine optimale Ausbildung der H-Brücken zwischen Amidkette und Cellulosekette ist die entscheidende Voraussetzung für das Andocken des Amids bzw. amidhaltigen Farbstoffes an die Substratoberfläche.

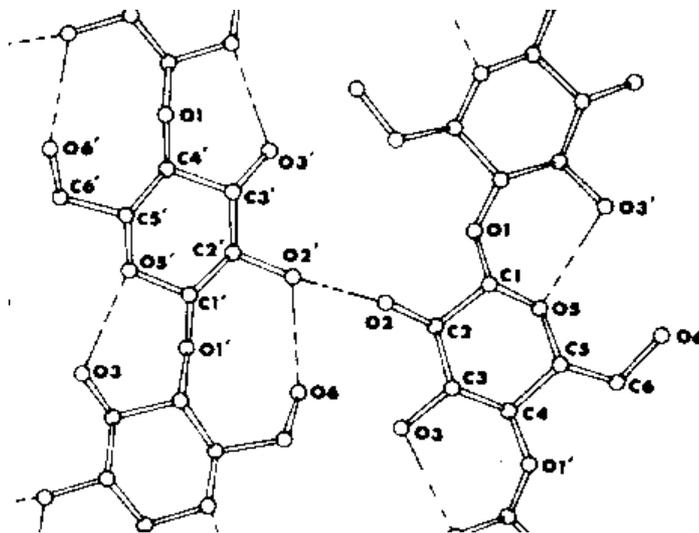
Da Carbonamide in der Regel einen Torsionswinkel H-N-C=O von 180° aufweisen, ist der O-H-Abstand mit 3.18 Å viel zu lang, um optimal mit den Hydroxylgruppen O2'/O6 bzw. O'/O3 der Cellulosekette wechselwirken zu können. Cyclische Amide haben aufgrund des fehlenden Torsionswinkel einen H-Brücken-Donor-Akzeptor-Abstand von 2.75 Å. Solche cyclischen Amidgruppierungen sind in der Tat sehr günstig

für die Substantivität vor allem kleiner Farbstoffmoleküle, was im vorangehenden Kapitel bereits ausführlich erläutert wurde.

Aus röntgenographischen Arbeiten ist die Einheitszelle der Cellulose bekannt. Die Länge der Elementarzelle beträgt 10.3 \AA ^{119,122}. Dies ist der O-O'-Abstand der Cellobioseeinheit, der kleinsten sich wiederholenden Einheit der Cellulosekette.

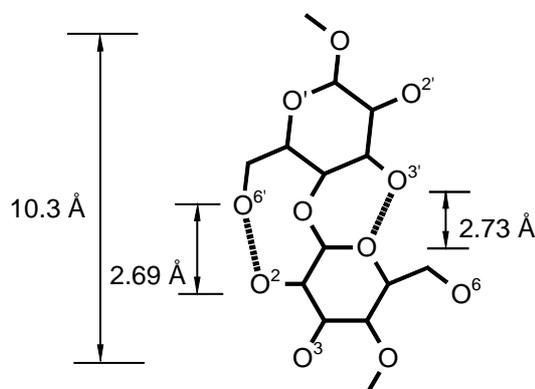
Abb. 51 zeigt hierzu die inter- und intramolekularen Wasserstoffbrückenbindungen in der (110)-Ebene der Einheitszelle von Cellulose I.

Abb.: 51 Inter- und intramolekulare Wasserstoffbrücken in Cellulose I entlang der (110)-Ebene der Original-Einheitszelle.



Die Geometrie der Kette wird durch zwei intramolekulare Wasserstoffbrücken innerhalb der Cellobioseeinheit bestimmt⁴², nämlich zwischen O3/O' und O6/O2'. Diese Abstände wurden nun als begrenzende Parameter (Constraints) definiert, um auf dieser Basis die Geometrie der Cellobioseeinheit optimieren zu können^{119,122}. Ohne Constraints hätte man zufällige Geometrien erhalten, da die Glucoseeinheiten um die 1,4-O-Brücke relativ frei drehbar sind.

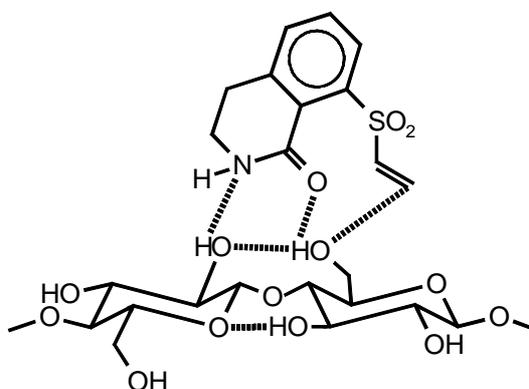
Abb.: 52 Abstände intramolekularer Wasserstoffbrücken-Bindungen in der Cellulosekette nach **Blackwell**^{119,122}



Es konnte durch Kraftfeldberechnungen gezeigt werden, daß durch Annelierung eines Benzolringes an ein cyclisches Amid, welcher in *ortho*-Position zur CO- bzw. NH-Funktion als faserreaktive Gruppe eine Vinylsulfonyl-Gruppe enthält, ein geometrisch passendes Reaktivanker-Andocksystem vorliegen sollte.

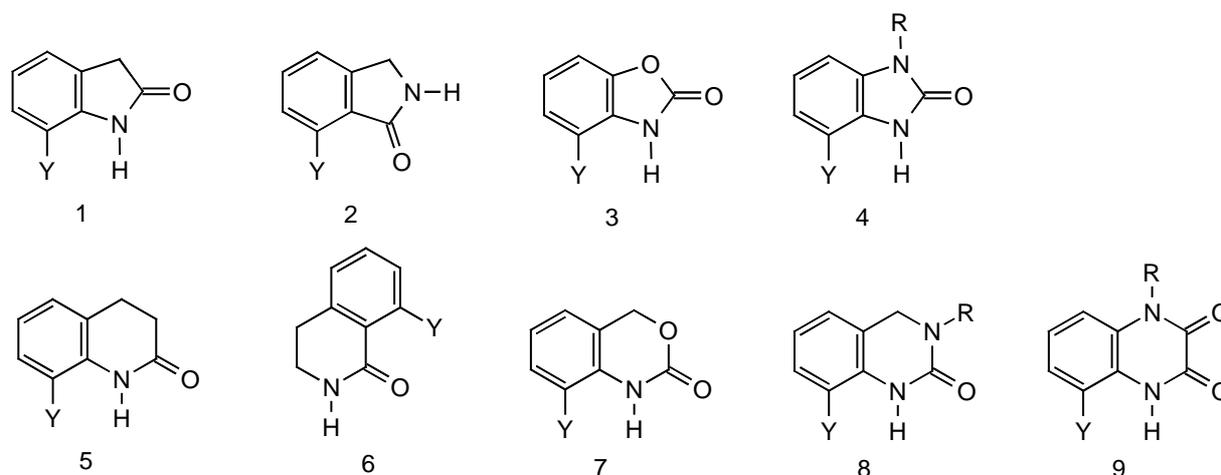
Abbildung Nr. 53 zeigt für das Beispiel des 8-Vinylsulfonyl-3,4-dihydro-2*H*-isochinolinons die durch Kraftfeldberechnungen erhaltene Moleküldarstellung. Der Abstand der OH-Gruppe am C6-Atom im Cellulosemolekül zum endständigen C-Atom der Vinylsulfonylgruppe beträgt nach dieser Rechnung 2.2 Å, so daß durch Relaxation des Gesamtsystems eine für die Reaktion günstige Anordnung erreicht werden kann.

Abb.: 53 Andocken und Vororientierung von 8-Vinylsulfonyl-3,4-dihydro-2*H*-isochinolinon an der Cellulosekette



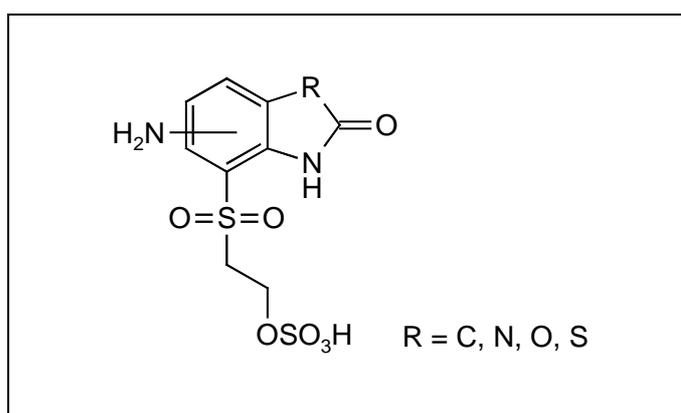
Solche passende Reaktivanker-Andocksysteme können **Dihydroindolinone** (1), **Dihydroisoindolinone** (2), **3H-Benzoxazolone** (3), **Dihydrobenzimidazolone** (4), **Dihydrochinolinone** (5), **Dihydroisochinolinone** (6), **Dihydrobenzoxazinone** (7), **Dihydrochinazolinone** (8) oder **Dihydrochinoxalinone** (9) sein, wobei der faserreaktive Vinylsulfonrest Y die in der Abbildung Nr. 54 gezeigte Anordnung hat.

Abb.: 54 Geeignete Reaktivankersysteme; Y = reaktiver Rest vom Typ Vinylsulfon



Der Reaktivanker könnte als Diazokomponente oder als Triazinsubstituent zum Aufbau von neuartigen Reaktivfarbstoffen Verwendung finden. Hierzu müsste noch zusätzlich eine Aminogruppe in den aromatischen Kern eingeführt werden, was durch Nitrierung und anschließende Reduktion möglich sein sollte (Abb. 55).

Abb.: 55 Reaktivankermodell



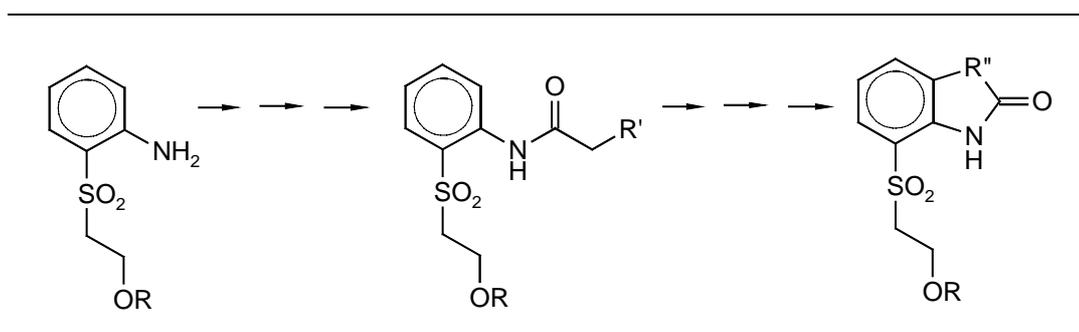
4.2 Syntheseversuche zur Darstellung des Reaktivankermodells mit 2-(β -Hydroxyethylsulfonyl)-anilin als Ausgangssubstanz

Die gezielte nucleophile oder elektrophile Einführung des Schwefels in die *ortho*-Position zur CO- oder NH-Gruppe (bei geeigneten cyclischen Amiden, siehe Abb. 54) scheint nur schwer möglich zu sein. Zum einen ist der Aromat durch die vorhandene Nitrogruppe stark deaktiviert (bei elektrophiler Schwefel-Einführung), zum anderen ist das Amidsystem nicht ausreichend stabil gegenüber den Reaktionsbedingungen, die für eine erfolgreiche Synthese des Sulfatoethylsulfonankers notwendig sind. Erschwerend kommen noch die Probleme hinzu, die durch die mangelnde Regio-selektivität der Sulfonierungsreaktionen entstehen. Im folgenden wird deshalb versucht, ausgehend von 2-(β -Hydroxyethylsulfonyl)-anilin (*Ortho*-Base) zu den Ziel-substanzen zu gelangen, so daß bei vorinstallierter Reaktivgruppe der Ringschluß zum cyclischen Amid vollzogen wird.

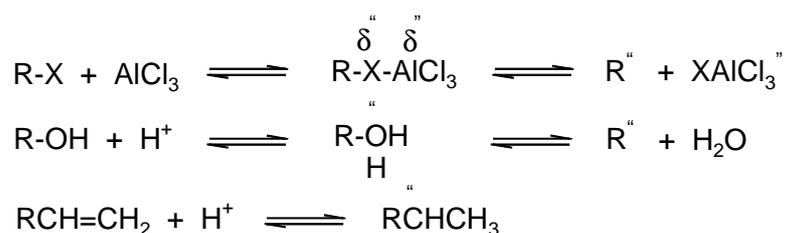
4.2.1 Intramolekulare Cyclisierung durch Friedel-Crafts-Alkylierungs-Reaktionen

In dieser Arbeit wurde, wie schon erwähnt versucht, der Realisierung des Reaktivankermodells auf folgendem Wege näher zu kommen: 2-(β -Hydroxyethylsulfonyl)-anilin (*Ortho*-Base) wurde zunächst in die entsprechende Anilide mit funktionellen Gruppen überführt, um über eine Friedel-Crafts-Alkylierungsreaktion anschließend den Ringschluß zu erzielen.

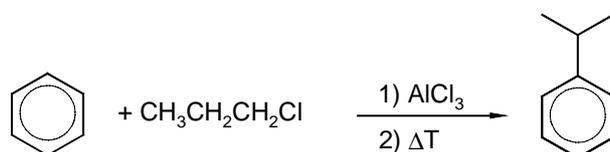
Abb.: 56 Synthesestrategie zur Darstellung des Reaktivankers via Friedel-Crafts-Alkylierung



Friedel-Crafts-Reaktionen gehören zu den wichtigsten Methoden zur Einführung von Kohlenstoffsubstituenten an aromatische Ringe. Als reaktive Elektrophile fungieren entweder freie Carbenium- oder Acylium-Ionen oder aber polarisierte Komplexe, die noch die Abgangsgruppen tragen. Zur Erzeugung der alkylierenden Spezies werden verschiedene Kombinationen von Reagenzien verwendet. Dazu gehört die Kombination von Alkylhalogeniden mit Lewisäuren, wie z.B. Aluminiumtrichlorid, sowie von Alkoholen oder Alkenen mit starken Säuren.



Wegen der Beteiligung von Carbenium-Ionen sind Friedel-Crafts-Alkylierungen oft von Umlagerungen der alkylierenden Gruppe begleitet. Beispielsweise beobachtet man bei der Verwendung von n-Propylhalogeniden in vielen Fällen die Einführung einer Isopropylgruppe¹²⁶.



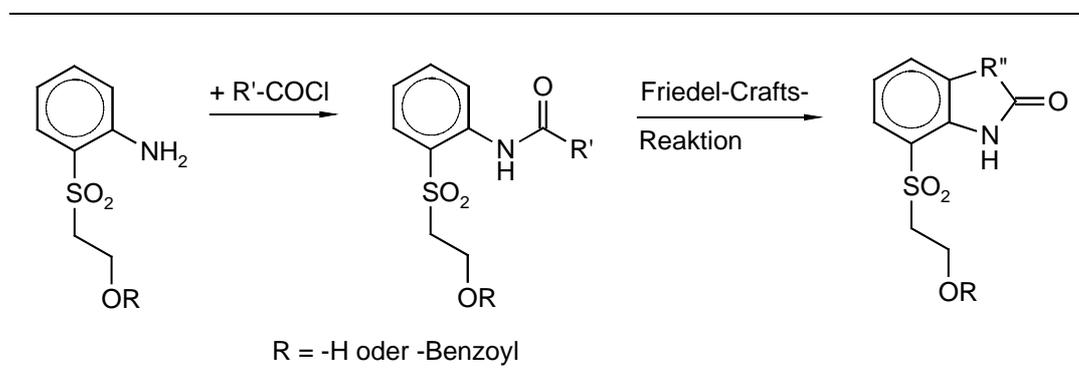
Da Friedel-Crafts-Alkylierungen zum Teil reversibel verlaufen, können die Substituenten am Ring von einer Position zu einer anderen wandern. Diese Wanderungen sind thermodynamisch kontrolliert und führen bevorzugt zu den Produkten mit der geringsten Wechselwirkung zwischen den Substituenten¹²⁷. Mehrfachreaktionen schränken das Anwendungsgebiet dieser Alkylierungen weiter ein, da die Reaktivität des Ringes gegenüber einer weiteren Substitution durch die Alkylgruppe erhöht wird¹²⁷. Die relative Reaktivität von Friedel-Crafts-Katalysatoren ist zwar nicht quantitativ bestimmt worden, jedoch haben vergleichende Untersuchungen mit einer Reihe von verschiedenen Benzylhalogeniden zu den in Tabelle 7 gezeigten qualitativen Einordnungen geführt.

Tab.: 7 Relative Aktivitäten von Friedel-Crafts-Katalysatoren¹²⁸

Sehr aktiv	mäßig aktiv	schwach aktiv
AlCl ₃ , AlBr ₃	InCl ₃ , LnBr ₃ , SbCl ₅	BCl ₃ , SnCl ₄
GaCl ₃ , GaCl ₂	FeCl ₃ , AlCl ₃ -CH ₃ NO ₂	TiCl ₄ , TiBr ₄
SbF ₅ , MoCl ₅	SbF ₅ -CH ₃ NO ₂	FeCl ₂

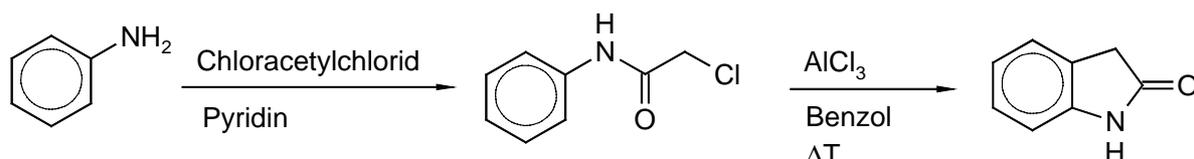
Auf der Basis von Friedel-Crafts-Reaktionen erzielt man auch bei intramolekularen Cyclisierungen zum Teil hervorragende Ergebnisse¹²⁹⁻¹³⁴, wie nachstehend noch erläutert wird.

Für die intramolekulare Alkylierungsreaktionen wurde die *Ortho*-Base mit den in Abb. 58 aufgeführten Säurechloriden zu den entsprechenden Aniliden umgesetzt. Ausgehend von diesen Aniliden sollte versucht werden, die in Abb. 58 aufgeführten cyclischen Amide zu synthetisieren (siehe auch Abb. 57).

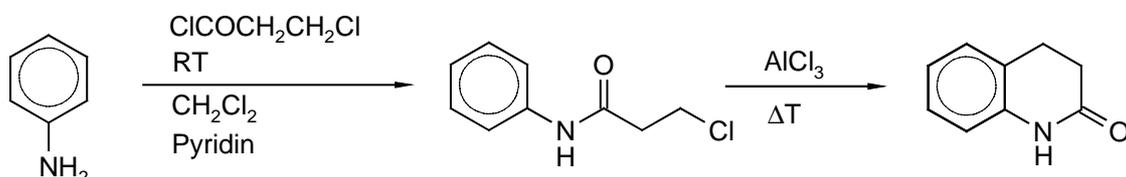
Abb.: 57 Synthesestrategie zur Darstellung des Reaktivkernmodells via Friedel-Crafts-Alkylierung**Abb.: 58** Verwendete Säurechloride zur Darstellung der Anilide

R'-COCl	R'	cyclisches Amid	R''
Chloracetylchlorid	Cl-CH ₂ -	2-Dihydro-2-indolon	-CH ₂ -
Chlorpropionylchlorid	Cl-CH ₂ -CH ₂ -	2-Dihydro-2-chinolinon	-CH ₂ CH ₂ -
Acrylsäurechlorid	H ₂ C=CH-	2-Dihydro-2-chinolinon	-CH ₂ CH ₂ -
Zimtsäurechlorid	Ph-CH=CH-	Carbostyryl	-CH=CH-

Nachfolgend wird gezeigt, daß ähnliche Ringschlußreaktionen in der Literatur beschrieben sind. Die Darstellung von Indolon ausgehend von Anilin ist in der Literatur in zahlreichen Veröffentlichungen beschrieben¹³⁵⁻¹³⁹. **Stolle**¹³⁵ synthetisierte ausgehend von Anilin zunächst das Chloracetylanilid. Anschließend wurde in einer Friedel-Crafts-Reaktion der Ringschluß mit Aluminiumtrichlorid als Katalysator in 80%iger Ausbeute erzielt.

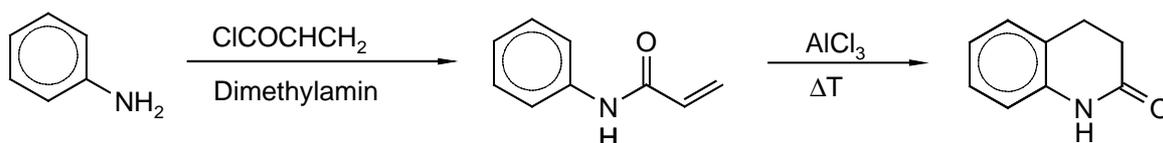


Nicht bekannt jedoch ist diese Umsetzung ausgehend von der 2-(Chloracetamido)-benzolsulfonsäure. Die Synthese von 2-Chinolinon ist ebenfalls sehr ausführlich in zahlreichen Veröffentlichungen beschrieben. Ausgehend von Anilin wurde zunächst mit Chlorpropionylchlorid das 3-Chlorpropionylanilid dargestellt¹⁴⁰⁻¹⁴³. Anschließend wurde in einer Friedel-Crafts-Alkylierungsreaktion der intramolekulare Ringschluß zum 2-Chinolinon vollzogen^{129,140,141}. **Desos et al.** gelang es so, das 2-Chinolinon mit einer Ausbeute von 85% zu synthetisieren.



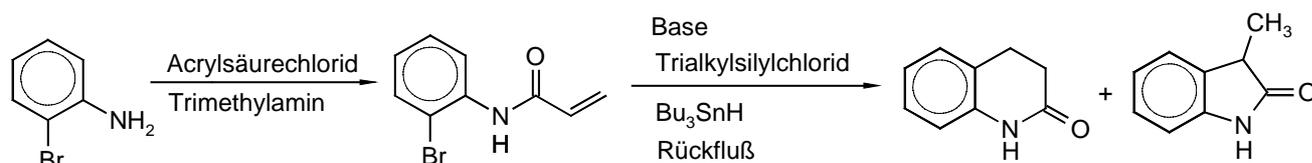
Da wie bereits erwähnt, die *Ortho*-Base als Edukt für die Cyclisierungsreaktionen eingesetzt werden soll, stellt sich die Frage, ob der intramolekulare Ringschluß nicht durch die sehr stark elektronegative Sulfonylgruppe gehemmt wird. Der Literatur waren keine Hinweise zur Umsetzung von Sulfon- oder Sulfonsäure substituierten Anilinen zu entnehmen, die zu dem gewünschten 2-Chinolinon führen.

Eine andere Variante zur Darstellung von 2-Chinolinon verläuft über das Acrylsäureanilid. **Moureu**¹³⁰ **et al.** setzten Anilin mit Acrylsäurechlorid zum Acrylsäureanilid um. Anschließend wurde in einer Friedel-Crafts-Alkylierungsreaktion mittels Aluminiumtrichlorid als Katalysator mit 85% Ausbeute der Ringschluß zum 2-Chinolinon vollzogen.

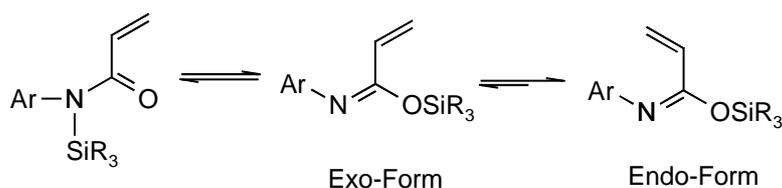


Weitere direkte Umsetzungen des Anilins mit Acrylsäurechlorid, die Ringschlüsse dieser Art beschreiben, kann man der Patentliteratur¹⁴⁴ entnehmen.

Canoira^{131,132} und **Jones**¹³³ setzen das 2-Bromacrylanilid u. a. zu Dihydrochinolin-2-on um.

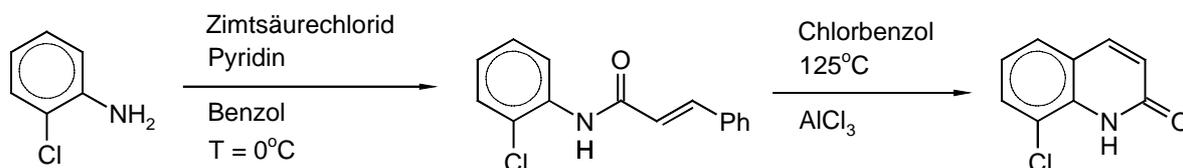


Intermediär wurde hierbei zunächst der Amid-Stickstoff des 2-Bromacrylanilids silyliert.



Das sich anschließend einstellende Exo/Endo-Gleichgewicht bestimmt dann das Verhältnis der Bildungsgeschwindigkeit von Dihydrochinolinon (Endo-Reaktion) zu Dihydroindolon (Exo-Reaktion) und damit auch deren Produktverhältnis. Kleine Silylreste führen zu einem hohen Exo-Anteil, große Silylreste erhöhen den Endo-Anteil. Das Bromatom wird radikalisch eliminiert und das entstandene Arenradikal reagiert anschließend *in situ* mit der Doppelbindung.

Leclerc¹³⁴ setzte 2-Chloranilin zunächst mit Zimtsäurechlorid zum 2-Chlor-zimtsäureanilid um. Der anschließende Ringschluß zum 8-Chlor-carbostyryl in Chlorbenzol mit Aluminiumtrichlorid verlief ohne nennenswerte Probleme mit 97% Ausbeute.

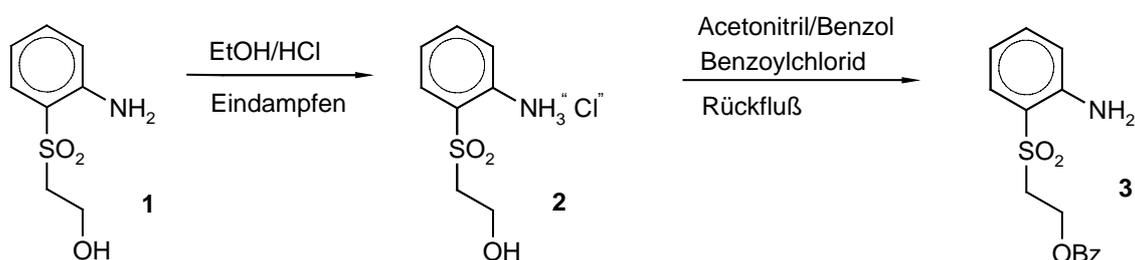


Bemerkenswert bei dieser Reaktion ist die Tatsache, daß die Ringschlußreaktion trotz der negativen Induktion durch den Chlorsubstituenten nicht gehemmt ist.

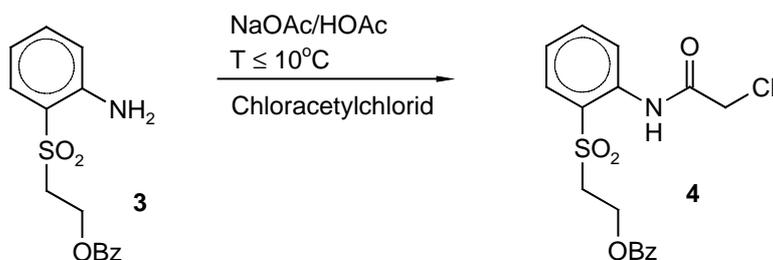
4.3.1.1 Umsetzungen mit Chloracetylchlorid und Cyclisierungsversuche

Die *Ortho*-Base besitzt mit einer Amin-Gruppe und einer Hydroxygruppe 2 reaktionsfähige funktionelle Gruppen, die bei den erwarteten Reaktionssequenzen Selektivitätsprobleme bringen könnten. Daher wurde die Hydroxyfunktion als Benzoat geschützt. Sowohl die geschützten wie auch die ungeschützten Edukte wurden dann bis auf wenige Ausnahmen gemeinsam in der Cyclisierungsreaktion eingesetzt.

Ortho-Base **1** wurde zunächst mit HCl in Ethanol in das Aminohydrochlorid überführt. Nach Eindampfen wurde das salzsaure Rohprodukt in einem Benzol/Acetonitril-Gemisch ohne Base in das Benzoat **3** überführt¹⁴⁵.



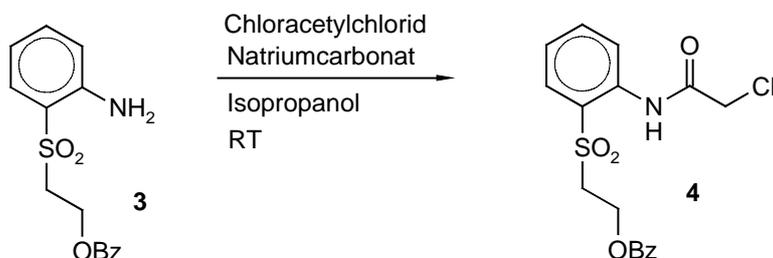
Benzoat **3** wurde anschließend nach Analogvorschriften¹⁴⁶ mit Chloracetylchlorid in Eisessig/Natriumacetat unter Eiskühlung in 85% Ausbeute zum Chloracetanilid **4** umgesetzt (Variante 1).



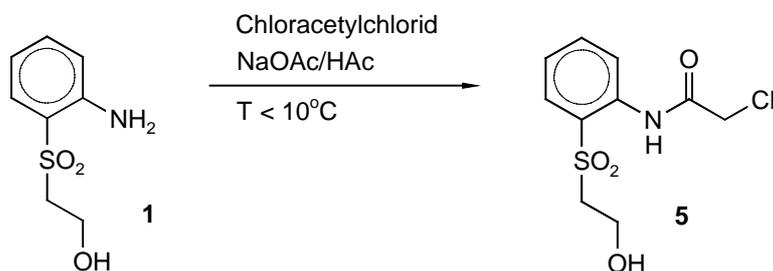
Bei der anderen Variante wurde Natriumcarbonat als Base in Isopropanol verwendet.

Benzoat **3** wurde in Isopropanol suspendiert, anschließend wurden Chloroessigsäurechlorid und Natriumcarbonat zugesetzt und bei RT die Suspension bis zum vollständigen Umsatz des Eduktes gerührt.

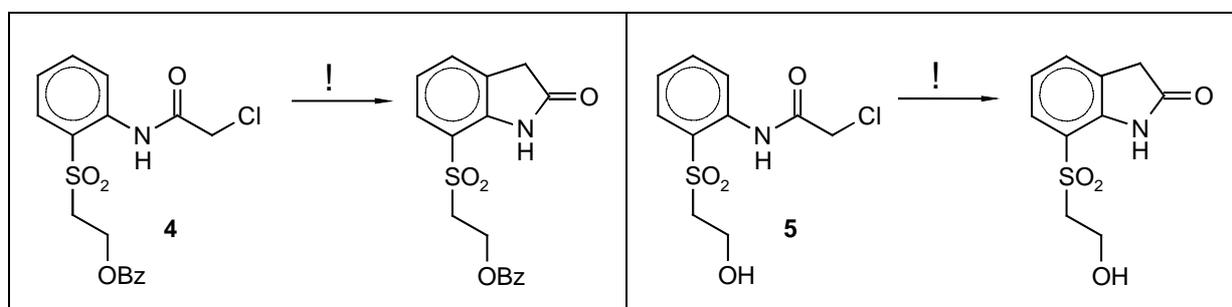
Nach anschließender chromatographischer Reinigung erhielt man in 57%-iger Ausbeute das Chloracetanilid **4**.



Darüber hinaus wurde die *Ortho*-Base auch direkt mit Chloroacetylchlorid umgesetzt. Aufgrund der größeren Nucleophilie des Stickstoffes fand erwartungsgemäß keine *O*-Acylierung statt¹⁴⁷. Chloracetanilid **5** erhielt man nach säulenchromatographischer Reinigung an Kieselgel in 83%-iger Ausbeute.



Die Substrate **4** und **5** wurden durch ¹³C/¹H-NMR und Elementaranalyse eindeutig charakterisiert und anschließend, wie eingangs besprochen, für die Cyclisierungsreaktion eingesetzt.



Durch Variation von Temperatur, Lösungsmittel, Katalysator und Reaktionsführung wurde nun versucht, den intramolekularen Ringschluß zum Lactam zu realisieren (Tab. 8).

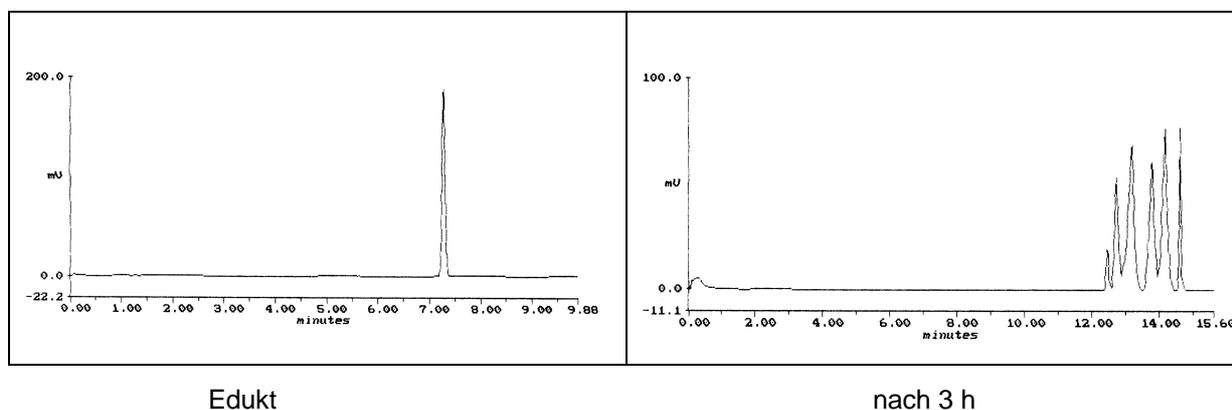
Tab.: 8 Cyclisierungsversuche von Verbindung **4** und **5**

Umsetzung	Edukt	Solvens	Katalysator	Temperatur [°C]	Reaktionsführung	Produkt
1/AAV 2	5	CB	AlCl ₃	80	normal	Gemisch
2/AAV 2	5	TCB	AlCl ₃	150	normal	Gemisch
3/AAV 2	5	TCB	AlCl ₃	200	normal	Gemisch
4/AAV 2	5	CB	1. AlCl ₃ , 2. Pyridin	100	normal	Gemisch
5/AAV 2	5	TCB	AlCl ₃ /SbCl ₅	200	normal	Gemisch
6/AAV 3	5	TCB	AlCl ₃ /SbCl ₅	200	invers	Gemisch
7/AAV 2	4	CB	1. AlCl ₃ , 2. Pyridin	100	normal	Gemisch
8/AAV 3	4	TCB	AlCl ₃ /SbCl ₅	200	invers	Gemisch

TCB = Trichlorbenzol; CB = Chlorbenzol

AAV = Allgemeine Arbeitsvorschrift (siehe Experimental-Teil)

Wider Erwarten ließ sich trotz teilweise extremer Reaktionsbedingungen der Ring-schluß zum 2-Indolonderivat nicht erzielen. Die Temperaturen lagen z. T. im Grenzbereich dessen, was apparatetechnisch möglich war. Es entstand nicht das gewünschte Produkt, sondern es konnten nur Gemische höhermolekularer Verbindungen isoliert werden. Ein Zeichen hierfür ist der sehr kleine R_f-Wert der Produkte bei der chromatographischen Reaktionskontrolle mit Kieselgelplatten und die sehr lange Retentionszeit bei HPLC-Messungen mit RP-18-Chromatographiesäulen (Abb. 59).

Abb.: 59 HPLC von Umsetzung 3

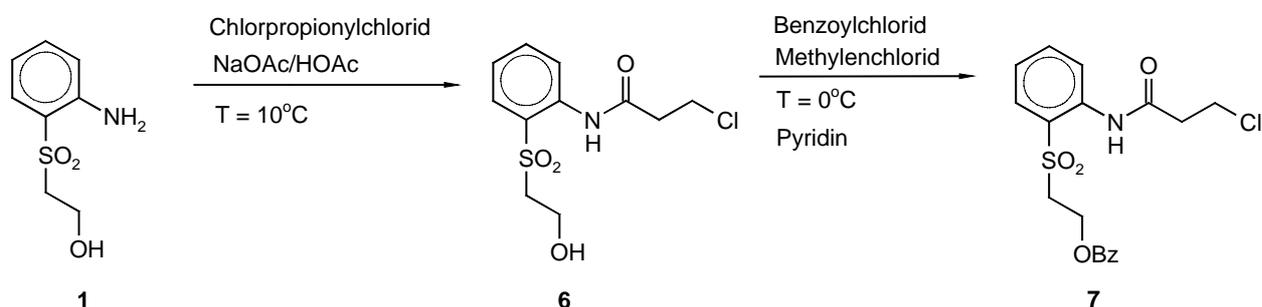
Edukt

nach 3 h

Nach Zugabe von Pyridin als Base wurden diese Reaktionen zusätzlich drastisch beschleunigt. Eine chromatographische Trennung des Reaktionsgemisches war bei keiner dieser Umsetzungen möglich. Die Ursache in der äußerst geringen Tendenz zum intramolekularen Ringschluß dürfte in der starken Desaktivierung des aromatischen Kerns durch die Sulfonylgruppe bezüglich elektrophiler Angriffe liegen.

4.3.1.2 Umsetzungen mit Chlorpropionylchlorid und Cyclisierungsversuche

Ortho-Base **1** wurde direkt mit Chlorpropionylchlorid in Eisessig/Natriumacetat bei 10°C mit 75% Ausbeute zu Chlorpropionylanilid **6** umgesetzt. Anilid **6** wurde nach Reinigung direkt für die Cyclisierungsreaktion eingesetzt. Zusätzlich wurde ein Teil mit Benzoylchlorid in 75%-iger Ausbeute zum Benzoat **7** verestert, so daß für die Cyclisierungsreaktion wieder 2 Edukte zur Verfügung standen. Nach chromatographischer Reinigung wurden **6** und **7** durch $^{13}\text{C}/^1\text{H}$ -NMR und Elementaranalyse eindeutig charakterisiert.



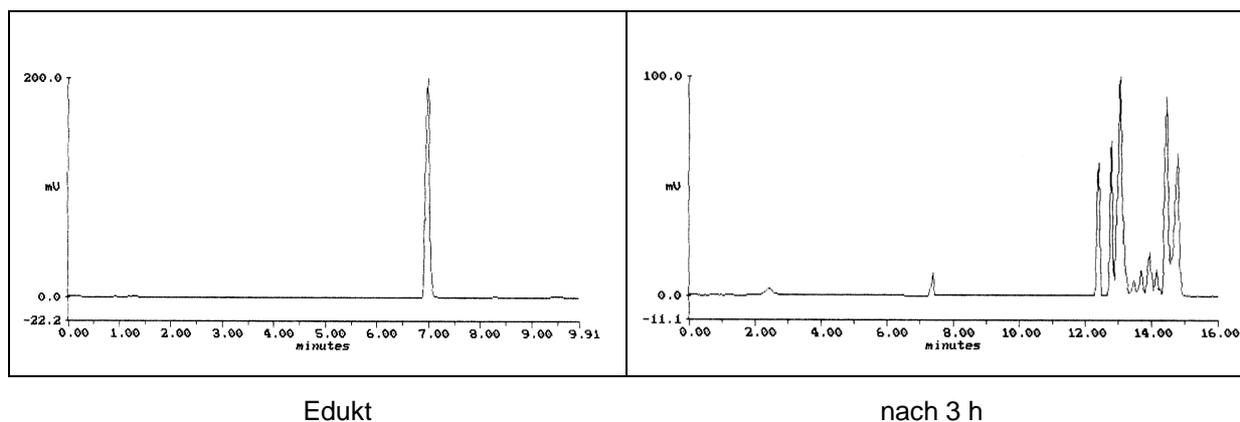
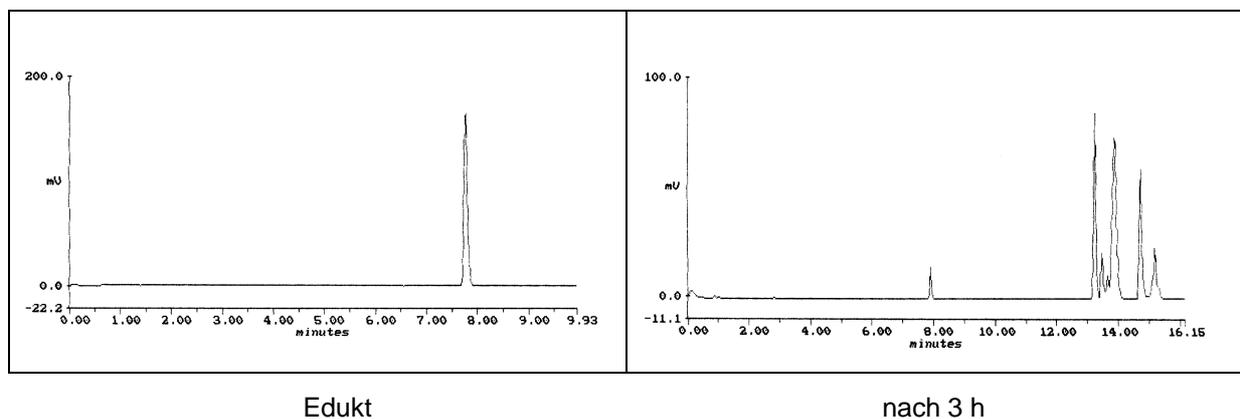
Bei den anschließenden Ringschlußversuchen wurde ähnlich wie bei den Acetaniliden **4** und **5** verfahren. Durch Variation der Reaktionsbedingungen sollten die Edukte **6** und **7** durch den intramolekularen Ringschluß zu 2-Chinolinonen umgesetzt werden. Es gelang jedoch nicht, den Ringschluß zum 2-Chinolinon zu realisieren (Tab. 9).

Bei den Cyclisierungsreaktionen von Verbindung **6** und **7** ist, wie schon bei den vorangehenden Cyclisierungen von **4** und **5**, eine Tendenz zur Bildung von höhermolekularen Produkten festzustellen. Mit zunehmender Temperatur nimmt die Reaktionsgeschwindigkeit zu. Während bei 100°C die Edukte nach 1 Stunde noch zu 50% im Reaktionsgemisch vorlagen, war bei 200°C die Umsetzung zu diesem Zeitpunkt bereits beendet. Auch durch eine inverse Reaktionsführung konnte der intramolekulare Ringschluß nicht realisiert werden.

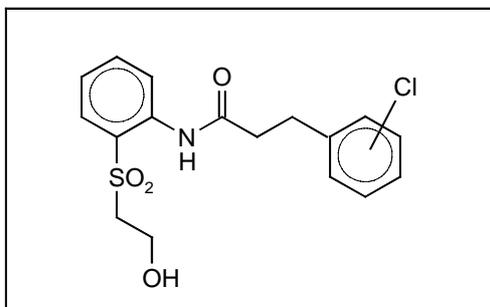
Tab.: 9 Cyclisierungsversuche von Verbindung **6** und **7**

Umsetzung	Edukt	Solvens	Katalysator	Temperatur [°C]	Reaktionsführung	Produkt
1/AAV 2	6	CB	AlCl_3	100	normal	Gemisch
2/AAV 2	6	CB	1. AlCl_3 , 2. Pyridin	80	normal	Gemisch
3/AAV 2	6	TCB	$\text{AlCl}_3/\text{SbCl}_5$	200	normal	Gemisch
4/AAV 3	6	TCB	$\text{AlCl}_3/\text{SbCl}_5$	200	invers	Gemisch
5/AAV 2	7	CB	AlCl_3	100	normal	Gemisch
6/AAV 2	7	CB	1. AlCl_3 , 2. Pyridin	80	normal	Gemisch
7/AAV 2	7	TCB	$\text{AlCl}_3/\text{SbCl}_5$	200	normal	Gemisch
8/AAV 3	7	TCB	$\text{AlCl}_3/\text{SbCl}_5$	200	invers	Gemisch

TCB = Trichlorbenzol; CB = Chlorbenzol

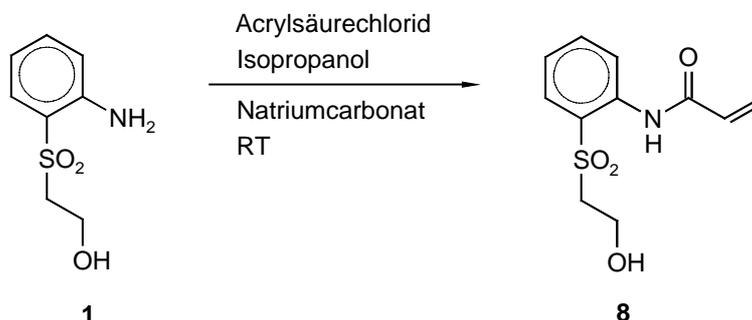
Abb.: 60 HPLC von Umsetzung 1**Abb.: 61** HPLC von Umsetzung 5

Eine chromatographische Trennung der komplexen Reaktionsgemische war nicht möglich. Mittels Massenspektrometrie konnte bei Umsetzung 1 jedoch ein Nebenprodukt identifiziert werden. Hierbei handelt es sich um das intermolekulare Reaktionsprodukt von Anilid **6** mit dem Lösungsmittel Chlorbenzol.



4.3.1.3 Umsetzungen mit Acrylsäurechlorid und Cyclisierungsversuche

Bei dieser Reaktionssequenz wurde zunächst die *Ortho*-Base **1** mit Acrylsäurechlorid in Isopropanol mit 63%-iger Ausbeute zum Acrylanilid **8** umgesetzt. Da bei den vorangehenden Cyclisierungsreaktionen keine signifikanten Unterschiede bezüglich des Reaktionsverhaltens von benzylierten und nichtbenzylierten Cyclisierungsprodukten festzustellen waren, wurde das ungeschützte Anilid **8** direkt für die intramolekulare Friedel-Crafts-Alkylierungsreaktion eingesetzt.



Die intramolekulare Cyclisierungsreaktionen bei ungesättigten Verbindungen werden in der Regel durch Brönsted-Säuren katalysiert. Ihre Aktivität fällt in der folgenden Reihenfolge:



Da H_2F_2 schwierig zu handhaben ist, wurde bei den Umsetzungen 1-3 mit Oleum bzw. Schwefelsäure katalysiert.

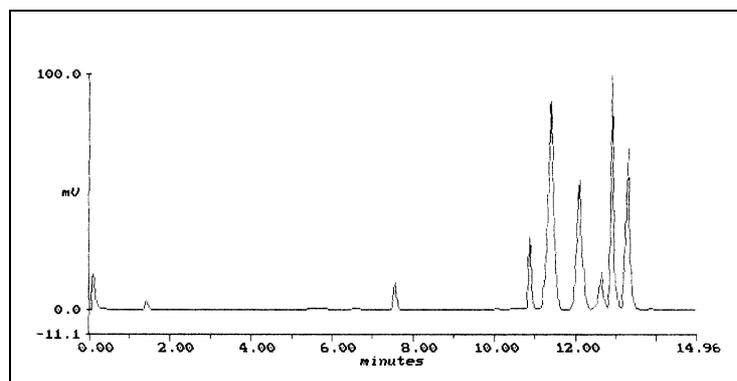
Tab.: 10 Durchführung der Ringschlußreaktionen von Verbindung **8**

Umsetzung	Edukt	Solvens	Katalysator	Temperatur [°C]	Reaktionsführung	Bemerkung
1/AAV 2	8	CB	konz. H_2SO_4	80	normal	keine Reaktion
2/AAV 2	8	CB	Oleum 65%	100	normal	Gemisch
3/AAV 2	8	CB	Oleum 32%	80	normal	Gemisch
4/AAV 3	8	CB	TFM	80	invers	Gemisch

CB = Chlorbenzol; TFM = Trifluormethansulfonsäure

Auch bei diesen Umsetzungen konnte keine Cyclisierung erzielt werden. Bei Umsetzung 1 fand über die Gesamtreaktionsdauer von 2 h keine Reaktion statt. Umsetzung 2 und 3 führte binnen 1 Stunde zu einem komplexen Produktgemisch, dessen dominierende HPLC-Banden lange Retentionszeiten aufwiesen. Bei der Umsetzung 4 zeigt sich prinzipiell das gleiche Bild, jedoch dauerte die vollständige Abreaktion von **8** deutlich länger. Wie es auch bei der Umsetzung der Anilide **4-7** der Fall war, so ist es auch hier aufgrund der HPLC-Ergebnisse wahrscheinlich, daß bei den Umsetzungen 2-4 die intermolekulare Edukt-Edukt Reaktion dominiert. Eine chromatographische Trennung der Produktgemische war aufgrund ihrer Komplexität nicht möglich.

Abb.: 62 HPLC von Umsetzung 3 (nach 1 h; Eduktpeak $R_T = 7,55$ min, Tab. 10)



4.3.1.4 Umsetzungen mit Zimtsäurechlorid und Cyclisierungsversuche

Bei den bisherigen Ringschlußreaktionen via Friedel-Crafts-Alkylierung zu cyclischen Amiden trat infolge der starken Desaktivierung durch den Sulfonylrest in meta-Position zur Verknüpfungsstelle kein intramolekularer Ringschluß ein. Da aus sterischen Gründen kein Angriff des endständigen C-Atoms der Amidkette an eine andere Position am Aromat möglich ist, versucht das System dahingehend auszuweichen, daß es intermolekulare Reaktionen eingeht.

Friedel-Crafts-Alkylierungsreaktionen sind u.a. stark abhängig von der Elektronendichte im aromatischen Kern. **Hammett**¹⁴⁸ und Mitarbeiter haben sich ausführlich mit den mechanistischen Abläufen von elektrophilen aromatischen Substitutionen beschäftigt. Nach **Hammett** gilt:

Abb.: 63 Hammett-Gleichung zur elektrophilen Aromatensubstitution¹⁴⁸

$$\log \left(\frac{k}{k_0} \right) = \sigma \cdot \rho$$

σ : Substituentenkonstante; ρ : Reaktionskonstante;

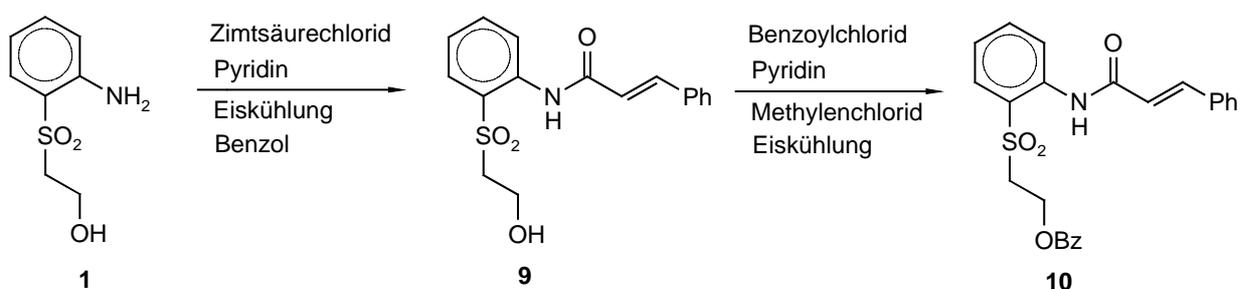
k : Dissoziationskonstante der subst. Benzoesäure;

k_0 : Dissoziationskonstante der Benzoesäure

Bei der Standardalkylierungsreaktion¹⁵¹ von substituierten Aromaten findet man eine ρ^+ -Konstante von $-2,41$. Dies bedeutet, daß der Ablauf dieser Alkylierung stark von einer großen Elektronendichte im aromatischen Kern abhängt. Aus der Literatur ist bekannt, daß Friedel-Crafts-Alkylierungen überhaupt nur bei aktivierten Aromaten gut ablaufen^{30,123-125,212-216}. Chlorbenzol ist der am stärksten desaktivierte Aromat, bei dem intramolekulare Friedel-Crafts-Alkylierungen bekannt sind¹³⁴. Die σ_{m^+} -Konstante der Sulfonylgruppe ist sehr groß und beträgt $0,64$ (z. Vergleich $\sigma_{m^+}(\text{Chlor}) = 0,40$). Da jedoch im Molekül zusätzlich noch die Amid-Gruppe vorhanden ist, deren σ_{p^+} -Wert $-0,62$ beträgt (der σ_{p^+} -Wert wird in 1. Näherung dem nichtbekannten σ_{o^+} -Wert

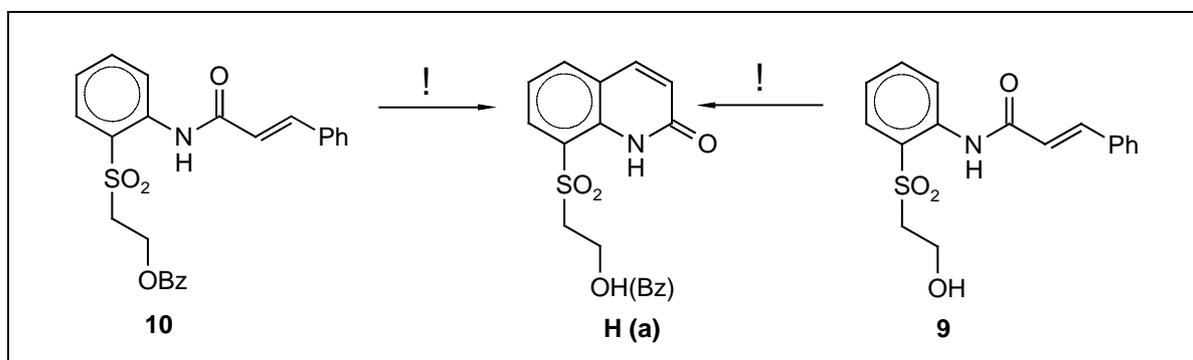
gleichgesetzt), konnte berechtigterweise angenommen werden, daß diese beiden Substituenten sich bezüglich des elektronischen Einflusses gegenseitig kompensieren. Das experimentelle Ergebnis beweist klar, daß dies nicht so ist. Der Einfluß der Sulfongruppe überwiegt, so daß ein Ringschluß nicht stattfinden kann.

Auf Basis der von **Leclerc**¹³⁴ veröffentlichten Ringschlußreaktionen wurde in der vorliegenden Arbeit versucht, Carbostyryl **H (a)** (siehe Abbildung 65) zu synthetisieren. *Ortho*-Base **1** wurde mit Zimtsäurechlorid in Benzol in 67% Ausbeute zum Zimtsäureanilid **9** umgesetzt¹³⁴. Hierbei gab es bezüglich der Selektivität der Reaktion keinerlei Probleme, es konnten keine *O*-Acylierungsprodukte festgestellt werden. Die Einführung der Benzoylschutzgruppe erfolgte durch Umsetzung von **9** mit Benzoylchlorid und Pyridin in Methylencchlorid. Es gelang so, Anilid **10** in 72%iger Ausbeute darzustellen.



Die Anilide **9** und **10** wurden nach Charakterisierung mit ¹³C/¹H-NMR und Elementaranalyse als Edukte für die Cyclisierungsreaktion eingesetzt.

Abb.: 64 Cyclisierungsreaktionen der Zimtsäureanilide **9** und **10**



Unter Variation von Temperatur, Reaktionsführung, Katalysator und Lösungsmittel sollte die Darstellung des Carbostyryls erfolgen.

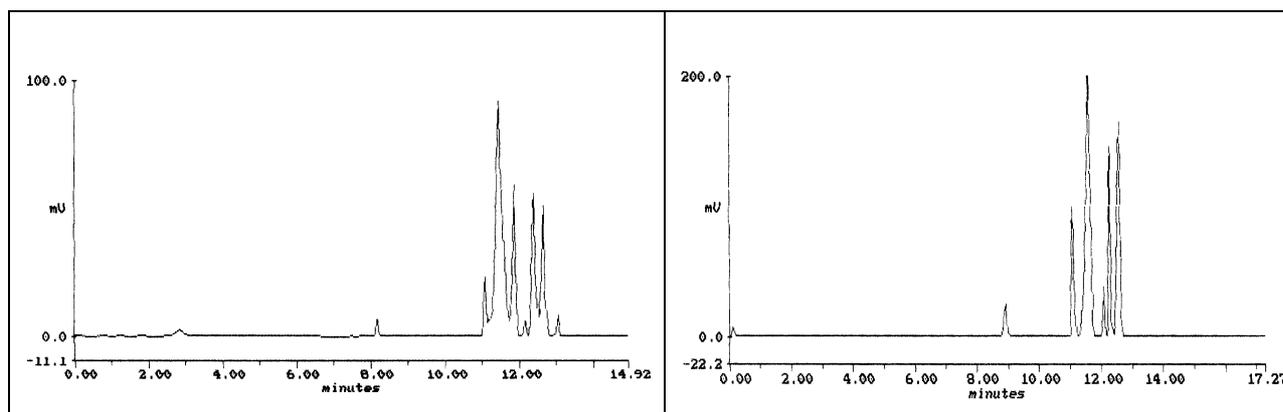
Tab.: 11 Cyclisierungsversuche der Zimtsäureanilide **9** und **10**

Umsetzung	Edukt	Solvens	Temperatur [°C]	Katalysator	Reaktionsführung	Produkt
1/AAV 2	9	CB	80	AlCl ₃	normal	Edukt
2/AAV 2	9	TCB	150	AlCl ₃	normal	Gemisch
3/AAV 3	9	CB	80	1. AlCl ₃ , 2. Pyridin	invers	Gemisch
4/AAV 2	9	TCB	200	1. AlCl ₃ , 2. Pyridin	normal	Gemisch
5/AAV 2	10	CB	80	AlCl ₃	normal	Edukt
6/AAV 2	10	TCB	150	AlCl ₃	normal	Gemisch
7/AAV 3	10	CB	80	1. AlCl ₃ , 2. Pyridin	invers	Gemisch
8/AAV 2	10	TCB	200	1. AlCl ₃ , 2. Pyridin	normal	Gemisch

CB = Chlorbenzol; TCB = Trichlorbenzol;

Bei tieferen Temperaturen (Umsetzungen 1 und 5) reagierten die Edukte überhaupt nicht. Bei höheren Temperaturen und bei Pyridinzugabe (Umsetzungen 2, 3, 4, 6, 7 und 8) bildete sich wieder ein komplexes Produktgemisch, wobei die HPLC-Produkt-Peakbanden eine deutlich höhere Retentionszeit als die Edukt-Peakbanden aufwiesen.

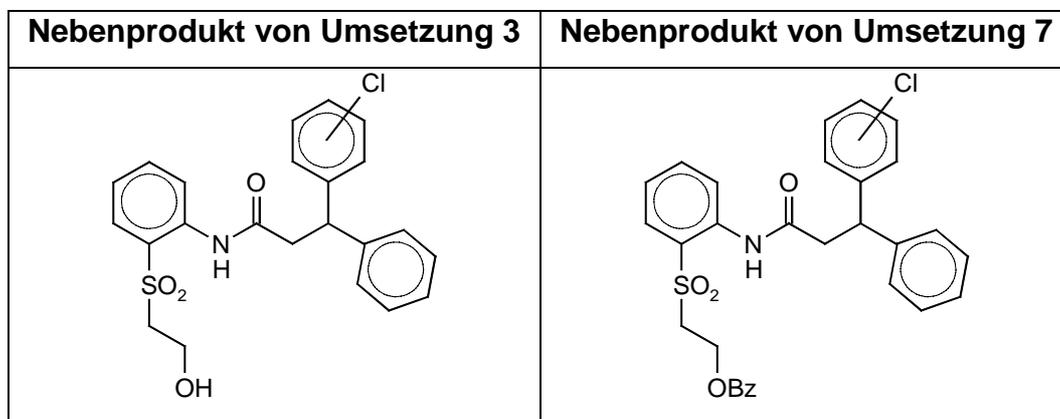
Abb.: 65 HPLC von Umsetzung 3 (nach 1 h; Eduktpeak: $R_T = 8,17$ min, Tab. 11)
HPLC von Umsetzung 7 (nach 1 h; Eduktpeak: $R_T = 8,91$ min, Tab. 11)



Umsetzung 3

Umsetzung 7

Die Gemische waren chromatographisch nicht zu trennen. Massenspektrometrische Untersuchungen zu Umsetzung 3 und 7 bestätigen hierbei die Edukt-Lösungsmittel-Reaktion der Anilide **9** und **10** mit Chlorbenzol.



Zusammenfassend läßt sich sagen, daß die Reaktivität der Zimtsäureanilide, Chloracetanilide, Chlorpropionylanilide und Acrylanilide nicht für eine intramolekulare Cyclisierung ausreicht. Statt dessen wurden intermolekulare Reaktionen ohne klar erkennbare Produktbildung bevorzugt, die umso schneller ablaufen, je höher die Temperatur und je stärker das Katalysator-System ist. Den entstandenen Gemischen, die durch intermolekulare Reaktion von Edukt und Lösungsmittel gebildet wurden, konnten aufgrund ihrer komplexen Zusammensetzung nur in Einzelfällen konkrete Verbindungen durch massenspektrometrische Untersuchungen zugeordnet werden. Das HPLC-Chromatogramm weist jedoch bei allen Umsetzungen in Trichlorbenzol klar auf intermolekulare Edukt-Edukt-Reaktionen hin, die zur Bildung von höhermolekularen Verbindungen führen.

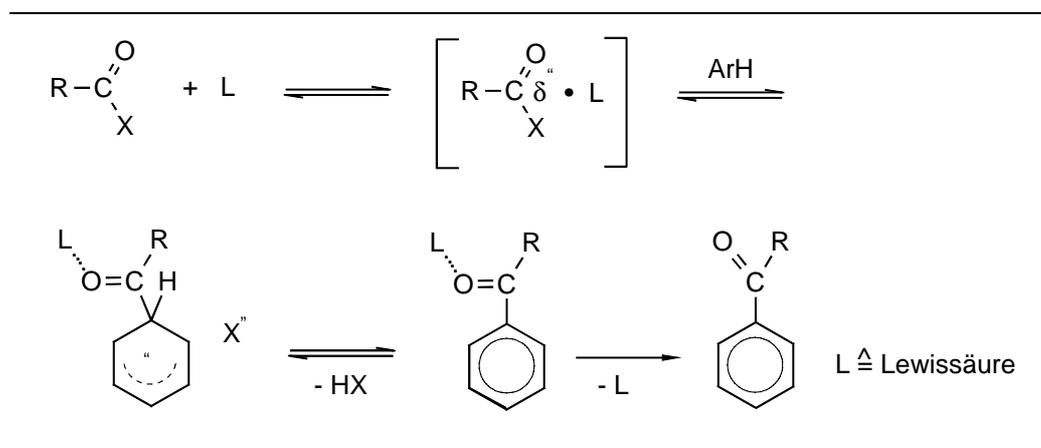
4.3.2 Intramolekulare Cyclisierung durch Friedel-Crafts-Acylierungs-Reaktionen

Da über Friedel-Crafts-Alkylierungsreaktionen der Ringschluß der Ausgangsverbindungen zum Amid nicht realisiert werden konnte, wurde überlegt, ob er nicht durch Auswahl anderer Ausgangsverbindungen, die über eine Friedel-Crafts-Acylierungsreaktion reagieren, erreicht werden könnte.

Als elektrophile aromatische Substitution läuft die Friedel-Crafts-Acylierung¹⁵⁰ über einen mehrstufigen Mechanismus ab. Dabei greift in der Regel ein elektrophiles

Carbonsäurederivat am π -System des Aromaten (ArH) unter Ausbildung einer kationischen Zwischenstufe, dem sogenannten σ -Komplex, an¹⁵¹. Durch Abgabe eines Kations, meist eines Protons, geht der σ -Komplex schließlich in das Keton über. Um ein ausreichend elektrophiles Acylierungsagens zu erhalten, ist es in den allermeisten Fällen notwendig, die Carbonylverbindung durch eine Lewis- oder Brönstedsäure zu aktivieren¹⁵¹.

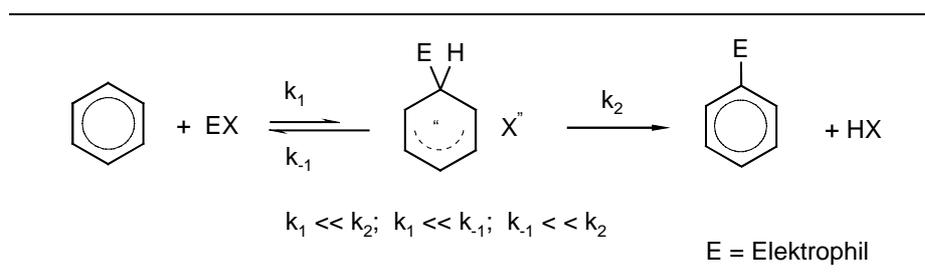
Abb.: 66 Bildung und Weiterreaktion des σ -Komplexes bei Friedel-Crafts-Acylierungen



Besonders geeignet ist AlCl_3 , aber auch FeCl_3 , GaCl_3 , InCl_3 oder Supersäuren finden als Katalysatoren Verwendung¹⁵²⁻¹⁵⁸.

Aus neueren Untersuchungen ist bekannt, daß Friedel-Crafts-Acylierungen oftmals, abhängig von den Reaktionsbedingungen, reversibel verlaufen. Man kennt heute eine Vielzahl von Isomerisierungen²¹¹, Acylaustauschreaktionen¹⁵⁸ und Desacylierungen¹⁵⁹. Der geschwindigkeitsbestimmende Reaktionsschritt ist vermutlich die Bildung des σ -Komplexes. Folgendes Reaktionsschema stellt diesen Sachverhalt dar:

Abb.: 67 Geschwindigkeitskonstanten der Acylierung im Vergleich

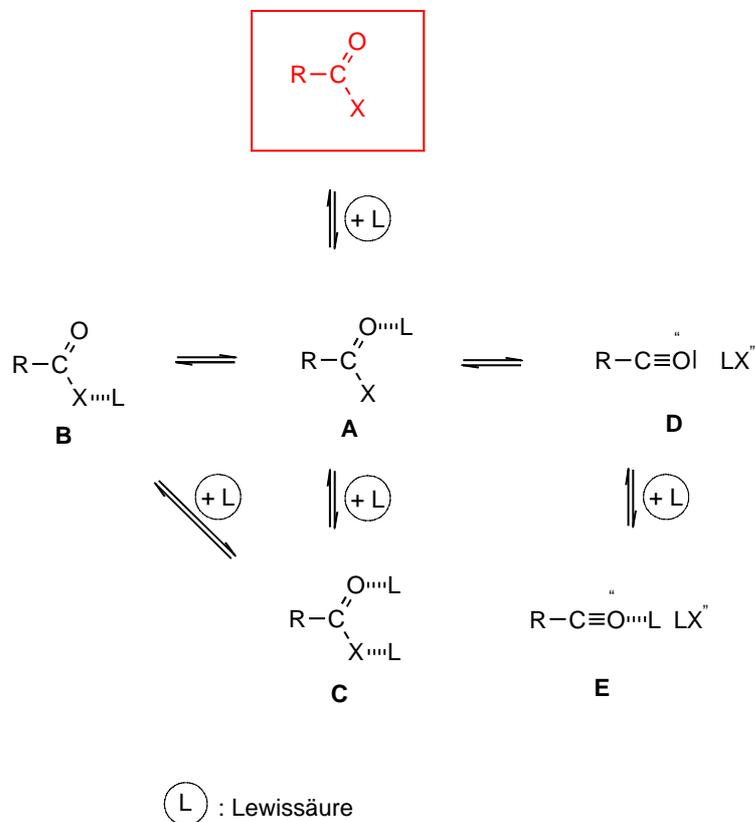


Aus diesem Schema ergibt sich ein Geschwindigkeitsgesetz 2. Ordnung:

$$v = k_1 [\text{EX}] [\text{ArH}]$$

Das effektive Elektrophil ist jedoch unbekannt und liegt zudem, da es durch ein Vorgleichgewicht gebildet wird, nur in geringer Konzentration vor. Hierbei werden nachfolgende Spezies diskutiert:

Abb.: 68 Intermediäre Spezies der Acylierungsreaktion

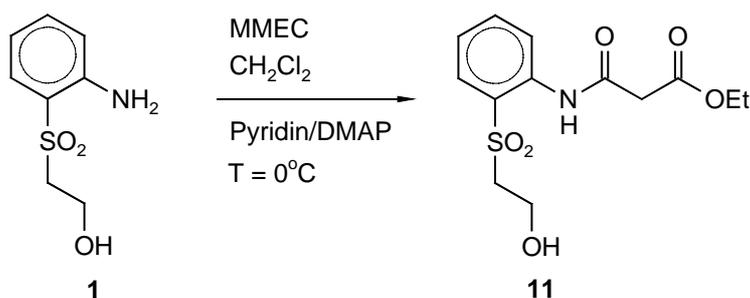


Die Wahrscheinlichkeit der Existenz der einzelnen Spezies wird teilweise kontrovers diskutiert. Durch NMR, IR und Röntgenstrukturuntersuchungen konnte der Komplex A^{160,161} und Acyliumion D¹⁶² nachgewiesen werden. Halogenaustauschreaktionen mit isotopenmarkiertem Chlor sprechen für die Existenz des Komplexes B^{162,163}, kinetische Untersuchungen werden als Beweis für den zweifachkoordinierten Komplex C angesehen^{165,166}, und schließlich untermauern experimentelle Befunde und Rechnungen die Existenz der Spezies E.

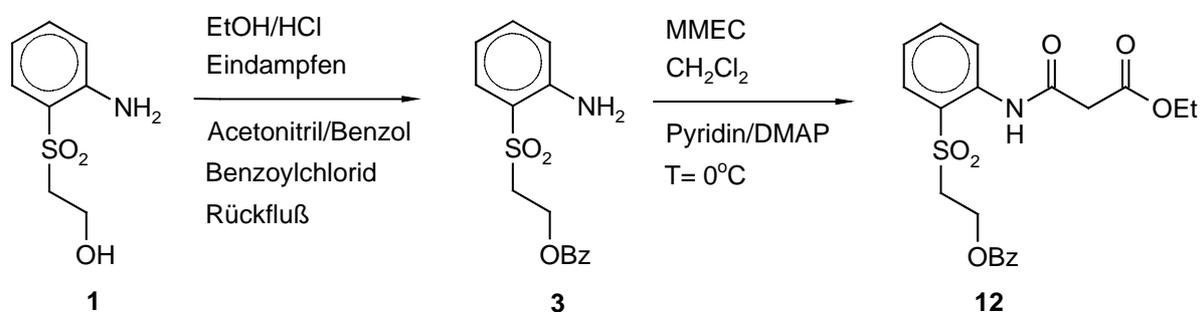
Arbeitet man in nichtbasischen Lösungsmitteln wie Chlorbenzol oder Trichlorbenzol, so steigt die Reaktionsgeschwindigkeit der Acylierungsreaktion mit der Konzentration des effektiven Acylierungsmittels und damit auch aufgrund des Vorgleichgewichts mit der Lewisäure-Konzentration an.

4.3.2.1 Umsetzungen von Malonsäuremonoethylsterchlorid, Oxalsäuremonomethylesterchlorid und Oxalylchlorid mit 2-(β -Hydroxyethylsulfonyl)-anilin

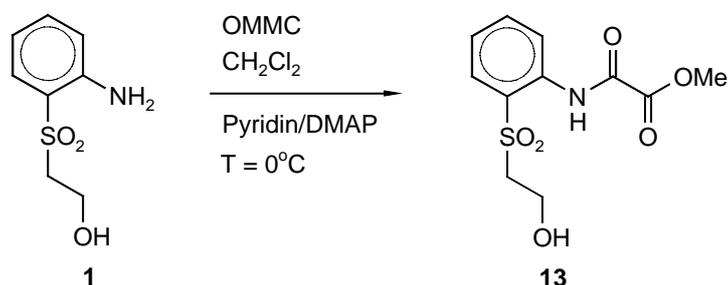
Ausgehend von der *Ortho*-Base **1** wurde durch Reaktion mit Malonsäuremonoethylsterchlorid (MMEC) und Pyridin/DMAP in 40%-iger Ausbeute zunächst das Malonsäureanilid **11** entsprechend den Analogvorschriften^{146,167-172} dargestellt.



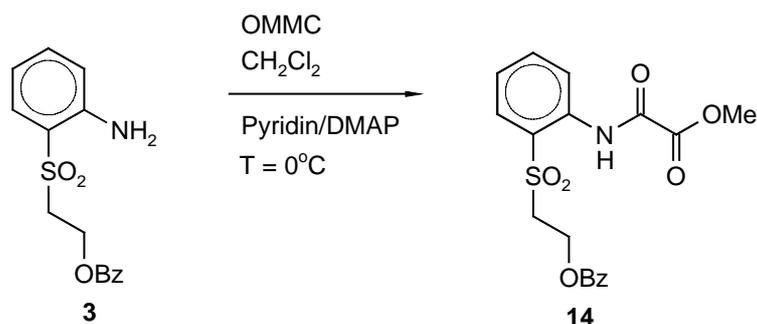
Eine entsprechende Umsetzung der benzoatgeschützten Verbindung **3** ergab unter gleichen Reaktionsbedingungen nach chromatographischer Aufarbeitung das benzoatgeschützte Malonesterderivat **12** in 75%-iger Ausbeute.



Ausgehend von Oxalsäuremonomethylesterchlorid (OMMC) erhielt man bei der Umsetzung mit *Ortho*-Base in Methylenechlorid in 35%-iger Ausbeute Oxalylderivat **13**.



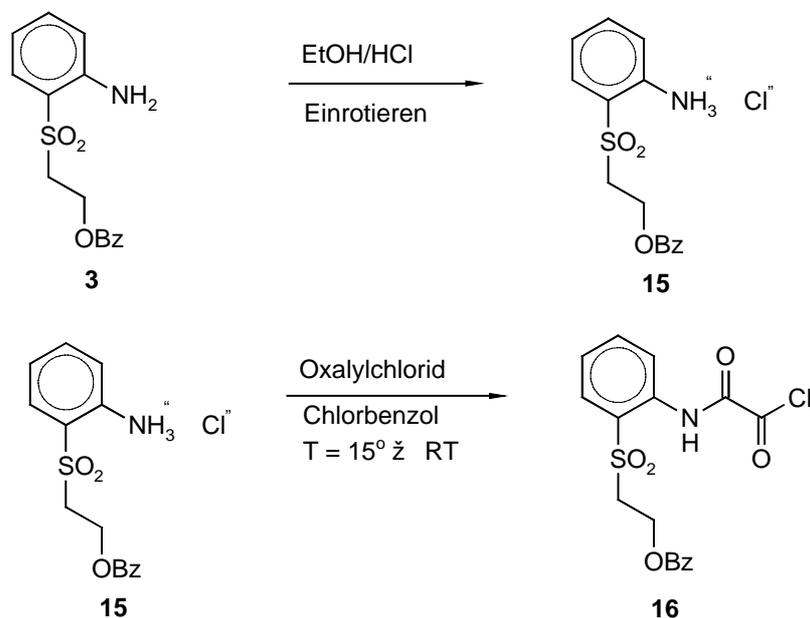
Die benzoatgeschützte *Ortho*-Base **3** ergab bei Umsetzung mit Oxalsäuremonomethylesterchlorid (OMMC) mit 73% Ausbeute an **14** ebenfalls eine deutlich bessere Ausbeute wie die vergleichbare Umsetzung von *Ortho*-Base **1** zu Verbindung **13**.



Eine weitere Variante zur Darstellung von Ausgangsverbindungen für die intramolekulare Friedel-Crafts-Acylierung war die Umsetzung von *Ortho*-Base mit Oxalylchlorid. Hierbei war es jedoch wichtig, die benzoatgeschützte *Ortho*-Base vor der Reaktion mit Oxalylchlorid in ihre Hydrochloridform **15** zu überführen, da sonst die Gefahr der Oligomerisierung bestand¹⁷³.

Zunächst wurde die *Ortho*-Base nach Benzoylierung in Chlorwasserstoff in Ethanol erwärmt und nach vollständigem Umsatz in der Wärme bis zur Trockene eingeeengt. Anschließend wurde die Chlorbenzollösung des Eduktes mit Oxalylchlorid bei 15°C versetzt und nach dem Ende der spontan einsetzenden HCl-Entwicklung bei Raumtemperatur bis zur Vervollständigung der Reaktion gerührt. Die Rohausbeute betrug 85%.

Die Anilide **11**, **12**, **13** und **14** wurden nach ihrer Darstellung an Kieselgel chromatographisch gereinigt, im HV getrocknet, und durch $^{13}\text{C}/^1\text{H}$ -NMR und Elementaranalyse eindeutig charakterisiert.



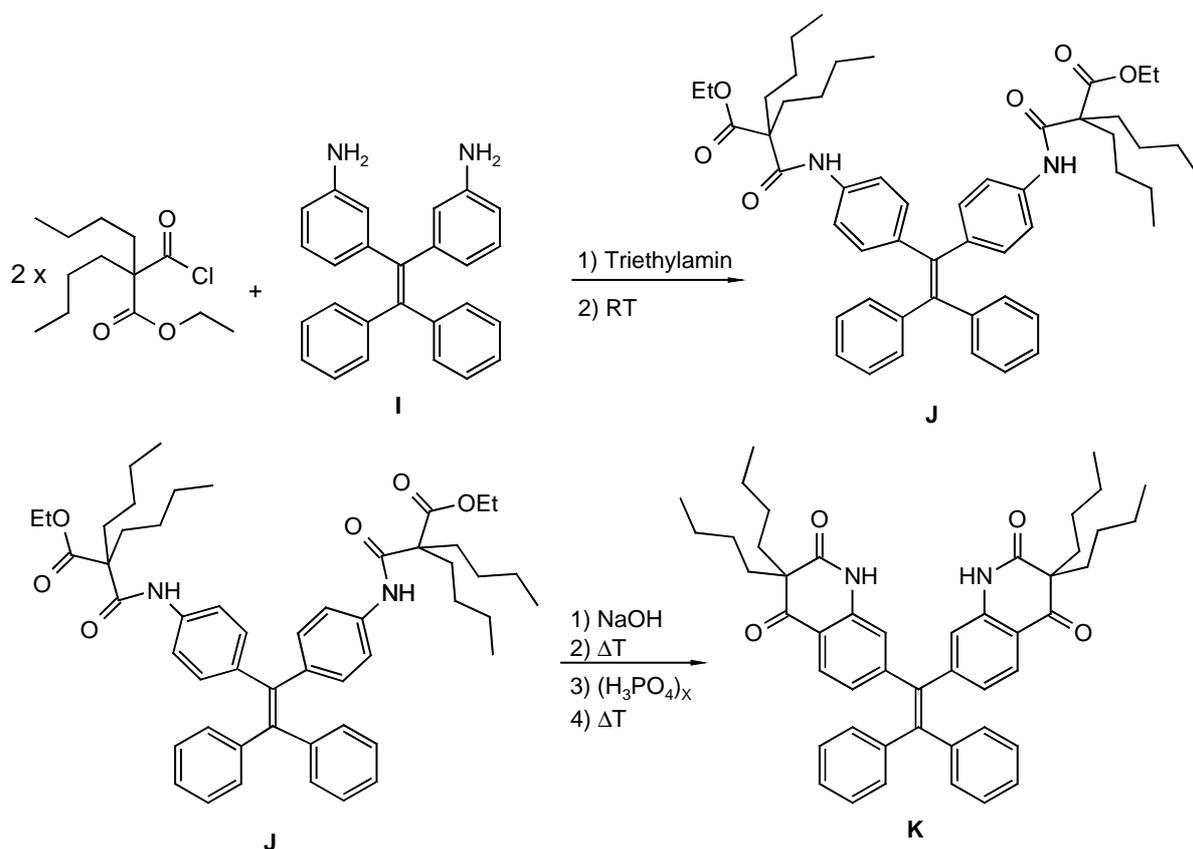
Alle Anilide sind bei Raumtemperatur flüssig, ein Siedepunkt konnte indes nicht bestimmt werden, da beim Erwärmen Zersetzung eintrat. Anilid **16** wurde für die Cyclisierungsreaktionen als Rohprodukt eingesetzt, da hier eine säulenchromatographische Reinigung nicht möglich war.

4.3.2.2 Versuche zu Cyclisierungsreaktionen der synthetisierten Oxalsäure- und Malonsäurederivate **11-14** und **16**

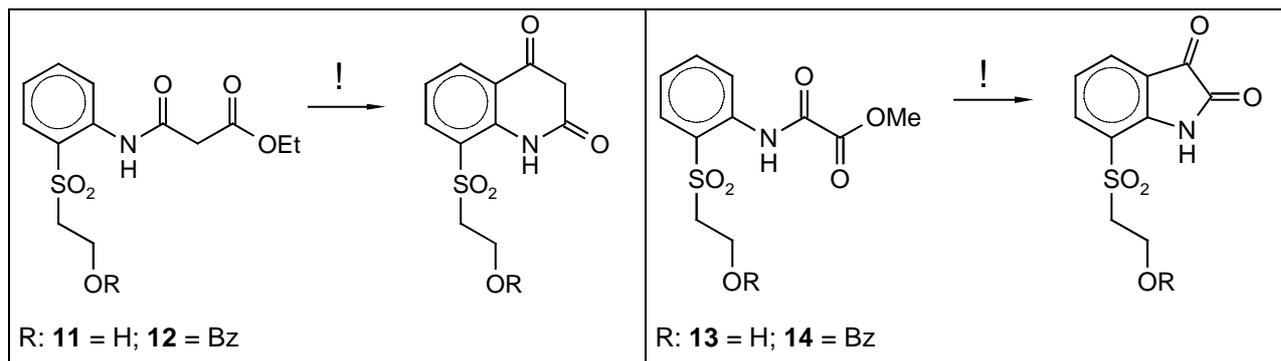
Intramolekulare Ringschlußreaktionen über Carbonsäuregruppen, die analog einer Friedel-Crafts-Reaktion ablaufen, sind gut bekannt. Die Umsetzung von Mononitriloxalylanilid mit Aluminiumtrichlorid in Trichlorbenzol führte in 67% Ausbeute zu Isatin³⁶. **Yamagishi**¹⁷⁴ **et al.** setzten Isonitrosoacetanilid in Schwefelsäure mit 90% Ausbeute ebenfalls zum Isatin um. N-Carboxymethylanilin wird in einer NaOH-Schmelze unter fehlender Ausbeuteangabe nach **Höger**¹⁷⁵ zum Isatin cyclisiert. Eine interessante Darstellung von Chinolindionen beschreiben **Mussone und Ruposo**¹⁷⁶. Anilinderivat **I** wurde mit Triethylamin und 2,2-Dibutylmalonmonoethylesterchlorid zu Anilid **J** umgesetzt. Ohne Aufarbeitung wurde anschließend mit ethanolischer Natronlauge unter Rückfluß eine halbe Stunde lang erhitzt. Nach Neutralisation und Extraktion mit Chloroform wurde das Lösungsmittel abrotiert und für 1,5 Stunden in

Polyphosphorsäure bei 90°C gerührt. Nach Aufarbeitung erhielt man das Chinolinon-derivat **K** in einer Gesamt-Ausbeute von 45%.

Abb.: 69 Intramolekulare Ringschlußreaktion nach **Mussone** und **Ruposo**¹⁷⁶



Die Malonsäuremonoethylesteranilide **11** und **12** und die Oxalsäuremonomethyl-esteranilide **13** und **14** wurden in H_2SO_4 und Oleum bei verschiedenen Konzentrationen und verschiedenen Temperaturen umgesetzt. Unter Variation von Temperatur, Reaktionsführung, SO_3 -Gehalt und Katalysator wurde versucht, den Ringschluß zum 2,4-Chinolinindion bzw. zum Isatin-Derivat zu erzielen (Tab. 12).

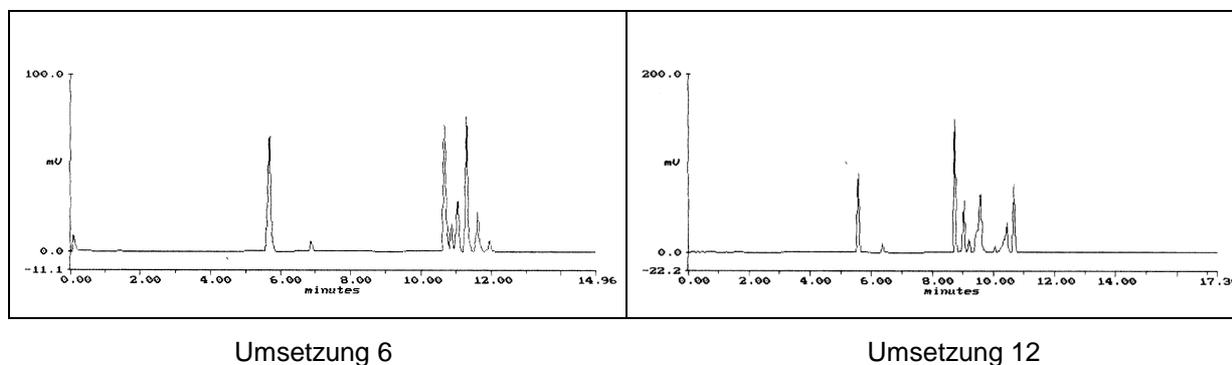


Tab.: 12 Cyclisierungsversuche von **11**, **12**, **13** und **14**

Umsetzung	Edukt	Temperatur [°C]	Solvens	Katalysator	Produkt
1/AAV 1	11	80	H ₂ SO ₄	-	Edukt
2/AAV 1	11	150	Oleum 32%	-	Gemisch
3/AAV 1	11	150	Oleum 32%	AlCl ₃	Gemisch
4/AAV 1	12	80	H ₂ SO ₄	-	Edukt
5/AAV 1	12	150	Oleum 32%	-	Gemisch
6/AAV 1	12	150	Oleum 32%	AlCl ₃	Gemisch
7/AAV 1	13	80	H ₂ SO ₄	-	Edukt
8/AAV 1	13	150	Oleum 32%	-	Gemisch
9/AAV 1	13	150	Oleum 32%	AlCl ₃	Gemisch
10/AAV 1	14	80	H ₂ SO ₄	-	Edukt
11/AAV 1	14	150	Oleum 32%	-	Gemisch
12/AAV 1	14	150	Oleum 32%	AlCl ₃	Gemisch

Die Umsetzungen wurden in konzentrierter Schwefelsäure (Umsetzung 1, 4, 7 und 10) und in 32%-igem Oleum (Umsetzungen 2, 5, 8 und 11) sowie mit zusätzlichem Katalysator (Umsetzungen 3, 6, 9 und 12) durchgeführt. Auf inverse Reaktionsführung wurde verzichtet, da sich bisher keine Vorteile gegenüber der normalen Reaktionsführung gezeigt hatten. Die Umsetzungen in Schwefelsäure bei 80°C zeigten auch nach 4 h keine Umsetzung der Edukte (HPLC-Reaktionskontrolle). Die Umsetzungen in Oleum verliefen fast schon erwartungsgemäß. Man konnte die Bildung von höhermolekularen Verbindungen anhand der HPLC-Spektren feststellen. Die vollständige Edukt-Umsetzung wurde bei allen Umsetzungen, die bei Temperaturen $\geq 100^\circ\text{C}$ abliefen, nach maximal 3 h erhalten. Der zusätzliche Einsatz von Aluminiumtrichlorid und die zusätzliche Temperaturerhöhung auf 150°C beschleunigte zwar die Geschwindigkeit der Umsetzung, veränderte aber nicht deren Produktspektrum. Nach vollständiger Eduktumsetzung konnte bei allen Umsetzungen nach Aufarbeitung ein Nebenprodukt isoliert und charakterisiert werden. Hierbei handelte es sich um die *Ortho*-Base **1**, die unter diesen Reaktionsbedingungen durch Spaltung der Amid-Bindung und Debenzoylierung entsteht, und deren Schwefelsäureester beim Aufarbeiten wieder in die Hydroxyethylsulfon-Form überführt wird.

Abb.: 70 HPLC von Umsetzung 6 (nach 3 h; Eduktpeak: $R_T = 6,87$ min)
HPLC von Umsetzung 12 (nach 3 h; Eduktpeak: $R_T = 6,34$ min)



Oxalsäureanilid **16** wurde mit Aluminiumtrichlorid als Katalysator in Trichlorbenzol als Lösungsmittel umgesetzt. Wegen der vermutlich höheren Reaktivität des Säurechlorids **16** im Vergleich zu den Estern **12** und **14** wurden moderatere Temperaturen für die Umsetzungen gewählt (Tab. 13). Auf den Einsatz des ungeschützten Oxalsäureanilids wurde verzichtet, da Nebenreaktionen des Säurechlorids mit der Hydroxyfunktion zu erwarten waren.

Tab.: 13 Cyclisierungsversuche des Oxalsäureanilids **16**

Umsetzung	Temperatur [°C]	Katalysator	Solvens	Reaktionsführung	Bemerkung
1/AAV 2	RT	$AlCl_3$	TCB	normal	keine Reaktion
2/AAV 2	50	$AlCl_3/SbCl_5$	TCB	normal	keine Reaktion
3/AAV 2	100	$AlCl_3/SbCl_5$	TCB	normal	Gemisch
4/AAV 3	100	$AlCl_3/SbCl_5$	TCB	invers	Gemisch

Es zeigte sich, daß bei tieferen Temperaturen keine Reaktion stattfand (Umsetzungen 1 und 2). Die Umsetzungen 3 und 4 führten zu rascher Bildung von komplexen Produktgemischen mit kleinerem R_f -Wert (DC-Reaktionskontrolle) als die Ausgangsverbindung. Es gilt als wahrscheinlich, daß es sich hierbei ebenfalls um eine intermolekulare Reaktion zweier oder mehrerer Eduktmoleküle handelt. Eine Reaktion mit dem Lösungsmittel scheint unwahrscheinlich, da TCB elektronisch zu stark deaktiviert ist. Eine

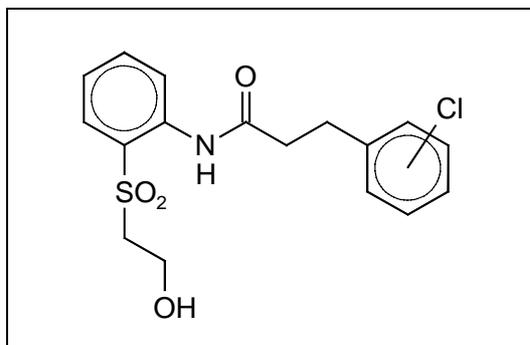
chromatographische Trennung des erhaltenen Produktgemisches gelang trotz zahlreicher Versuche nicht.

4.4 Zusammenfassung der Versuchsergebnisse

Die Darstellung des Reaktivankermodells ausgehend von *Ortho*-Base ist nicht gelungen. Die Hauptursache ist wohl darin zu sehen, daß der aromatische Ring durch die Sulfonylgruppe bezüglich einer elektrophilen intramolekularen Cyclisierung zu stark deaktiviert ist. Erfolgreich durchgeführte intramolekulare Cyclisierungen, die Friedel-Crafts analog ablaufen, sind aus der Literatur²¹² bekannt, nicht jedoch vergleichbare Ringschlüsse mit stark desaktivierenden Substituenten am Aromaten, wie z.B. der Nitro- oder Sulfongruppe.

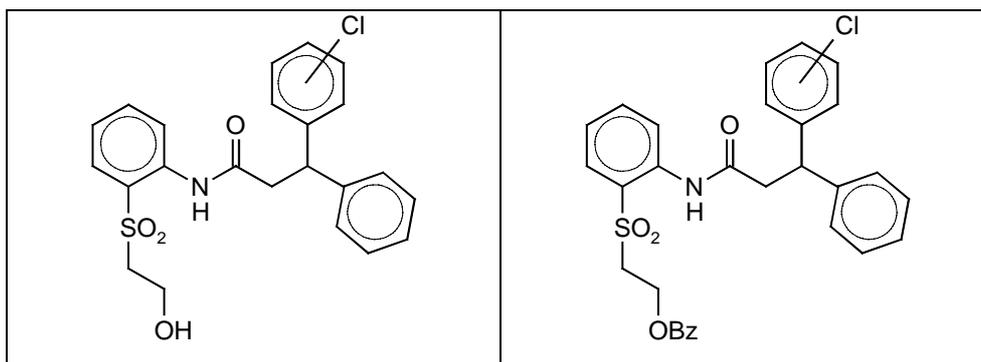
Die Umsetzung der Anilide **4** und **5** führte nicht zum Ringschluß, sondern über eine intermolekulare Reaktion zu entsprechenden höhermolekularen Verbindungen (siehe HPLC-Daten). Bei den Umsetzungen des Anilids **6** konnte ein Nebenprodukt des Reaktionsgemisches identifiziert werden (Abb. 71).

Abb.: 71 Charakterisiertes Nebenprodukt (Tab. 9, Umsetzung 1)



Es entstand durch die intermolekulare Reaktion von Edukt und Chlorbenzol (Lösungsmittel). Die HPLC-Chromatogramme der multiplen Produktgemische lassen auch hier weitere intermolekulare Edukt-Edukt Reaktionen vermuten.

Ähnlich verhält es sich bei den Cyclisierungsreaktionen der Zimtsäureanilide **9** und **10**. Auch hier konnten mittels Massenspektrometrie Nebenprodukte identifiziert werden, die auf die Reaktion von Edukt und Lösungsmittel hinweisen (Abb. 73).

Abb.: 72 Charakterisierte Nebenprodukte (Tab.11, Umsetzung 3 und Umsetzung 7)

Umsetzung 3

Umsetzung 7

Ebenso wie bei den Aniliden **4**, **5**, **6**, **7**, **9** und **10** ergibt die Umsetzung des Acrylanilids **8** ein Produktgemisch mit hoher HPLC-Retentionszeit. Die Reaktionsgemische konnten aufgrund ihrer Komplexität nicht in ihre Einzelverbindungen getrennt werden, so daß keine näheren Aussagen bezüglich der Produktbildung gemacht werden konnten. Die Umsetzungen der Verbindungen **11**, **12**, **13** und **14**, die via Acylierungsreaktion den Ringschluß realisieren sollten, brachten ebenfalls kein positives Resultat. Neben der beobachteten Bildung von multiplen Produktgemischen konnte *Ortho*-Base aus dem Reaktionsgemisch nach Aufarbeitung isoliert werden. Dies deutet darauf hin, daß Amidbindung und Benzoatbindung unter diesen Reaktionsbedingungen labil sind¹⁷⁷.

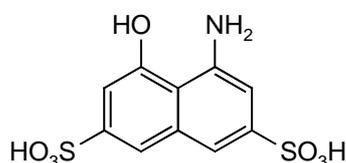
Die Umsetzung des Oxalychlorids **19** führte, wie alle vorangehenden Cyclisierungsreaktionen ebenfalls nicht zum Ringschluß. Auch hier wurde, vor allem bei höherer Temperatur, die Tendenz zur Bildung höhermolekularer Verbindungen sichtbar.

Für alle Reaktionen gemeinsam gilt, daß die Variation von Lösungsmittel, Brönsted-Säure, Temperatur, Lewis-Säure und Reaktionsführung zum Teil die Reaktionsgeschwindigkeit, nicht aber die Produktbildung veränderte. Mit Aluminiumtrichlorid, Antimonpentachlorid, Trifluormethansulfonsäure oder Oleum wurden sehr potente Katalysatorsysteme eingesetzt. Zusätzlich konnte durch den Ersatz von Chlorbenzol durch Trichlorbenzol die Lösungsmittel-Edukt-Reaktion unterbunden werden. Da trotz allem unter diesen äußerst günstigen Reaktionsbedingungen kein Ringschluß erzielt werden konnte, erscheint es sehr zweifelhaft, ob bei vorhandenem Sulfonylsubstituent am Aromat derartige Ringschlüsse überhaupt realisiert werden können.

5. Auswahl und Synthesen der unterschiedlichen Farbstoffe

Die primäre Zielsetzung dieser Arbeit war es, herauszufinden, ob der Einbau von cyclischen Amiden in Farbstoffmolekülen zu einer Verbesserung der färberischen Eigenschaften führt. Azofarbstoffe in Rottönen auf Basis der H-Säure als Kupplungskomponente (Abb. 73) sind ökonomisch wichtige Reaktivfarbstoffe zum Färben von Cellulosefasern.

Abb.: 73 H-Säure (Amino-8-hydroxy-naphthalin-3,6-disulfonsäure)

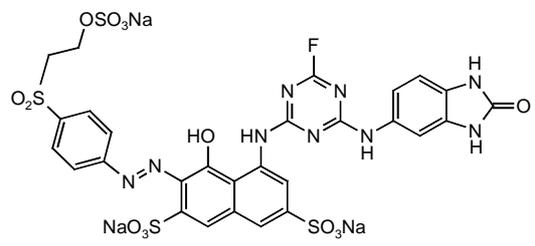
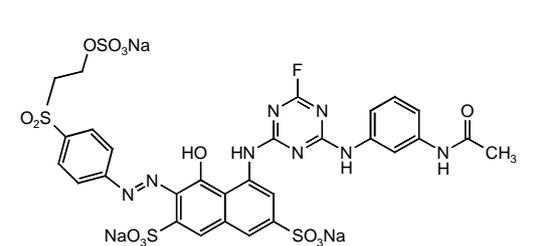
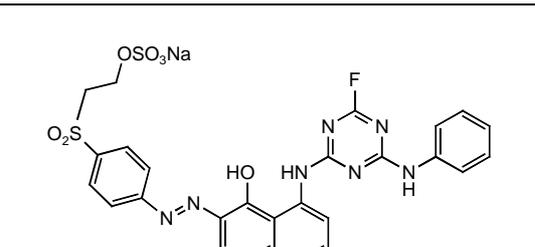


In der vorliegenden Arbeit wurde in vier Farbstoff-Serien der Einfluß von unterschiedlichen Substituenten in der Diazokomponente und in der Kupplungskomponente auf Aggregation, Substantivität, Diffusion und Fixierverhalten der H-Säure-Reaktivfarbstoffe untersucht. Amidhaltige Farbstoffe wurden jeweils direkt mit den nicht-amidhaltigen Farbstoffen bezüglich dieser Eigenschaften verglichen, um herauszufinden, wie groß der Gesamteinfluß der Amid-Gruppen auf das färberische Verhalten der Farbstoffmoleküle ist.

5.1 Farbstoffstrukturen, Reaktivgruppen und Substituenten in der Übersicht

Die Farbstoffe in Serie **A** (Tab. 14) sind Bireaktivfarbstoffe mit Monofluortriazin- und Vinylsulfonreaktivsystemen. Der VS-Anker liegt jeweils geschützt als Schwefelsäureester (Sulfatoethylsulfon = SES) vor. Die beiden Reaktivgruppen stehen in isolierter Anordnung zueinander. Diese Farbstoffe unterscheiden sich lediglich bezüglich ihrer Triazinsubstituenten.

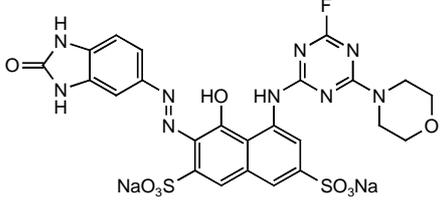
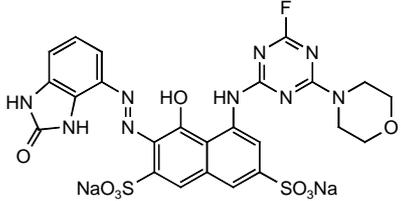
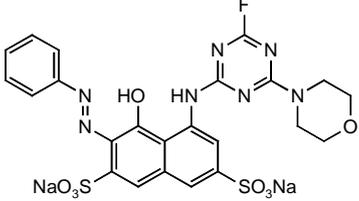
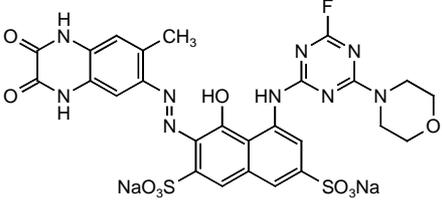
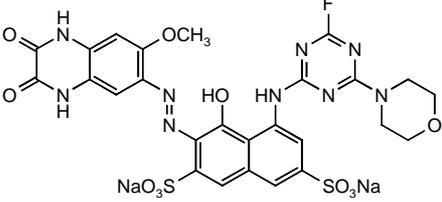
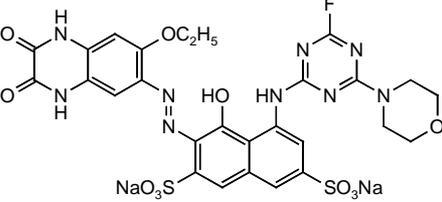
Tab.: 14**Bifunktionelle MFT/SES-Reaktivfarbstoffe der Serie A**

Struktur	Bezeichnung	Reaktivgruppen	Triazinsubstituent
	A1	MFT/SES	5-Aminobenzimidazolone
	A2	MFT/SES	3-Aminoacetanilid
	A3	MFT/SES	Anilin

In der **A**-Serie sollte untersucht werden, ob durch die Einführung des Benzimidazolone-Restes der Farbstoff in der Lage ist, die durchschnittlich guten Fixierausbeuten von MFT/VS-Reaktivfarbstoffen (z.B. **A3**) noch zu übertreffen. Außerdem war es von großem Interesse zu beobachten, welche Auswirkungen der Einbau des offenkettigen 3-Amino-acetanilids auf die Färbereigenschaften von Farbstoff **A2** besitzt.

In der Serie **B** wurden monofunktionelle Reaktivfarbstoffe auf Monofluortriazinbasis näher untersucht (Tab. 15). Im Gegensatz zu den Farbstoffen der **A**-Serie wurden bei der **B**-Serie die Diazokomponenten variiert. Als Triazinsubstituent fungierte einheitlich Morpholin.

Tab.: 15 Monofunktionelle MFT-Reaktivfarbstoffe der Serie **B**

Struktur	Bezeichnung	Reaktivgruppe	Diazokomponente
	B1	MFT	5-Amino- benzimidazol
	B2	MFT	4-Amino- benzimidazol
	B3	MFT	Anilin
	B4	MFT	6-Amino-7-methyl- chinoxalindion
	B5	MFT	6-Amino-7-methoxy- chinoxalindion
	B6	MFT	6-Amino-7-ethoxy- chinoxalindion

Die Farbstoffe der Serie **C** (Tab. 16) sind ebenfalls allesamt Monofluortriazinreaktivfarbstoffe. Hier wurden nun jedoch sowohl Diazokomponente wie auch der Triazin-substituent variiert. Da die Farbstoffe 3 bzw. 4 Sulfonat-Gruppen besitzen, ist ihre Löslichkeit dementsprechend gut.

Tab.: 16 Monofunktionelle MFT-Reaktivfarbstoffe der Serie **C**

Struktur	Bezeichnung	Triazinsubstituent	Diazokomponente
	C1	5-Amino-benzimidazol	2-Aminonaphthalin-sulfonsäure (Tobiassäure)
	C2	Anilin	2-Aminonaphthalin-sulfonsäure (Tobiassäure)
	C3	5-Amino-benzimidazol	2-Aminobenzol-sulfonsäure
	C4	5-Amino-benzimidazol	2-Aminonaphthalin-1,5-disulfonsäure (Sulfotobiassäure)

Die Farbstoffe in Serie **D** sind Bireaktivfarbstoffe mit den Reaktivankersystemen Monochlortriazin/Sulfatoethylsulfon (MCT/SES). Bei dieser Farbstoffserie wurde einheitlich der *p*-Basenester als Diazokomponente in das Molekül eingebaut, der Triazin-substituent wurde jeweils variiert.

Tab.: 17 Bifunktionelle MCT/SES-Reaktivfarbstoffe der Serie **D**

Struktur	Bezeichnung	Reaktivgruppen	Triazinsubstituent
	D1	MCT/SES	5-Amino-benzimidazolon
	D2	MCT/SES	4-Amino-benzimidazolon
	D3	MCT/SES	3-Aminobenzol-sulfonsäure
	D4	MCT/SES	6-Amino-7-methyl-chinoxalindion
	D5	MCT/SES	6-Amino-7-methoxy-chinoxalindion
	D6	MCT/SES	4-Methyl-6-amino-carbostyryl

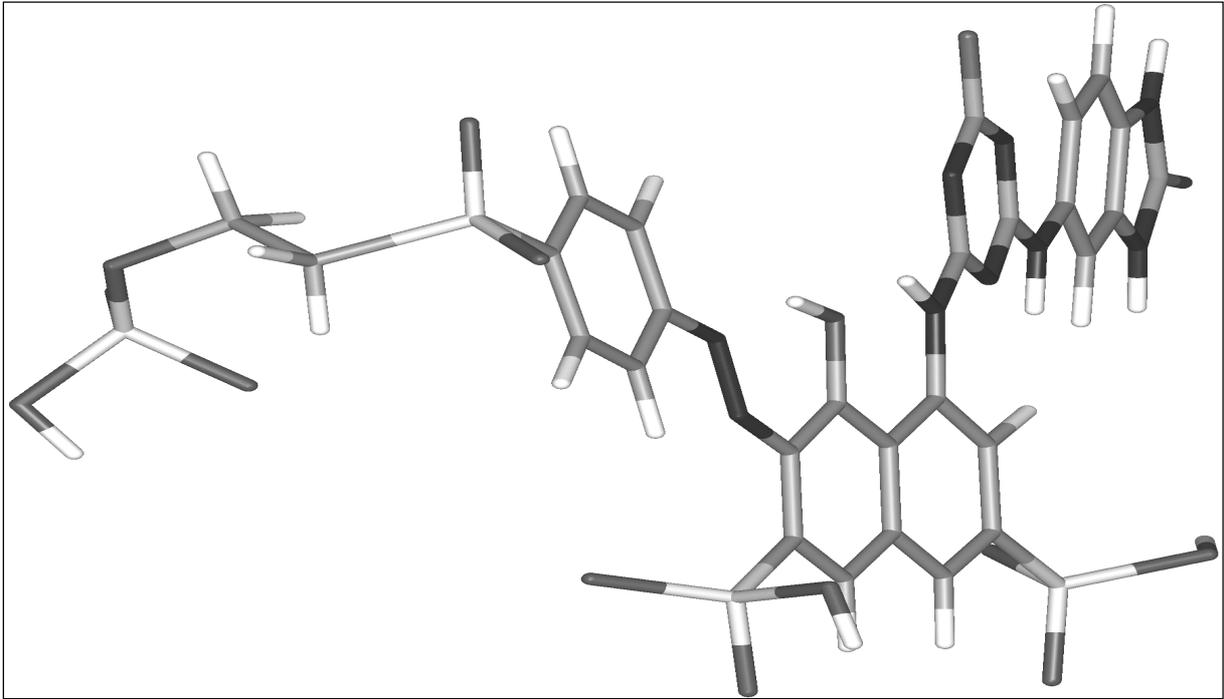
Im Gegensatz zu den fluorhaltigen Reaktivfarbstoffen der Serien **A**, **B** und **C**, die als Versuchsfarbstoffe zur Verfügung gestellt wurden, wurden die Farbstoffe der Reihe **D** in dieser Arbeit synthetisch dargestellt.

5.2 Molecular-Modelling der Farbstoffe

Um einen besseren Einblick in die strukturellen Gegebenheiten der Farbstoffe zu erhalten und um auffällige Unterschiede im färberischen und reaktionskinetischen Verhalten der Farbstoffmoleküle besser auf molekularer Ebene deuten zu können, wurden in dieser Arbeit Kraftfeldberechnungen zur Ermittlung der energetisch günstigsten Konformation der Farbstoffmoleküle durchgeführt. Das von der Firma Molecular Simulations incorp. stammende Rechenprogramm Discover 2.98 beinhaltet die Kraftfeldmethode CFF 91. Hiermit wurde das Farbstoffmolekül zunächst bei 273° Kelvin optimiert, wobei die wahrscheinlichsten Rotationsisomeren zugrunde gelegt wurden. Die 2. Optimierung fand unter zusätzlichen Ladungsberücksichtigungen statt. Bei der anschließenden dynamischen Optimierung wurde das Molekül für 100 Pikosekunden bei 373° Kelvin äquilibriert und anschließend die Dynamik für weitere 100 Pikosekunden bei 273° Kelvin aufgenommen. Rechnerisch berücksichtigt wurden positive Energieterme wie Diederwinkel, normale Bindungswinkel und Out-of-Plane-Winkel. Weiterhin fanden van-der-Waals-Anziehung (negativ) und van-der-Waals-Abstoßung (positiv) Berücksichtigung. Als negative Energieterme spielten Coulomb-Wechselwirkungen, H-Brücken-Wechselwirkungen und Dipol-Dipol-Wechselwirkungen eine Rolle.

Bei der Farbstoffgruppe **A** zeigte sich, daß der Grundaufbau der Moleküle nahezu identisch ist. Der Triazinring war bei **A1**, **A2** und **A3** um je 5° aus der Chromophorebene herausgestellt, der *Para*-Basenester um etwa 3°, so daß das Molekül als weitgehend planar zu bezeichnen ist. Abb. 74 zeigt beispielsweise die energetisch günstigste Konformation von Farbstoff **A1**.

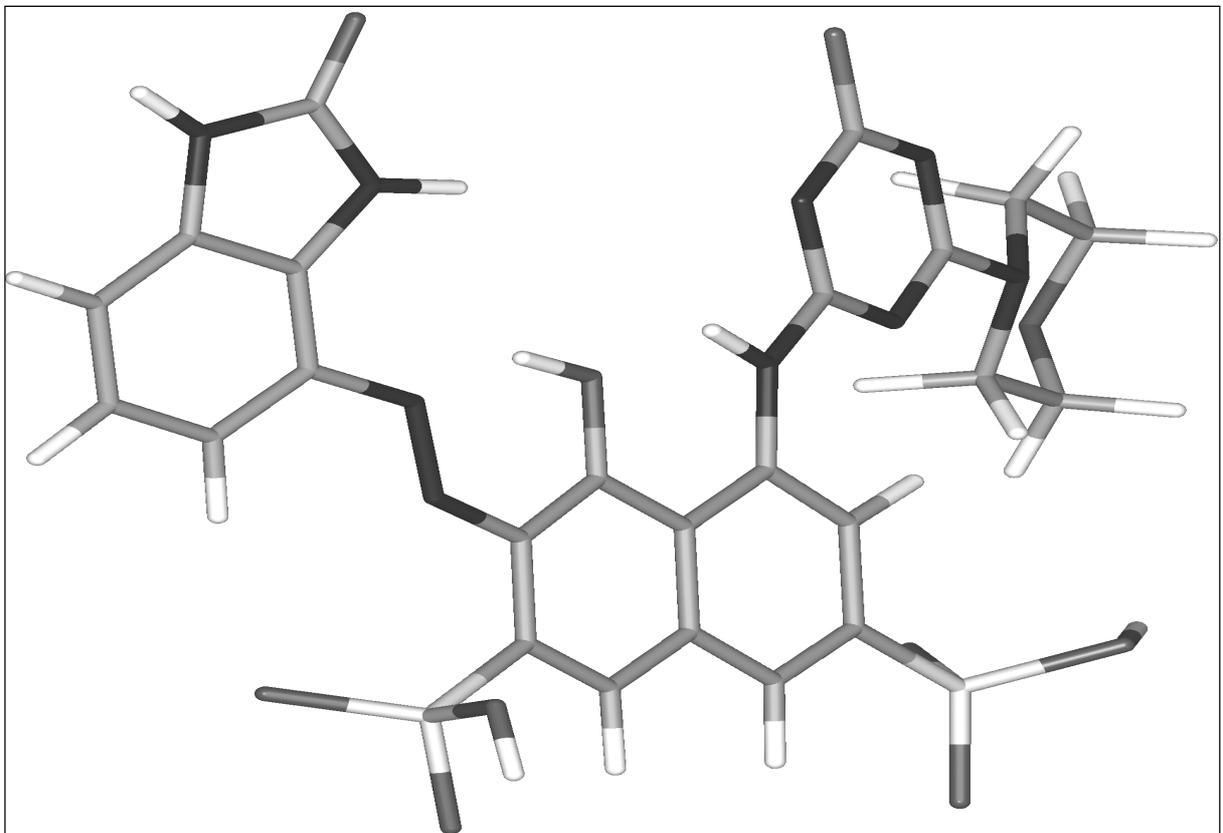
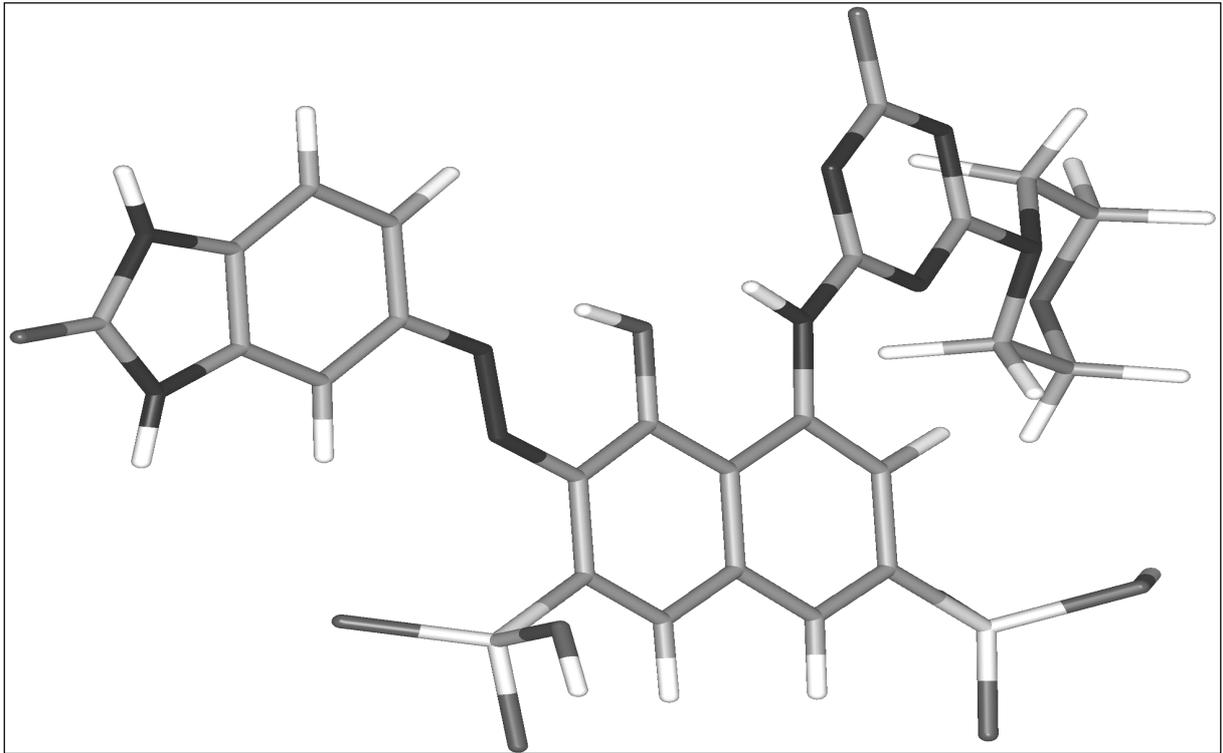
Abb.: 74 Molecular-Modelling von Farbstoff **A1**. Blick entlang der Chromophorebene mit SES-Gruppe im Vordergrund und der Triazinbenzimidazol-Gruppierung im Hintergrund.



Unterschiede im färberischen Verhalten dieser drei Farbstoffe können somit nicht direkt aus deren Konformation abgeleitet werden, sondern werden verursacht durch komplexe Farbstoff-Substrat- oder Farbstoff-Farbstoff-Wechselwirkungen. Da die Benzimidazol-Gruppierung zur Ausbildung von intermolekularen H-Brücken in der Lage ist, ist anzunehmen, daß **A1** eine erhöhte Neigung zur Aggregation besitzt. Dies wurde bei der Bestimmung der Aggregationsparameter in der Tat bestätigt.

Bei der Farbstoffgruppe **B** zeigt sich ein ähnliches Bild (Abb. 75). Der Triazinring und die jeweilige Diazokomponente liegen koplanar zur Chromophorebene. Der Morpholinrest ragt jedoch aus dieser Ebene heraus, so daß eine sehr starke Neigung zur Aggregation der Farbstoffe ausgeschlossen werden kann.

B2 unterscheidet sich von **B1** dadurch, daß der Benzimidazolrest nach oben und nicht seitlich in der Molekülebene liegt. Dadurch bedingt, könnten sich durchaus Änderungen im färberischen Verhalten der beiden Farbstoffe ergeben. **B4** besitzt von allen **B**-Farbstoffen die größte Oberfläche und auch Lipophilie, so daß angenommen werden kann, daß dieser Farbstoff eine gute bis sehr gute Substantivität besitzt. Dies wurde bei den durchgeführten Ausziehfärbungen bestätigt.

Abb.: 75Molecular-Modelling der Farbstoffe **B1**, **B2** und **B4**

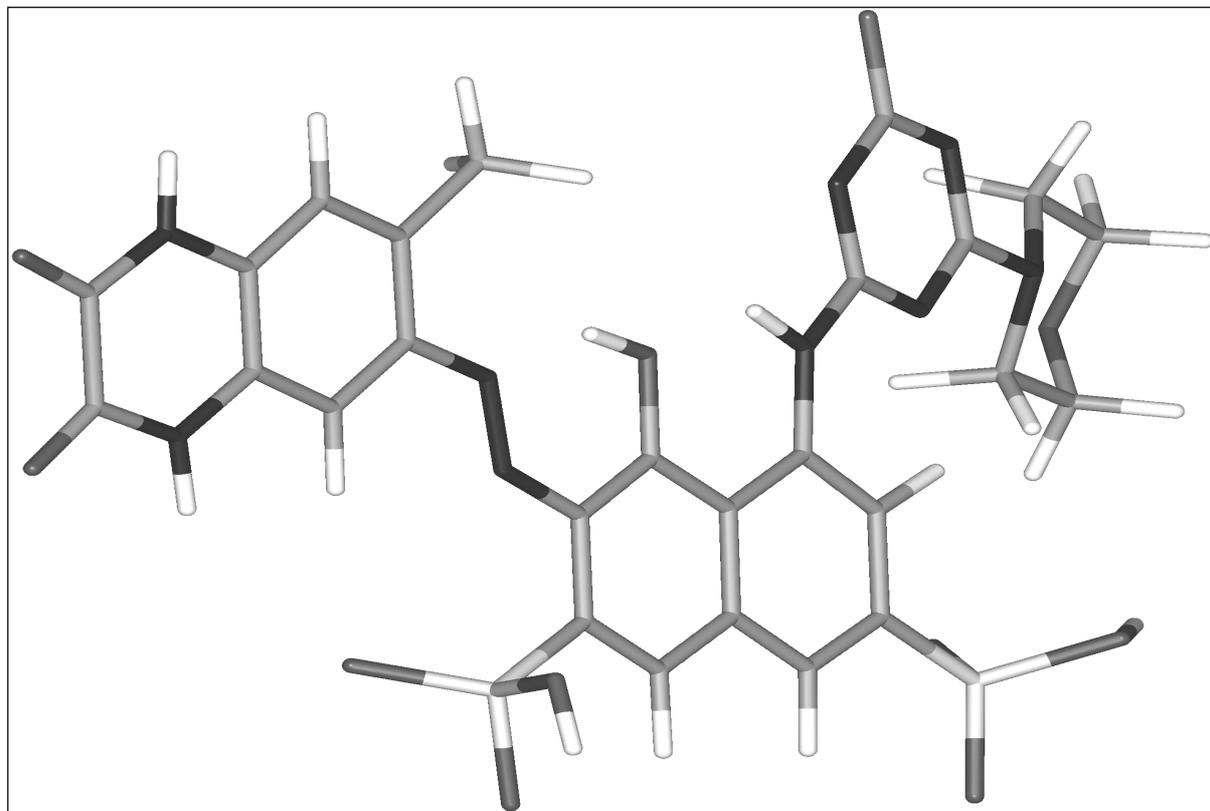
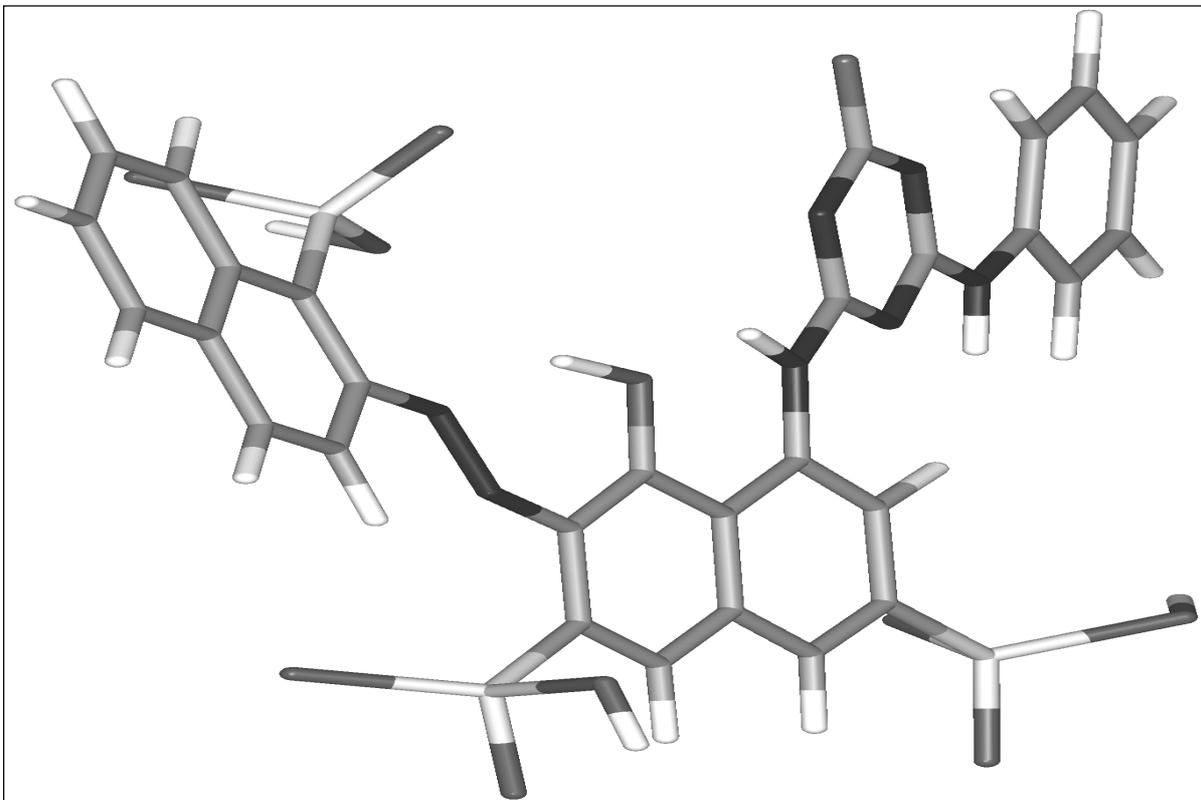
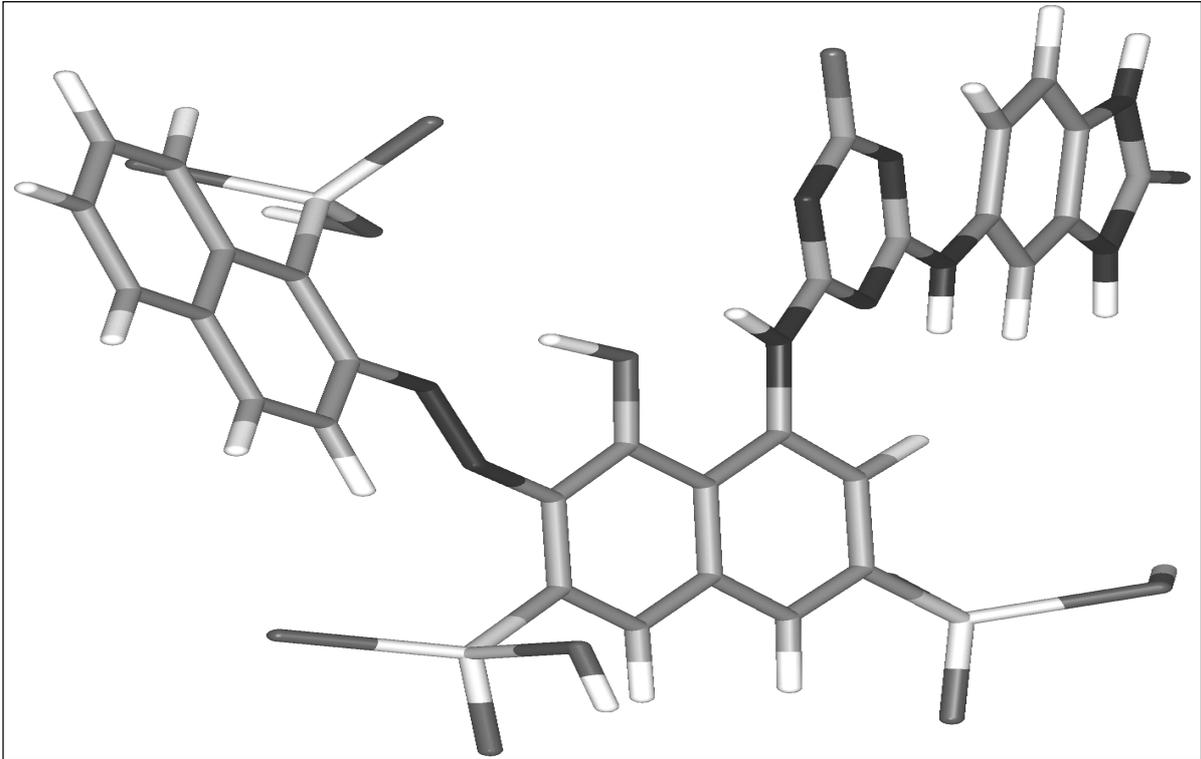
Fortsetzung Abb.: 75

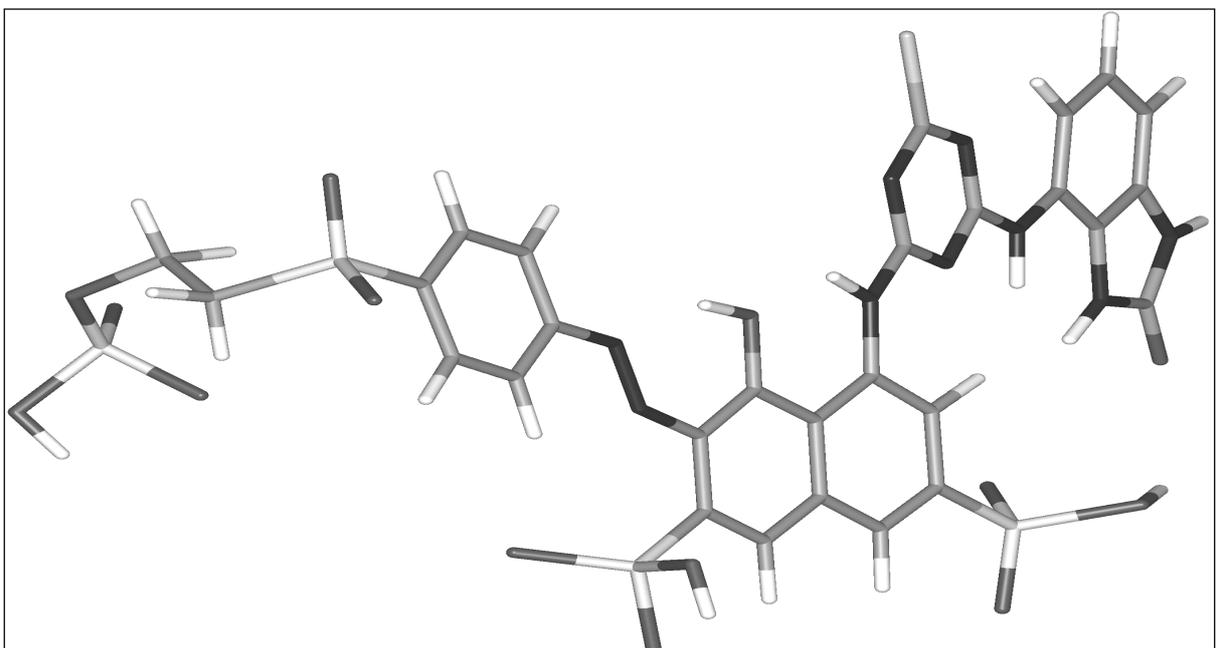
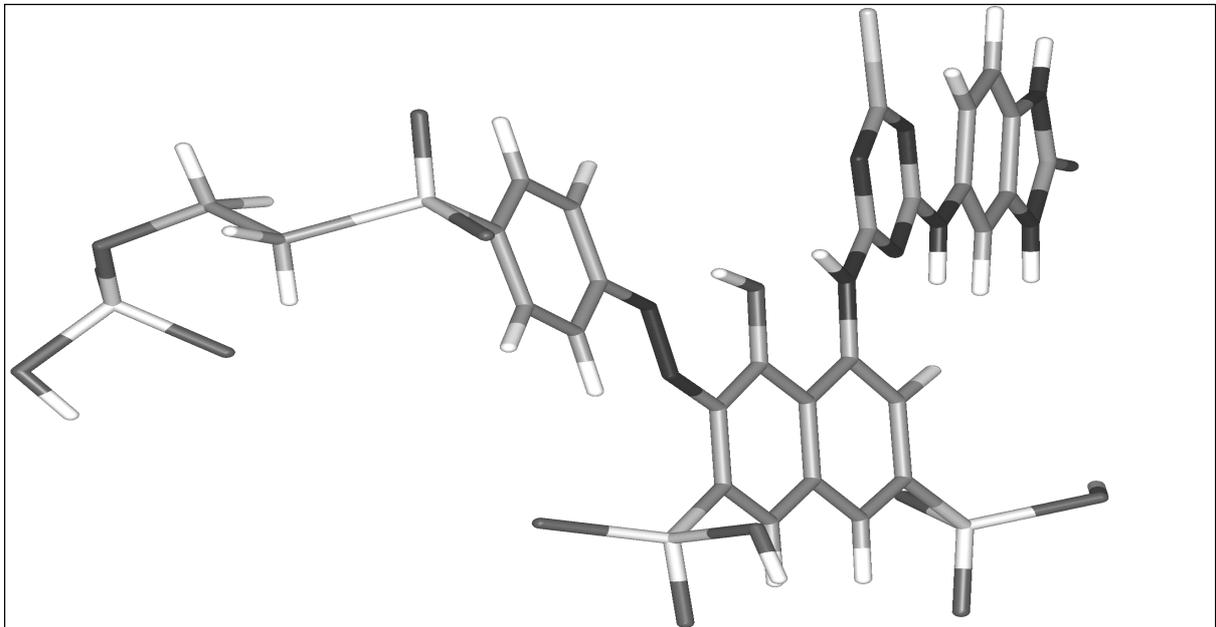
Abb. 76 zeigt die Ergebnisse der Molecular-Modelling Berechnung für 2 Farbstoffe aus der **C**-Serie (**C1** und **C2**). **C1** und **C2** besitzen als Diazokomponente jeweils die Tobiassäure. Man findet bei **C1** und **C2** positive Energiewerte, die auf eine sterische Hinderung innerhalb des Moleküls hinweisen. Sollte das Molekül zum Teil über die Tobiassäure an die Cellulose adsorbieren, so spielt die direkte Nachbarschaft von Reaktivsystem und Benzimidazolone keine entscheidende Rolle mehr. Dies heißt, daß unter diesen Umständen die Fixierfähigkeit dieser beiden Farbstoffe ähnlich sein müßte. Dieser Sachverhalt wurde bei den Bestimmungen zur Fixierkinetik in der Tat bestätigt. Auch bei den Ausziehfärbungen wurden überraschenderweise nahezu identische Fixierausbeuten von **C1** und **C2** gefunden. Interessanterweise liegt hier der Naphthalinring der Diazokomponente (2-Amino-naphthalinsulfonsäure) nicht mehr koplanar zum übrigen Chromophorsystem vor, sondern er ist um 15° verdreht. Hierfür scheinen sterische Gründe verantwortlich zu sein (O-Sulfonsäure zur Azo-gruppe).

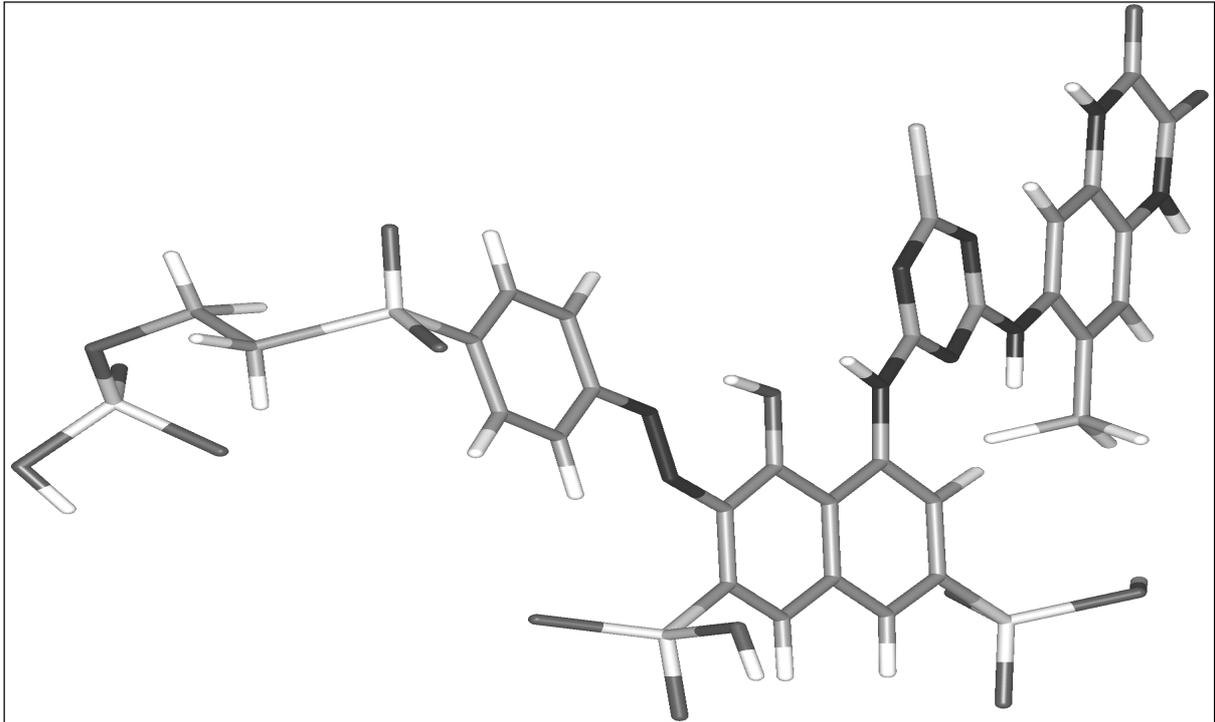
Abb.: 76 Molecular-Modelling der Farbstoffe **C1** und **C2**



Bei den Farbstoffen der **D**-Serie zeigte sich, daß die aromatischen und heteroaromatischen Molekülreste wieder weitgehend koplanar zueinander sind. Triazinring (um 5° verdreht) und *Para*-Basenester (um 4° verdreht) liegen näherungsweise in einer Ebene zur Kupplungskomponente. Besonders auffallend ist die nahezu perfekte Koplanarität und große Oberfläche von Farbstoff **D4**. Die Chinoxalindiongruppe sollte aus diesem Grund für zusätzliche adsorptive Wechselwirkungen zur Substratoberfläche sorgen können. Die erreichten höheren Neutralauszüge und auch eine verbesserte Fixierausbeute bestätigten dies in eindrucksvoller Weise.

Abb.: 77 Molecular-Modelling der Farbstoffe **D1**, **D2** und **D4**



Fortsetzung Abb.: 77**5.3 Synthese der Monochlortriazin-Vinylsulfon-Reaktivfarbstoffe**

Die Synthesen der Farbstoffe **D1-D6** verliefen, abgesehen von der Verwendung unterschiedlicher cyclischer Amide, als Triazinsubstituenten identisch:

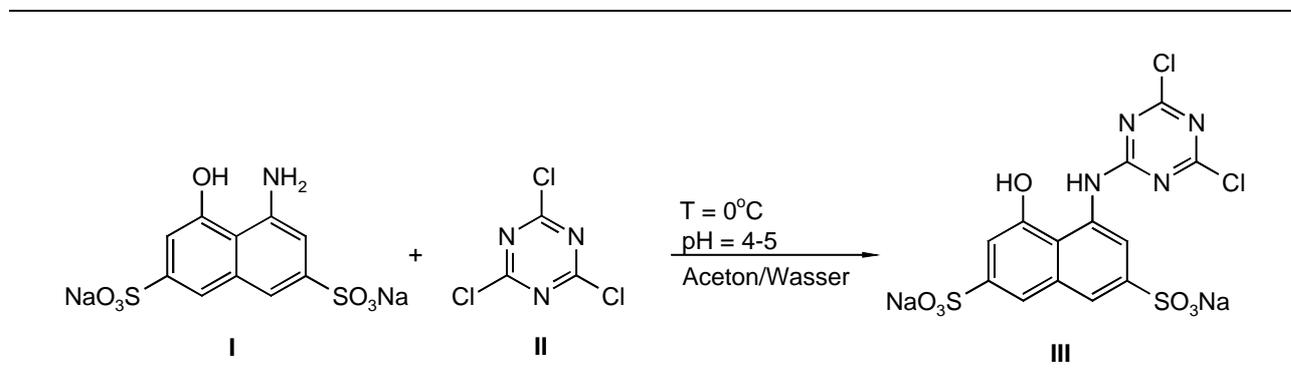
1. Umsetzung von H-Säure mit Cyanurchlorid. Die zunächst angestrebte Reaktion von cyclischem Amid und Cyanurchlorid konnte nicht durchgeführt werden. Massive Löslichkeitsprobleme des entstandenen Produktes in Wasser waren hierfür verantwortlich (keine einheitliche Umsetzung).
2. Kondensationsreaktion der Dichlor-Triazinyl-H-Säure-Verbindung mit dem entsprechenden cyclischen Amid oder der Anilinsulfonsäure (Zweitsubstitution am Triazinring). Löslichkeitsprobleme traten hierbei nicht auf.
3. Azokupplung mit diazotiertem *p*-Basenester als Diazokomponente.

5.3.1 Umsetzung von H-Säure mit Cyanurchlorid und cyclischen Amid

Cyanurchlorid wurde in einer Aceton/Eiswasser-Mischung suspendiert und im Reaktionsgefäß vorgelegt. Die in Wasser gelöste H-Säure wurde nun langsam zu der

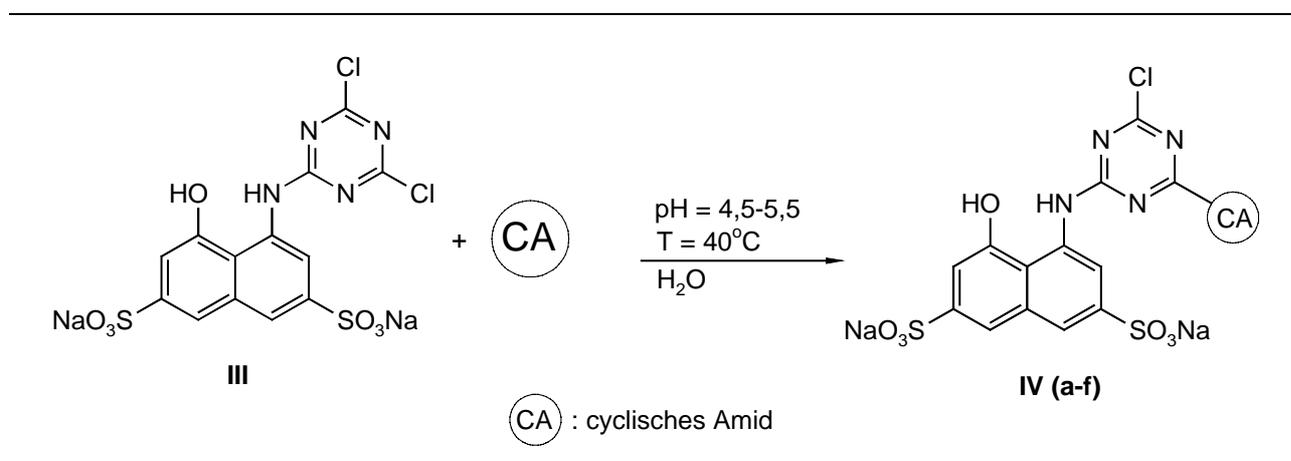
Vorlage zugetropft. Nach 1,5 Stunden war die Reaktion beendet (HPLC-Kontrolle) und das Reaktionsgemisch zeigte keine Trübung mehr.

Abb.: 78 Umsetzung von H-Säure mit Cyanurchlorid



Das Reaktionsgemisch wurde nun ohne Aufarbeitung direkt weiter umgesetzt. Es wurde zunächst auf 40°C erwärmt. Dann tropfte man die Lösung des entsprechenden cyclischen Amids in Dimethylformamid zu. Die Reaktion wurde verfolgt durch pH- und HPLC-Reaktionskontrolle. Nach 2-4 h waren die Umsetzungen beendet. Die genaue Beschreibung der durchgeführten Farbstoff-Synthesen folgt im experimentellen Teil.

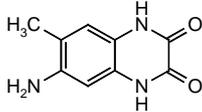
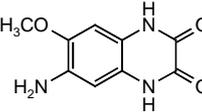
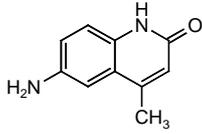
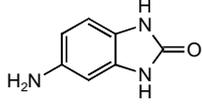
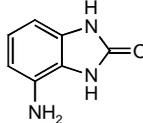
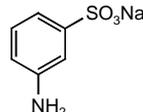
Abb.: 79 Umsetzung von N-Dichlortriazinyl-H-Säure mit cyclischen Amiden



Als cyclische Amide (CA) oder Referenzsubstituent wurden folgende Verbindungen eingesetzt:

Tab.: 18

Cyclische Amide und resultierende Verbindungen

Struktur	result. Verbindung	Reaktionszeit	Umsetzung zu Farbstoff
	IVa	3 h	D4
	IVb	3,5 h	D5
	IVc	4 h	D6
	IVd	2 h	D1
	IVe	2 h	D2
	IVf	2 h	D3

Die erhaltenen Verbindungen **IV (a-f)** dienen als Kupplungskomponenten und wurden durch Azokupplung mit diazotiertem *p*-Basenester zu den entsprechenden Azofarbstoffen **D1-D6** umgesetzt (s. Kap. 5.3.3.2)

5.3.2 Diazotierung und Azokupplung

5.3.2.1 Grundlagen der Diazotierung und Azokupplung

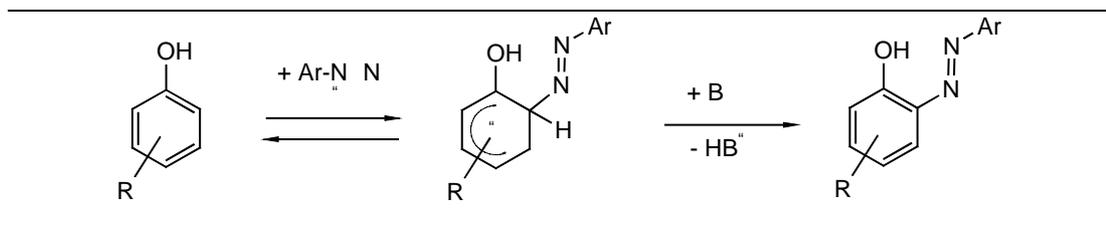
Unser heutiges Wissen um wesentliche Grundlagen der Diazotierung und Azokupplung geht auf die Arbeiten von **Zollinger**^{178,179} und seinen Mitarbeitern zurück.

Zunächst wird ein primäres aromatisches Amin in Mineralsaurer Lösung unter Eiskühlung diazotiert. Die Summen-Reaktionsgleichung lautet wie folgt:



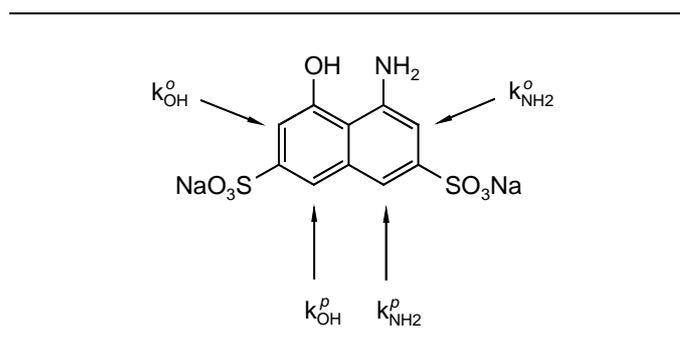
Wichtig ist ein Überschuß an Mineralsäure, da sonst bereits gebildetes Diazoniumsalz gegen Ende der Reaktion mit noch nicht diazotiertem aromatischem Amin kupplern würde. Als Nitrosierungsmittel fungiert je nach Wahl der Bedingungen (Säure bzw. pH-Wert) N_2O_3 oder NOCl . Das so gewonnene labile Diazoniumsalz muß rasch verarbeitet werden, da es leicht durch Wärme oder Licht zersetzt wird. Es wird daher nicht isoliert, sondern in situ auf die entsprechende Kupplungskomponente (Phenole bzw. Naphthole oder aromatische Amine) gekuppelt. Dabei entstehen farbige Azoverbindungen. Der Kupplungsmechanismus entspricht einer $\text{S}_{\text{E}2}$ -Reaktion (Abb. 80)

Abb.: 80 Mechanismus der Azokupplung



Die sogenannten Buchstabensäuren (Hydroxyamino-naphthalinsulfonsäuren) sind in der Farbenindustrie als Kupplungskomponenten sehr bedeutend. Einer ihrer wichtigsten Vertreter ist die H-Säure. Sie besitzt mehrere potentielle Kupplungspositionen. So kann die Kupplung auf der die Hydroxygruppe tragenden Seite (OH-Kupplung) erfolgen oder auf der die Amino-Gruppe tragenden Seite (NH_2 -Kupplung). Ferner ist die Kupplung sowohl in *ortho*- als auch in *para*-Stellung zu der aktivierenden funktionellen Gruppe ($-\text{OH}$ oder $-\text{NH}_2$) möglich. Insgesamt ergeben sich also theoretisch 4 mögliche Kupplungspositionen (Abb. 81).

Abb.: 81 Kupplungspositionen der H-Säure



Eine Steuerung der Regioselektivität der Kupplungsreaktion kann über die Elektrophilie des Diazoniumsalzes, den pH-Wert¹⁸² und über die Variation des Lösungsmittels erreicht werden. Bei Hydroxyamino-naphthalinsulfonsäuren kuppelt nach **Zollinger**¹⁷⁹ nur das Naphtholat anion und das Naphthylamin, nicht aber das Naphthol oder das Naphthylammonium-Salz. Auch im schwach Sauren, bei pH 5-7, ist die geringe, im Gleichgewicht vorhandene, Naphtholatkonzentration für die Azokupplung KOH verantwortlich. Der pH-Wert zur Steuerung des KOH/KNH_2 -Verhältnisses und der Kupplungsgeschwindigkeit stellt daher eine entscheidende Größe dar. Bei pH 10 erreicht die OH-Kupplung ihre maximale Geschwindigkeit, NH_2 -Kupplungen werden meist bei pH 3 durchgeführt. Bei sehr reaktiven Diazoniumsalzen sind Micromixing-Effekte^{182,178} zu beachten. Beim Zutropfen der das Diazoniumsalz enthaltenden sauren Lösung zu der neutralen oder alkalischen Lösung der Kupplungskomponente existiert wegen des wegdiffundierenden H_3O^+ -Ions, das bei der Azokupplung entsteht, bzw. in der Nähe der Eintropfstelle, ein lokal geringerer pH-Wert. Bei extrem reaktiven Diazoniumsalzen entsteht dann ein Reaktionsprodukt, das eigentlich in saurem Medium zu erwarten wäre. Dieser Effekt wurde besonders bei diazotiertem *p*-Nitroanilin in relativ konzentrierter Lösung beschrieben¹⁸¹.

Die Elektrophilie des Diazoniumsalzes ist nach **Allan** und **Podstata**¹⁸⁰ für die Regioselektivität der Azokupplung, entgegen weitverbreiteter Ansichten, sogar noch wichtiger als der pH-Wert. So kuppelt das sehr reaktive *p*-Nitrodiazonium-Ion in konzentrierter Lösung praktisch ausschließlich auf der NH_2 -Seite, auch bei pH 10. Ein wesentlicher Grund dürfte in den beschriebenen Micromixing-Effekten liegen. *Ortho*-Hydroxyazofarbstoffe mit Nitroanilin als Diazokomponente sind statt dessen via N-Acetyl-H-Säurefarbstoff, gefolgt von anschließender Entacetylierung, zugänglich. Weniger reaktive Diazoniumsalze, wie das Phenyldiazonium-Ion, kuppeln selbst bei pH 3 teilweise noch auf der OH-Seite, so daß Gemische erhalten werden. Liegt eine mit einem desaktivierenden Rest N-substituierte H-Säure vor (Acetyl, Benzoyl oder MCT bzw. DCT) so ist wegen der Desaktivierung des die Aminogruppe tragenden Kerns aus elektronischen Gründen nur Kupplung auf der OH-Seite möglich.

Das *ortho-para* (*o/p*)-Verhältnis ist durch die Basenkonzentration steuerbar. Mit steigender Basenkonzentration (z.B. Acetat) steigt der *p*-Anteil. Mit steigender

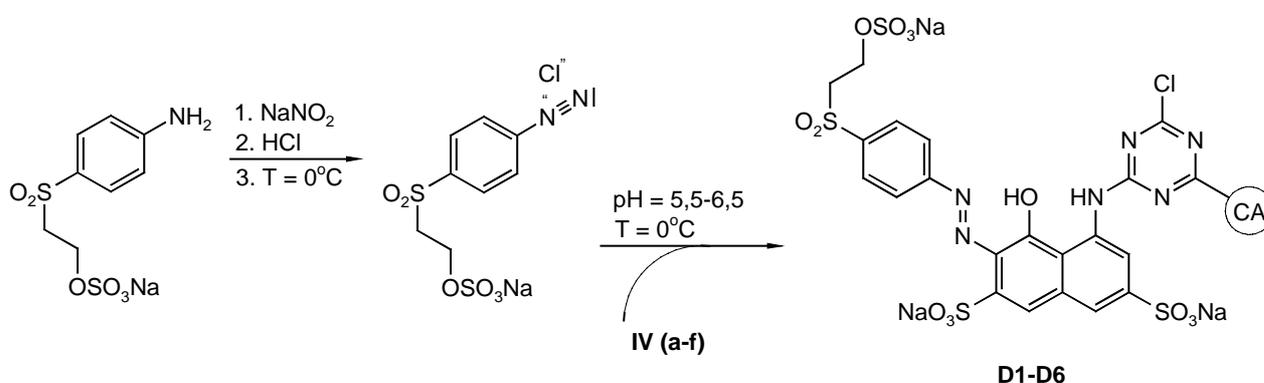
Reaktivität des Diazoniumsalzes und tiefer Temperatur steigt ebenfalls der *p*-Anteil^{183,185}.

Entscheidend für die Selektivität des *o/p*-Verhältnis ist die Stereochemie des σ -Komplexes¹⁸⁴. In wässrigen Medien ist ein Wassermolekül am σ -Komplex beteiligt und senkt somit die Aktivierungsentropie¹⁸⁶. Aus diesem Grunde kuppeln sulfogruppenhaltige Kuppler, wie z.B. die H-Säure in wässrigem Medium in ortho-Stellung, während sulfogruppenfreie Kuppler, z.B. 1-Naphthol oder 1-Naphthylamin, in organischen Lösungsmitteln bevorzugt in *para*-Stellung kuppeln^{187,188}.

5.3.2.2 Durchführung von Diazotierung und Azokupplung

Para-Basenester wurde in wenig Wasser bei 0°C und pH = 6 gelöst. Unter fortgesetztem Kühlen wurde eine wässrige Natriumnitritlösung zugesetzt. Nach beendeter Zugabe gab man eine genau berechnete Menge an 1n Salzsäure zu. Der Reaktionsfortgang wurde mit HPLC-Kontrolle verfolgt. Die so erhaltene Diazoniumlösung wurde anschließend langsam zu den Lösungen der Verbindungen **IV (a-f)** zugetropft. Nach Reaktionsende wurde der so erhaltene Farbstoff entweder mit konz. NaCl-Lösung ausgesalzen, oder aber mit Aceton gefällt. Die Farbstoffe wurden je nach Reinheitsgehalt (HPLC-Reinheit) vor ihrem Färbeeinsatz zusätzlich gereinigt. Die expliziten analytischen Daten folgen im Experimentalteil.

Abb.: 82 Diazotierung von *p*-Basenester und Kupplung mit den N-Triazinyl-H-Säure-Verbindungen **IV (a-f)**



6. Ergebnisse der Ausziehfärbungen auf Baumwollgewebe

6.1 Allgemeines zu Ausziehfärbungen

Im Vordergrund der Färbeversuche stand die direkte Vergleichbarkeit der Färbeergebnisse der Farbstoffe innerhalb einer Farbstoffgruppe. Dabei sollte zunächst untersucht werden, welche Veränderungen der färberischen Eigenschaften des Farbstoffes durch die Einführung von cyclischen Amidgruppen sich ergeben. Dem sollten sich weitere Untersuchungen anschließen, die den Färbeprozess als Ganzes in die einzelnen Phasen wie Diffusion, Adsorption und Fixierung zerlegen.

Die in der vorliegenden Arbeit durchgeführten Ausziehfärbungen erfolgten in einem isothermen Färbeverfahren bzw. nach der Temperaturstufenmethode (siehe experimenteller Teil), wobei in einer vorgeschalteten Migrierphase zunächst Farbstoff und Elektrolyt auf das Gewebe aufziehen und das Fixieralkali (Soda und Natronlauge) später zugegeben wird. Dadurch verlaufen die Auszieh- und Fixierphasen zeitlich versetzt. Zur besseren Anpassung der Färbeverfahren an individuelle Farbstoffanforderungen kann die Zugabe von Alkali und Elektrolyt auch dosiert erfolgen, wobei sich ein jeweils unterschiedlicher Verlauf der Auszieh- und Fixierkurven ergibt. Die wichtigsten Parameter für die Auswertung der Färbungen sind der Neutralauszug (NA), der Badauszug (BA) bei Färbeende, die Fixierausbeute (FA) und die relative Fixierausbeute (rFA).

Der Neutralauszug gibt an, welcher Anteil der ursprünglich eingesetzten Farbstoffmenge in der Färbeflotte adsorptiv auf dem Gewebe gebunden wird. Als Badauszug wird diejenige Farbstoffmenge aus fixiertem und adsorptiv gebundenen Farbstoff bezeichnet, die sich nach dem Färbeprozess im Gewebe befindet. Der Badauszug ist bei Reaktivfarbstoffen im Gegensatz zu Direkt- und Säurefarbstoffen nicht nur von der Faseraffinität (Substantivität) abhängig, sondern wird durch das Sorptionsgleichgewicht, das durch die chemische Reaktion des Farbstoff verändert wird, mitbestimmt, wobei der Badauszug von der nach Alkalizugabe beginnenden Fixierreaktion überlagert wird. Die Bestimmung des Badauszugs erfolgte durch spektralphotometrische Vermessung der Färbeflotte in Bezug auf eine Vergleichsflotte ohne Textilsubstrat. Die Fixierausbeute ist der prozentual fixierte Farbstoffanteil am Ende der Färbung bezogen auf die eingesetzte Farbstoffmenge. Zur Bestimmung der Fixierausbeute wurde zuvor der nichtfixierte Farbstoffanteil mit

einem DMF/Wasser-Gemisch vom Textilgut entfernt. Als relative Fixierausbeute bezeichnet man den Quotienten aus Fixierausbeute und Badauszug. Alle Farbstoffe der vier Serien wurden bei drei verschiedenen Farbstoffkonzentrationen (1%-, 2%- und 3%-ige Färbung) und einem Flottenverhältnis von 1:20 unter Zusatz von 50g/ltr Natriumchlorid gefärbt. Die Temperaturen waren abhängig von den jeweiligen Reaktivgruppen (MCT/VS-, MFT/VS- und MFT-Reaktivgruppe) und vom jeweiligen Färbeverfahren, ebenso variierte der Einsatz von Alkalimenge und Art.

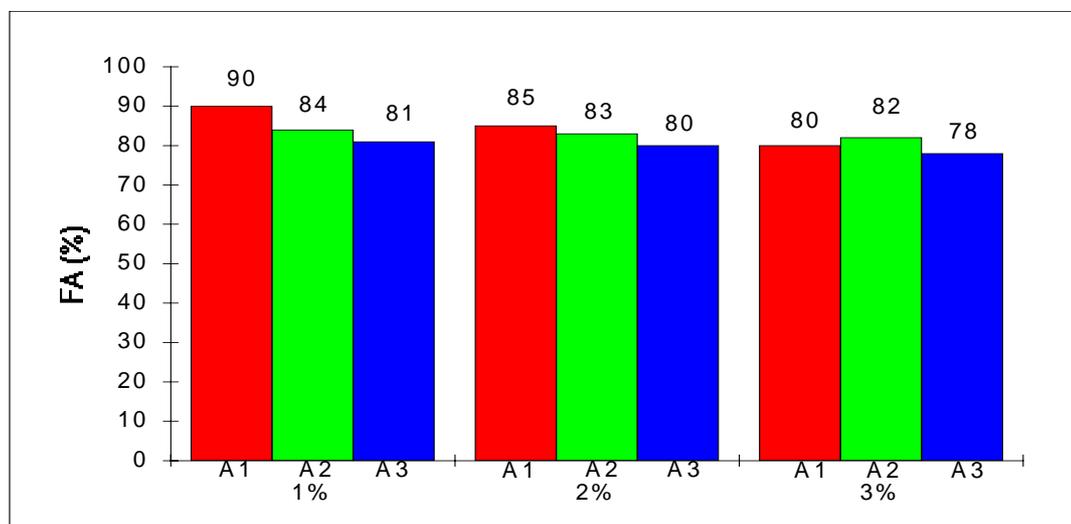
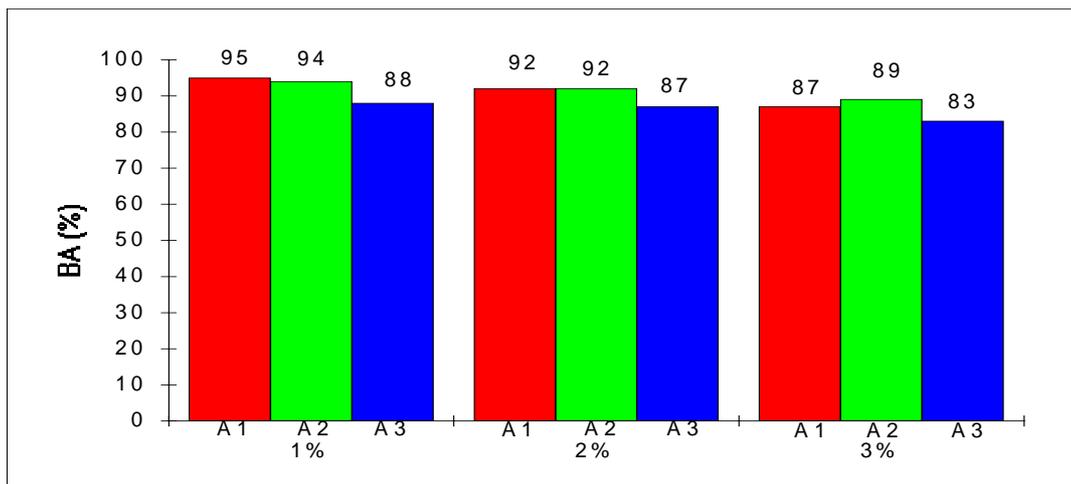
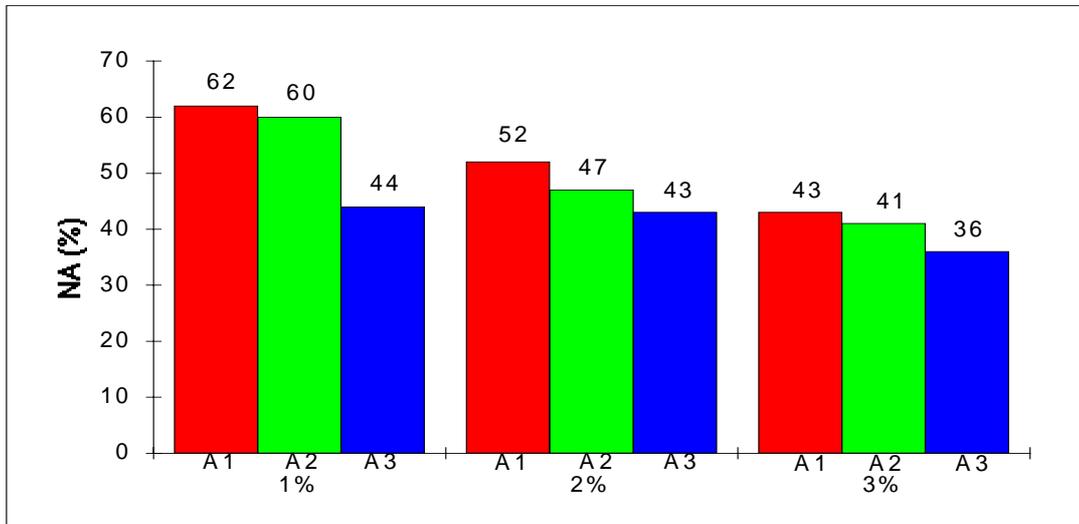
6.2 Ergebnisse der durchgeführten Ausziehfärbungen

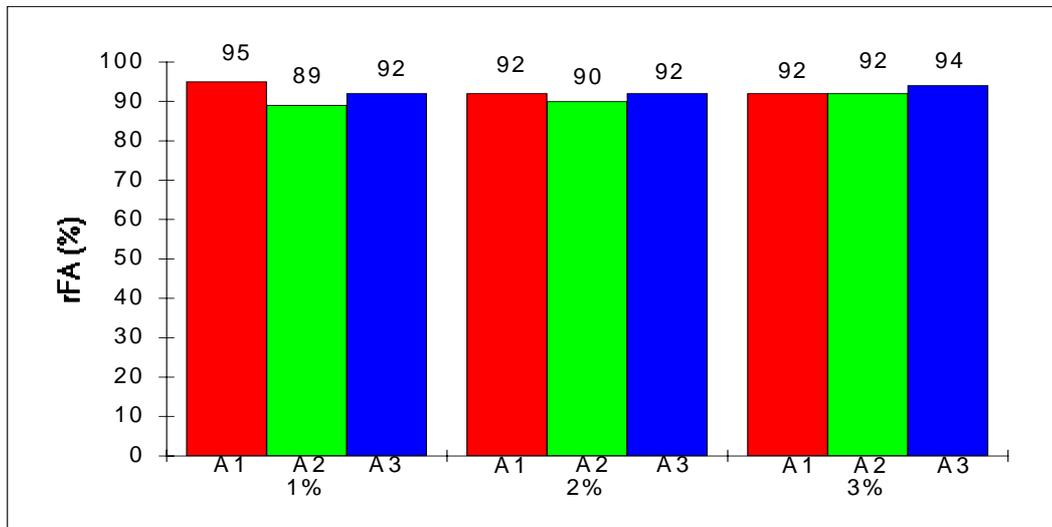
6.2.1 Färbungen mit Farbstoffen der A-Serie

Die Farbstoffe der Serie **A** sind MFT/VS-Reaktivfarbstoffe deren Struktur nachfolgend nochmals aufgeführt ist.

Grundkörper	Farbstoff	Substituent R
	A1	
	A2	
	A3	

Das MFT-Reaktivankersystem ist außerordentlich reaktiv, so daß diese Farbstoffe zunächst in der 1. Phase bei 50°C gefärbt wurden. Gegen Färbeende wurde noch auf 60°C erhitzt, um so den Temperaturbereich zu erreichen, der für eine optimale Reaktivität der Vinylsulfongruppe benötigt wird. Alle angewandten Ausziehverfahren folgen im experimentellen Teil. Abb. 83 enthält alle experimentell bestimmten Färbeparameter.

Abb.: 83**Ausziehfärbungen von A1, A2 und A3
(Ausziehverfahren 1)**

Fortsetzung Abb.: 83

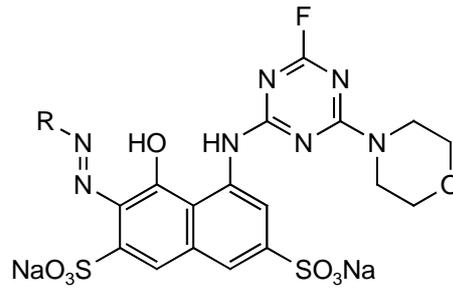
Mit größerer Farbstoffkonzentration nehmen Neutralauszug, Badauszug und Fixierausbeute im allgemeinen ab, da die für die Farbstoffsorption und anschließende Reaktion zugänglichsten Bereiche der Cellulosefaser bevorzugt besetzt werden und für weitere Farbstoffmoleküle bei Färbungen in tieferen Tönen nur noch morphologisch ungünstigere Faserbereiche zur Verfügung stehen. Außerdem wird die Färbung häufig durch die bei höherer Farbstoffkonzentration stärker in Erscheinung tretende Farbstoffaggregation negativ beeinflusst.

Es zeigte sich, daß durch Einführung der Amidgruppen (cyclisch und offenkettig) eine Substantivitätsverbesserung erzielt wird, die sich in einem wesentlichen höheren Neutralauszug bemerkbar macht. Auch bei den Fixierausbeuten macht sich die erhöhte Substantivität der amidgruppenhaltigen Farbstoffe **A1-A2** noch positiv bemerkbar. Auch ist in der Tendenz die Wirkung der cyclischen Amidgruppe in **A1** etwas besser als die der offenkettigen in **A2**. Insgesamt sind Fixierausbeuten mit >80% für Ausziehfarbungen bei Reaktivrot-Farbstoffen als gutes Ergebnis zu bezeichnen.

6.2.2 Färbungen mit Farbstoffen der B-Serie

Bei den Farbstoffen der Serie **B** handelt es sich um Monofluortriazine folgender Struktur:

Grundkörper:

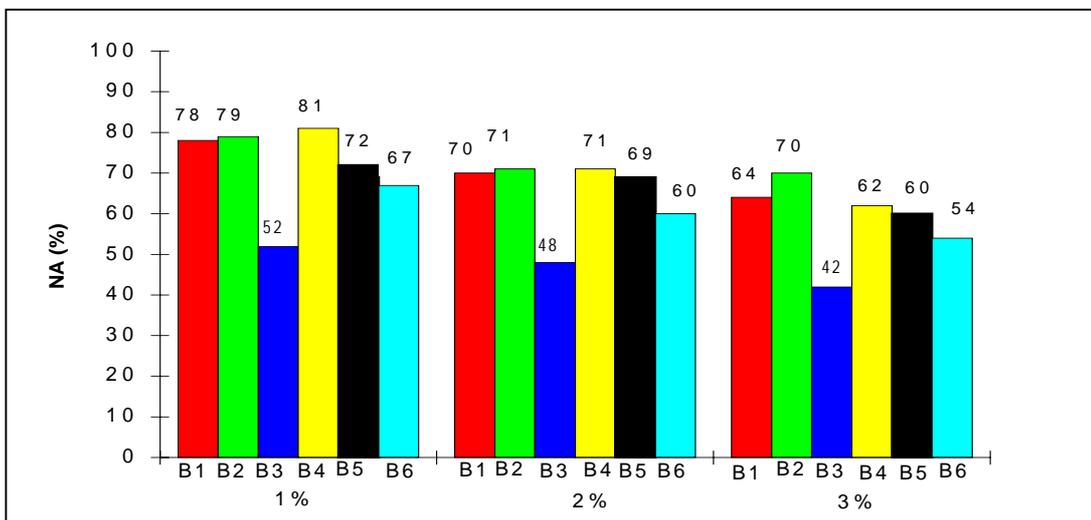


Farbstoff	Substituent R	Farbstoff	Substituent R
B1		B4	
B2		B5	
B3		B6	

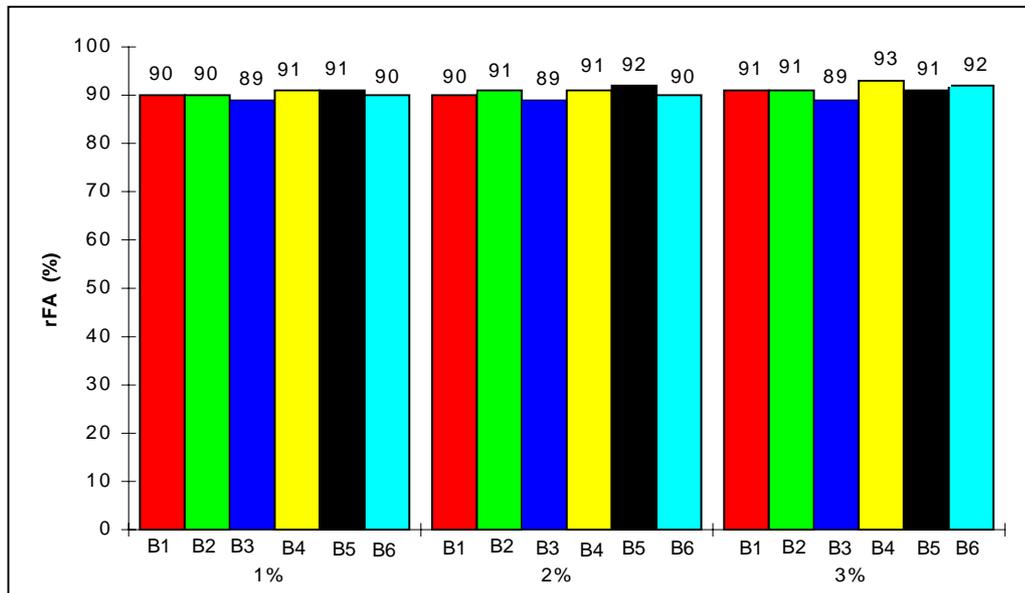
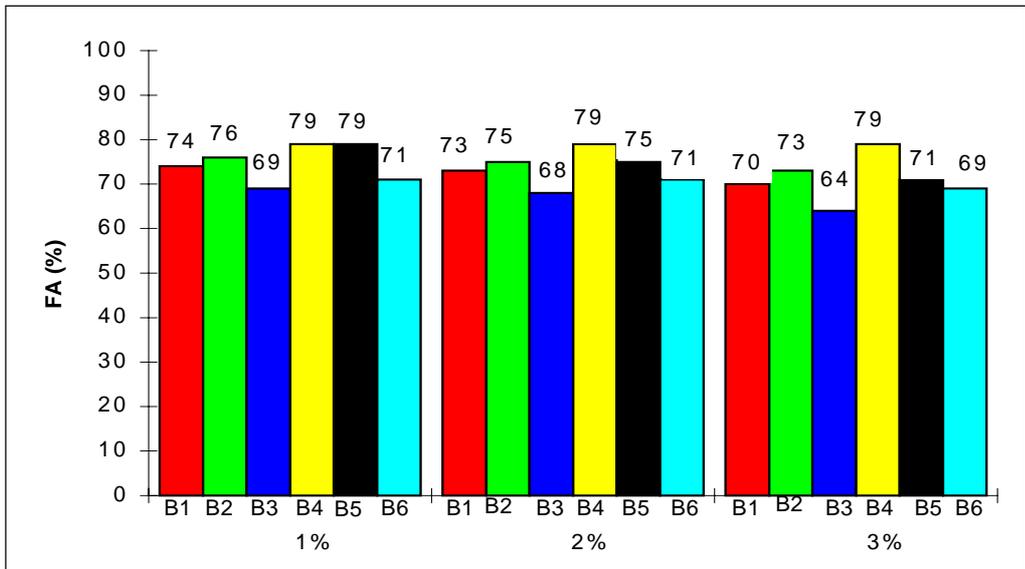
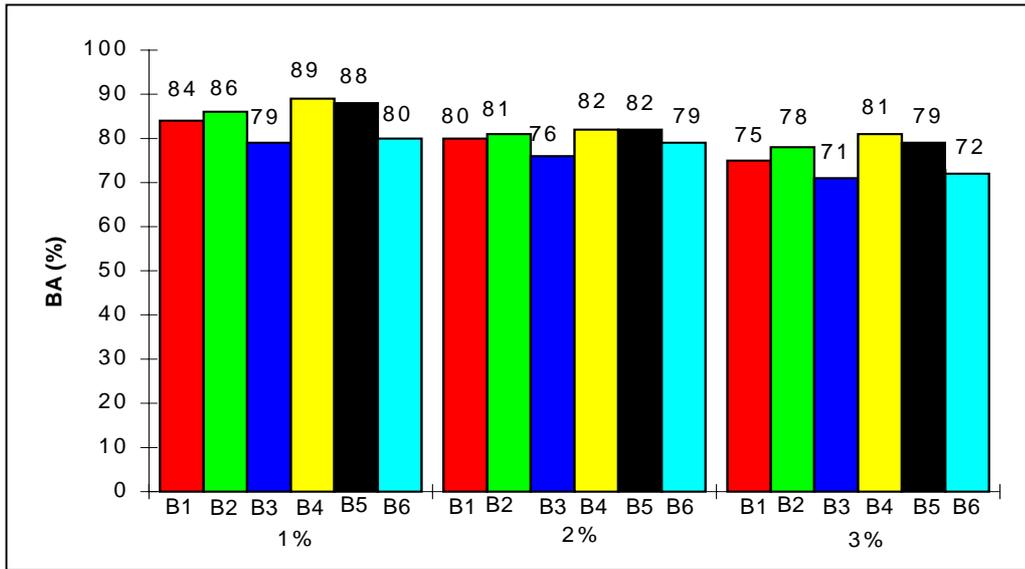
Die Farbstoffe wurden einheitlich in einem isothermen Färbeverfahren bei 50°C mit 50 g/ltr Kochsalz und einem Flottenverhältnis von 1:20 gefärbt (1-3%-ige Färbungen). Da, wie bereits erwähnt, alle **B**-Farbstoffe Löslichkeitsprobleme hatten, wurde zunächst zu Beginn des Neutralauszuges kein Salz zugesetzt, um ein Ausfällen des Farbstoffes zu vermeiden (vgl. Exp. Teil). In der Abb. 84 sind die erhaltenen Ergebnisse zusammengestellt.

Abb.: 84

Ausziehfärbungen der Farbstoffe der **B**-Serie
(Ausziehverfahren 2)



Fortsetzung Abb.: 84



Alle Farbstoffe der **B**-Serie (außer **B3**) hatten gute Neutralauszüge, die bei 1%-igen Färbungen um die 75-80% lagen. **B3** ist der Vergleichsfarbstoff ohne cyclisches Amid. Es ist deutlich erkennbar, daß der Einbau einer cyclischen Amidgruppe eine Verbesserung der Substantivität der Farbstoffe bewirkt. Auch hier ist (wie bei der **A**-Serie) die erhöhte Substantivität der Farbstoffe **B1**, **B2**, **B4**, **B5** und **B6** im Vergleich zu Farbstoff **B3** (ohne cyclisches Amid) mit einer verbesserten Fixierausbeute verbunden. Insgesamt scheint der Farbstoff **B4** (mit 7-Ethoxychinoxalindion-Rest) etwas besser als die anderen Farbstoffe zu sein. Festzuhalten ist allerdings auch, daß dieser Farbstoff **B4** zusammen mit den beiden anderen Farbstoffen, die ebenfalls Chinoxalindion-Gruppen enthalten (**B5**, **B6**), die größten Löslichkeitsprobleme aufweist. Die Chinoxalindion-Gruppe ist wohl noch mehr als die Benzimidazol-Gruppe in der Lage, über H-Brücken-Wechselwirkung für eine Aggregation des Farbstoffes zu sorgen.

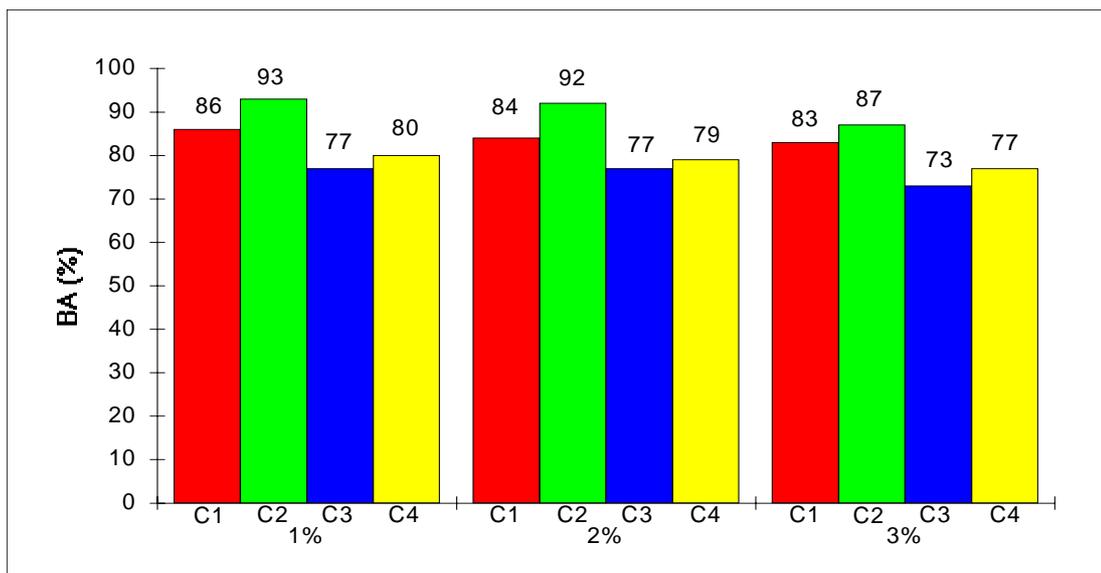
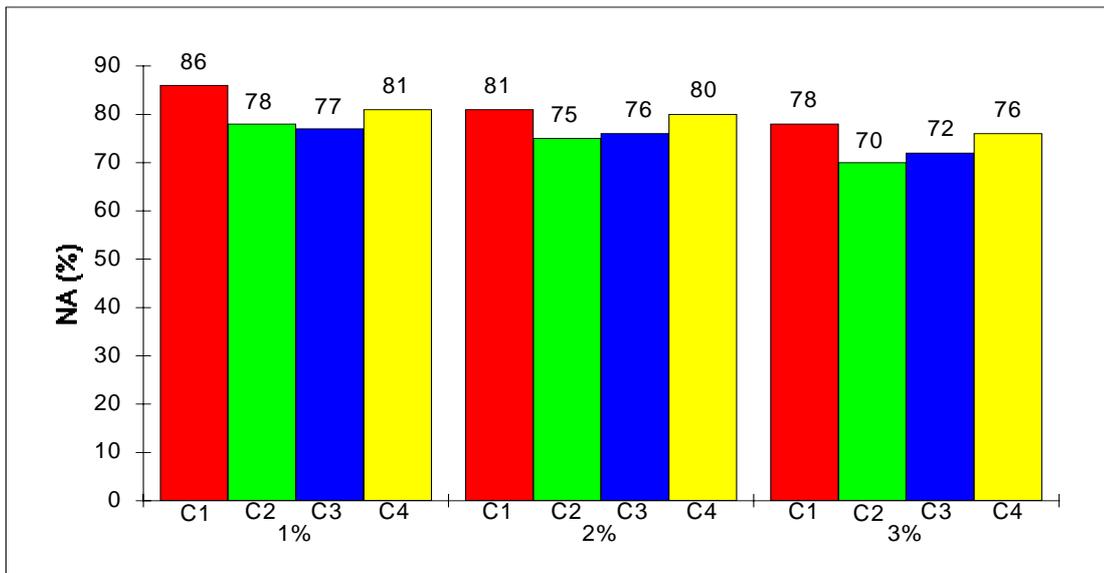
6.2.3 Färbungen mit Farbstoffen der C-Serie

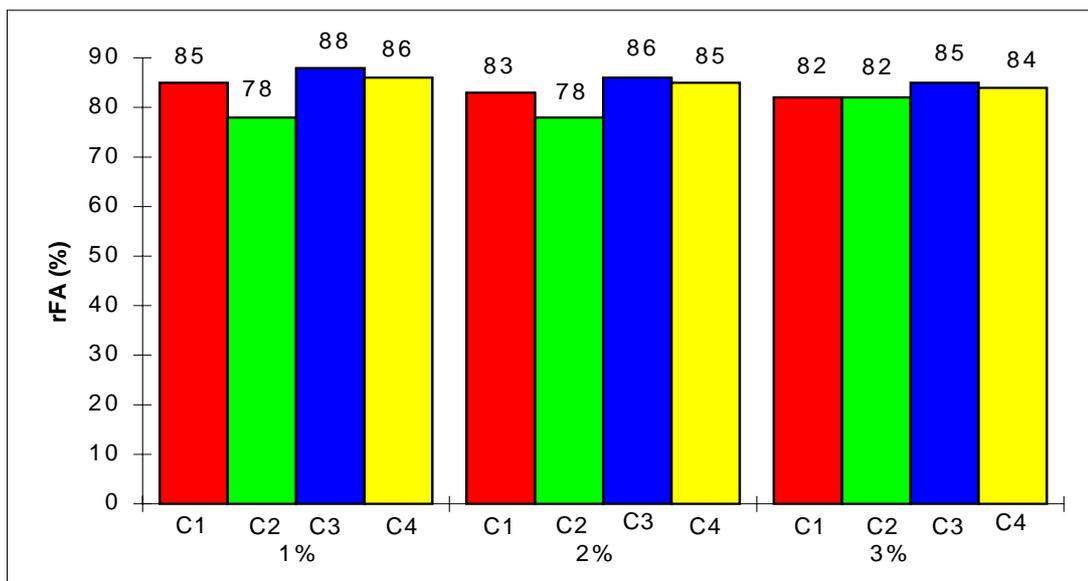
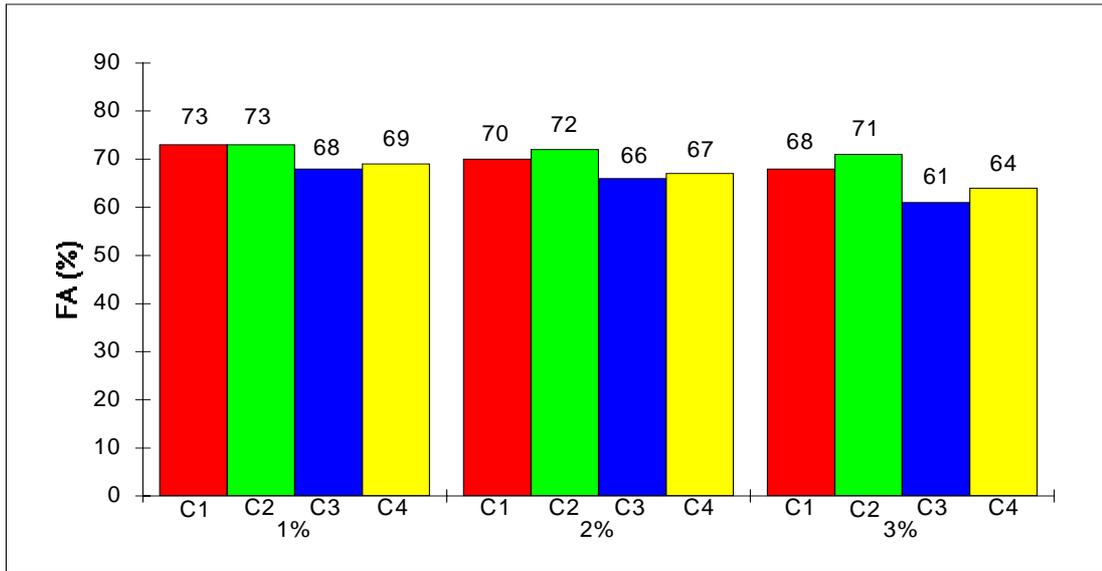
Bei den Farbstoffen der **C**-Serie handelt es sich ebenfalls wie bei den **B**-Farbstoffen um MCT-Farbstoffe. Allerdings ist hier der cyclische Amidrest direkt mit dem Mono-fluortriazin-Ring verknüpft.

Grundkörper	Farbstoff	R ¹	R ²
	C1		
	C2		
	C3		
	C4		

Die Färbungen der Farbstoffe der **C**-Serie erfolgten nach der gleichen Färbemethode wie die der **B**-Serie. Die Farbstoffe der Serie **C** sind aufgrund ihrer großen Anzahl an Sulfonsäuregruppen (3 bzw. 4 (bei **4**)) sehr gut wasserlöslich. Die Ergebnisse der Färbungen zeigt die Abb. 85.

Abb.: 85 Ausziehfärbungen der Farbstoffe der **C**-Serie
(Ausziehverfahren 2)



Fortsetzung Abb.: 85

Auffällig sind die relativ hohen Substantivitätswerte dieser Farbstoffe (NA), wobei sich der Farbstoff **C1** mit dem Benzimidazolion-Rest noch etwas besser als der Vergleichsfarbstoff **C2** mit dem Anilin-Rest verhält. Leider wird die hohe Substantivität dieser Farbstoffe nicht auch für eine hohe Fixierausbeute genutzt, die für 2%-ige Färbungen mit 66-72% enttäuschend niedrig liegt. Verantwortlich hierfür dürfte einerseits ein elektrostatischer Abstoßungseffekt zwischen Farbstoff und Faser bei Zugabe des Fixieralkalis sein, der sich bei den Farbstoffen mit 3 und 4 Sulfogruppen stärker auswirkt. Andererseits kann auch die Anwesenheit von nur einer

Reaktivgruppe (MFT) eine Rolle spielen, wie der Vergleich des bifunktionellen Farbstoffs **A1** mit dem monofunktionellen Farbstoff **C1** vermuten läßt.

Abb.: 86Vergleich der Farbstoffe **A1** und **C1**

Grundkörper	Farbstoff	Substituent R	FA (%) 2% Färbung
	A1		85
	C1		70

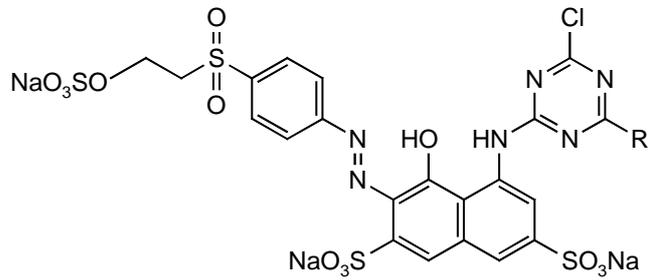
Die Anzahl der Sulfonatgruppen wirkt sich, wie am Färbepaar **C1** und **C4** zu sehen ist, stark auf das färberischen Verhalten aus. **C1** zeigt ein deutlich besseres Färbeverhalten als **C4**. Etwas ungewöhnlich ist das färberische Verhalten von **C1** im Vergleich zum Referenzfarbstoff **C2**. Beim Neutralauszug noch deutlich überlegen (86% bei **A1**, 78% bei **A2**) kehrt sich dieses Bild beim Badauszug um (86% bei **C1**, 93% bei **C2**). Bei der Fixierausbeute schließlich liegen beide Farbstoffe gleichauf (73% **C1**, 73% **C2**). Am schlechtesten schnitt insgesamt **C3** ab.

6.2.4 Färbungen mit Farbstoffen der D-Serie

Bei den **D**-Farbstoffen handelt es sich um bifunktionelle Monochlortriazin/Sulfatoethylsulfon-Reaktivfarbstoffe. Da die beiden Reaktivgruppen deutliche Reaktivitätsunterschiede aufzeigen, wurden die Färbungen nach der Temperaturstufenmethode durchgeführt, d.h., in der Fixierphase wurde die Temperatur von 60°C zum Schluß auf 80°C erhöht. Da bei den **B**- und **C**-Farbstoffen durch die nachträgliche Salzzugabe gute Egalitäten der Färbungen erzielt wurden, wurde diese Variante auch bei

Färbungen der **D**-Farbstoffe angewendet. Gefärbt wurde bei 60°C und 80°C mit 50 g/ltr Natriumchlorid und 5 g/ltr Soda. Die Ergebnisse sind in der Abb. 86 enthalten.

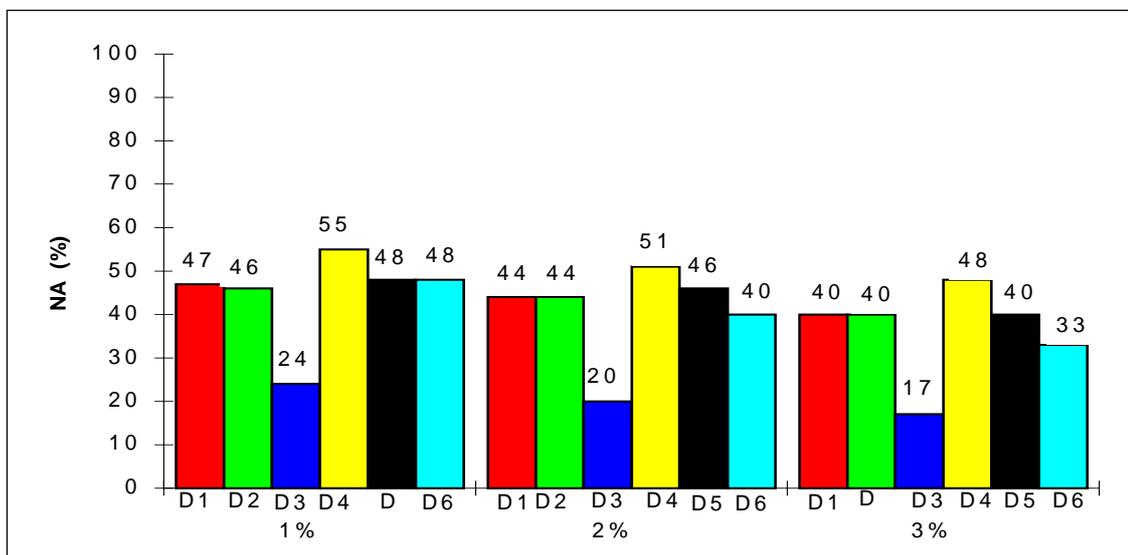
Grundkörper:



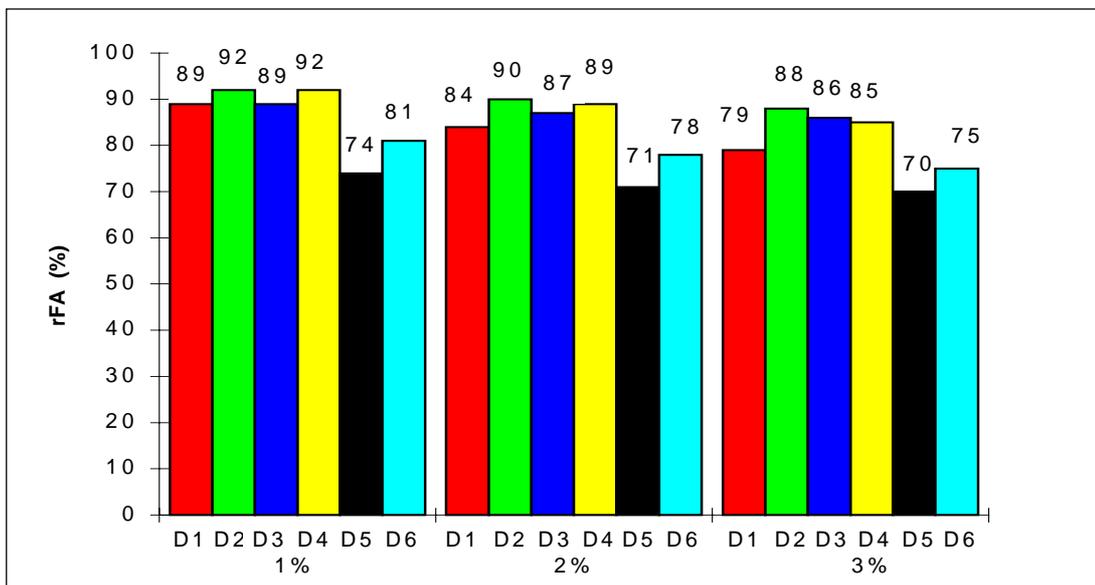
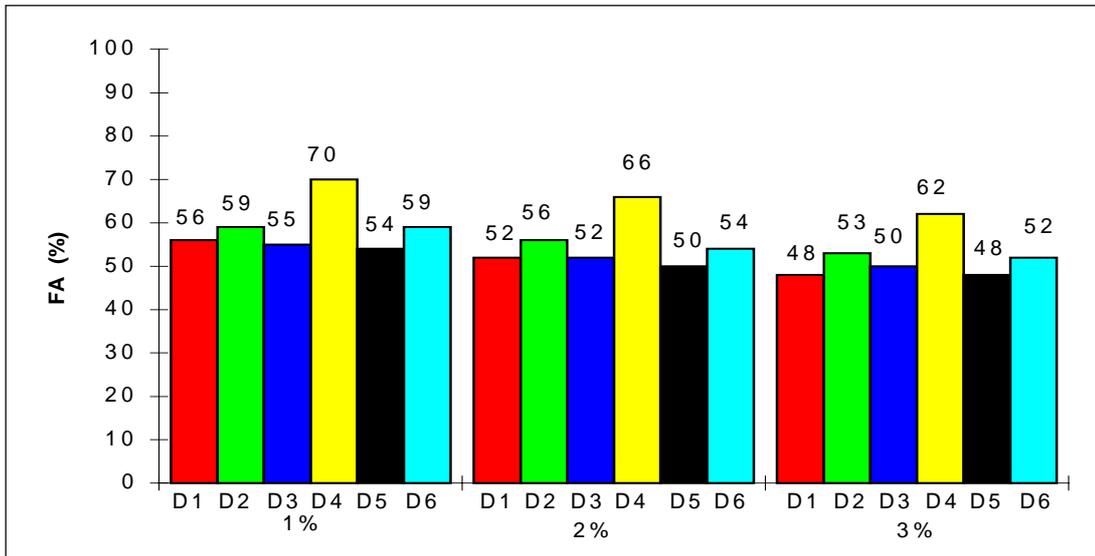
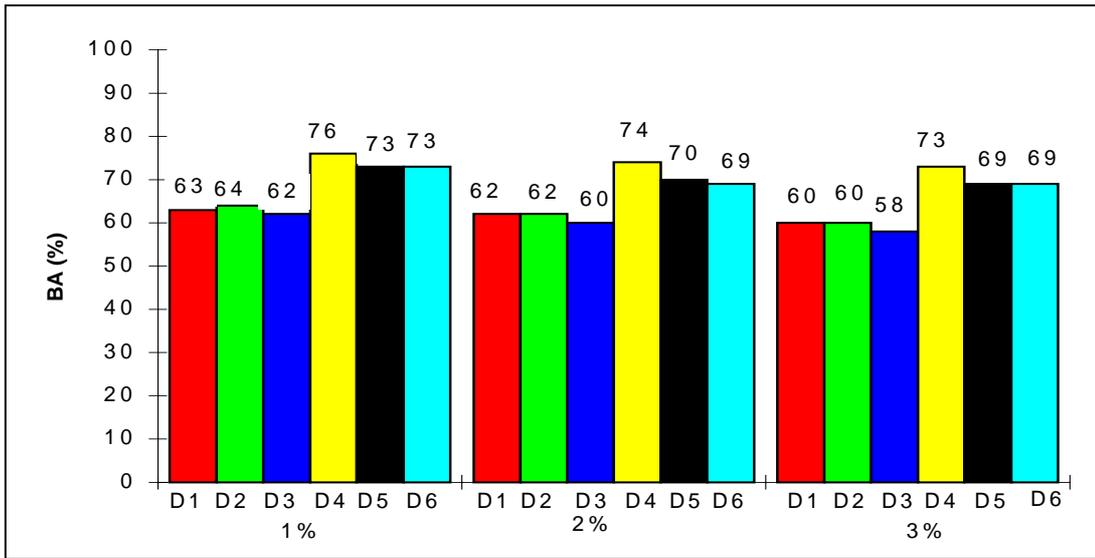
Farbstoff	Substituent R	Farbstoff	Substituent R
D1		D4	
D2		D5	
D3		D6	

Abb.: 86a

Ausziehfärbungen der Farbstoffe der **D**-Serie
(Ausziehverfahren 3)

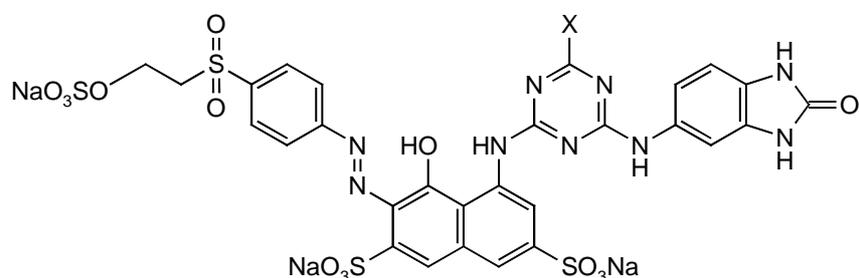


Fortsetzung Abb.: 86a



Zunächst fällt wiederum auf, daß die Farbstoffe mit cyclischem Amidrest (**D1**, **D2**, **D4-D6**) eine deutlich erhöhte Affinität zur Baumwolle haben (NA) als der Vergleichsfarbstoff **D3**, wobei **D4** noch etwas besser als die anderen Farbstoffe ist. Die erzielten Fixierausbeuten sind dann aber insgesamt mit Ausnahme von **D4** unbefriedigend. Die positive Wirkung der 7-Methylchinoxalindion-Gruppe im Farbstoff **D4** hatte sich auch in der **B**-Serie bei Farbstoff **B4** gezeigt. Hierbei wirkt sich die höhere Affinität einer solchen Gruppe zur Cellulose positiv aus. Molecular-Modelling-Berechnungen ergeben auch, daß sich diese Gruppe koplanar zum übrigen Farbstoffmolekül befindet (vgl. Kap. 5.2)

Abb.: 87 Vergleich der Färbeergebnisse von **A1** und **D1**



Farbstoff	X	NA (%)	FA (%)
D1	Cl	44	52
A1	F	52	85

Die Fluortriazin-Gruppe führt offensichtlich zu einer höheren Affinität von Farbstoff **A1** im Vergleich zur Chlortriazin-Gruppe in **D1**. Verantwortlich hierfür dürfte die größere Polarität der Fluortriazin- im Vergleich zur Chlortriazin-Gruppe sein. Dies wirkt sich auch auf eine stark verbesserte Fixierausbeute von **A1** aus. Hinzu kommt, daß die ähnliche Reaktivität der VS- und MFT-Gruppe in **A1** die Reaktionswahrscheinlichkeit deutlich erhöht.

6.3 Zusammenfassung und Interpretation der Färbeergebnisse

Die Farbstoffe der **A**-Serie weisen die besten Fixierausbeuten (Doppelankersystem MFT/SES) auf. Es zeigte sich, daß die Einführung von cyclischen und offenkettigen Amiden als Triazinsubstituent sowohl zu einer höheren Substantivität (höherer Neutralauszug) wie auch zu einer größeren Fixierausbeute führt (im Vergleich zu Referenzfarbstoff **A3**). Da Badauszug und Neutralauszug von **A1** und **A2** fast

identisch sind, sollten noch weitere Untersuchungen zur Kinetik, Diffusion und Aggregation folgen, um die Unterschiede im färberischen Verhalten deutlicher herauszuarbeiten.

Bei den **B**-Farbstoffen konnten sich **B1**, **B2**, **B4** und **B5** deutlich positiv von dem Referenzfarbstoff **B3** abheben. Sowohl die Substantivität wie auch die Fixierausbeuten waren bei diesen Farbstoffen gegenüber **B3** erhöht. Da es, wie bei den **D**-Farbstoffen der Fall ist, daß das den *ortho*-Benzimidazolrest tragende Farbstoffmolekül ein geringfügig besseres Färbeverhalten (im Vergleich zum *meta*-verknüpften Benzimidazol) zeigt, wurde dieser Sachverhalt ebenfalls noch näher untersucht (für **B1**, **B2** und **B3**).

C1 und **C2** hatten mit 73% exakt die gleichen Fixierausbeute, **C3** und **C4** lagen mit 68% bzw. 69% etwas darunter. Die Substantivität (Neutralauszug) von **C1** (86%) ist zwar deutlich höher als bei **C2** (78%), jedoch kehrt sich dieses Verhältnis bei dem Badauszug wieder um (**C1** = 86%, **C2** = 93%). Dieses Verhalten von **C1** und **C2** wurde zum Anlaß genommen, um weitere Untersuchungen wie Bestimmung der Aggregationsparameter, Diffusionsbestimmung und Ermittlung der Auszieh- und Fixierkinetik anzuschließen. **C3** besitzt die geringste Koplanarität im Molekülaufbau und die größte Hydrophilie aller **C**-Farbstoffe. Man kann durchaus berechtigt auch im Hinblick auf den färberischen Vergleich von **C1** und **C4** sagen, daß die zusätzliche Einführung von Sulfonatgruppen und eine geringe Koplanarität der Molekülsegmente zu einem Absinken der Substantivität und der Fixierausbeute führt.

Bei den **D**-Farbstoffen handelt es sich um Reaktivfarbstoffe mit MCT/SES-Reaktivgruppen, die die niedrigsten Fixierausbeuten aufwiesen. Nur **D4** (70% Fixierausbeute) konnte ein deutlich besseres Färbeergebnis erzielen als Referenzfarbstoff **D3** (55%). Dies machte sich auch in den Neutralauszügen und Badauszügen bemerkbar. Der Chlortriazinring ist nicht reaktiv genug, als daß eine Vororientierung durch das cyclische Amid zu einem verbesserten Fixierverhalten führen würde. Die verbesserten Fixierausbeuten von **D4** sind wohl auf die höhere Substantivität des Farbstoffes zur Faser zurückzuführen, so daß diese Farbstoffgruppe bei den weiteren Untersuchungen nicht mehr berücksichtigt wurde.

*Es bleibt festzuhalten, daß die Einführung der cyclischen Amide in das Farbstoffmolekül in allen untersuchten Fällen (v.a. das methyl-substituierte Chinoxalindion) zu einer höheren Substantivität und (mit Ausnahme von **D5**) zu einer, wenn auch teilweise nur geringfügig höheren Fixierausbeute führt.*

7. Untersuchungen zur Aggregation und Diffusion der Reaktivfarbstoffe

7.1 Aggregation der Reaktivfarbstoffe

Unter Aggregation (Selbst-Assoziation) versteht man die Zusammenlagerung gleichartiger Teilchen zu größeren Verbänden (Micellen). Sie ist ein Spezialfall der Assoziation (Zusammenlagerung beliebiger Teilchen). Im allgemeinen bilden Farbstoffe in wässriger Lösung Aggregate, deren Ausmaß von der Größe und Struktur des Farbstoffmoleküls abhängt.

7.1.1 Definition der Aggregationsparameter ϕ_i und Φ_{tot}

In dieser Arbeit wurden die UV/VIS-Spektren der Farbstoffe **A1-A3**, **B1-B3**, **C1** und **C2** unter verschiedenen aggregationsfördernden und desaggregierenden Bedingungen vermessen, da bekannt ist, daß der Extinktionskoeffizient ε des Lambert-Beer'schen-Gesetzes bei Variation der verschiedene Parameter nicht konstant ist. Es wurde hierbei jeweils genau ein Parameter (Solvens, Farbstoffkonzentration, Salzkonzentration) variiert.

Als Aggregationsparameter ϕ sei das Verhältnis der Extinktionskoeffizienten im jeweiligen Absorptionsmaximum λ_{max} gemäß folgender Gleichung definiert¹⁶:

Abb.: 88 Definition des Aggregationsparameters ϕ

$$\phi = \frac{\varepsilon(\lambda_{\text{max}})}{\varepsilon_{\text{Ref}}(\lambda_{\text{max,Ref}})}$$

Die Messung im Wellenlängenmaximum kompensiert die manchmal auftretende bathochrome Verschiebung bei Salz- oder DMA-Zusatz. Gemessen wurde im Extinktionsbereich von 0,4-0,6. Bei Farbstoffen mit Doppelbandenstruktur wurde nur die

Absorptionsbande im längerwelligen Bereich zur Ermittlung der Aggregationsparameter herangezogen.

Tab.: 19 Variation der verschiedenen Parameter

Koeffizient	Medium	[D]/10 ⁻⁵ (mol/ltr)
ϵ_{ref}	Wasser	5
ϵ_{Salz}	25 g/ltr Natriumsulfat	5
ϵ_{DMA}	10 Vol% Dimethylacetamid	5
ϵ_{konz}	Wasser	100

Zur Einteilung der Farbstoffe in Aggregationsklassen wurde zusätzlich der Gesamt-Aggregationsparameter Φ_{tot} definiert:

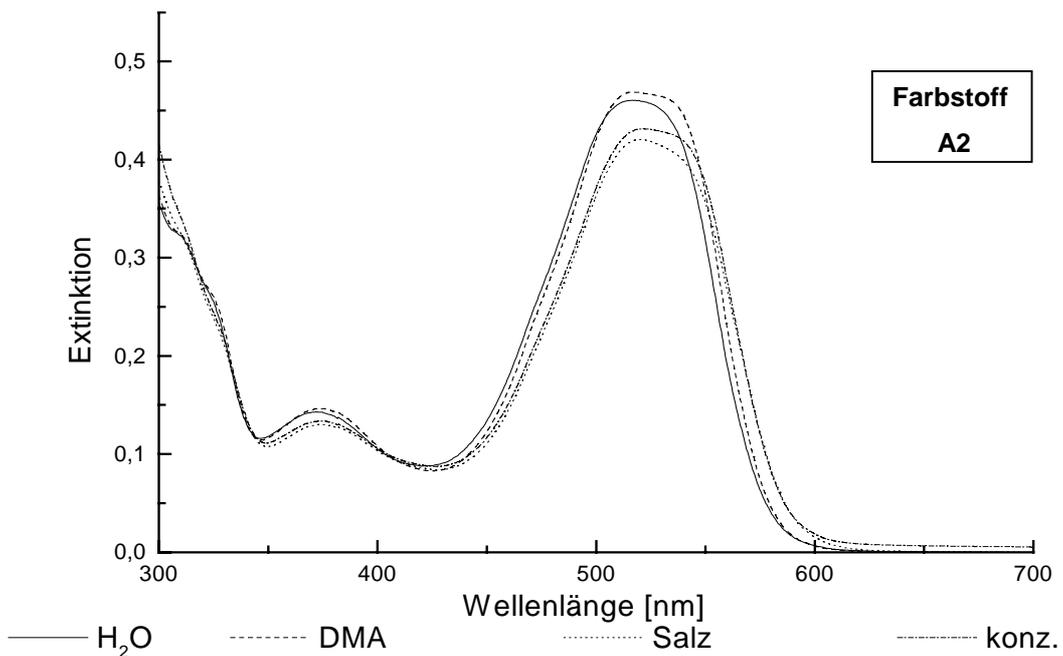
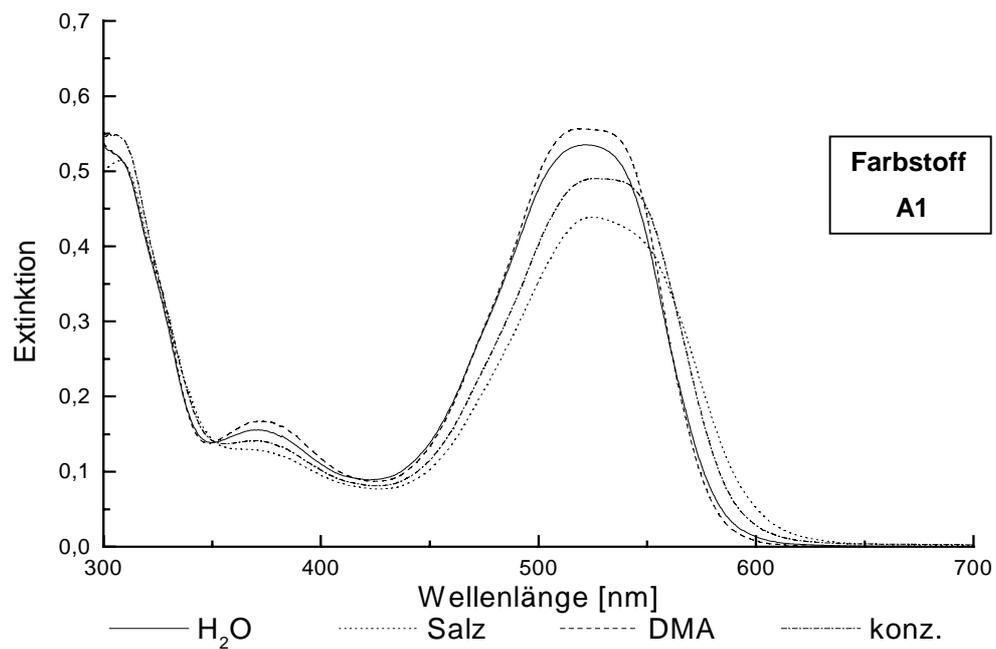
Abb.: 89 Definition des Gesamt-Aggregationsparameters Φ_{tot}

$$\Phi_{\text{tot}} = \prod_i \phi_i^{v_i} = \frac{\phi_{\text{Salz}} \phi_{\text{konz}}}{\phi_{\text{DMA}}} \quad ; \quad v_i = \pm 1$$

Aggregation drückt sich durch Abweichungen vom Lambert-Beerschen Gesetz nach unten aus, d.h., im aggregierten Zustand hat der Farbstoff eine kleinere molare Absorption als im monodispers verteilten Zustand. Werte von $\phi < 1$ bedeuten nach dieser Interpretation Zunahme der Farbstoffaggregation im Vergleich zum Referenzsystem, $\phi > 1$ bedeutet Desaggregation und $\phi = 1$ bedeutet keine Abweichung vom Lambert-Beer-Gesetz, d.h. vermutlich keine Aggregation oder zumindest keine Änderung des Aggregationszustandes. $\phi_{\text{DMA}} > 1$ bedeutet, daß der Farbstoff bereits in verdünnter wäßriger Lösung aggregiert. Auf der anderen Seite bedeutet $\phi_{\text{Salz}} < 1$, daß die Aggregation bei Salzzusatz zunimmt. Dies hat auch eine direkte praktische Bedeutung beim Färbevorgang.

7.1.2 Die Bestimmung der Aggregationparameter der Farbstoffe in Serie A, B und C

Die folgenden Abbildungen zeigen exemplarisch die Vis-Spektren der Farbstoffe **A1** und **A2**, wobei die jeweiligen Versuchsbedingungen den Angaben in Tab. 19 entsprechen.



Tab.: 20 Aggregationsparameter der Farbstoffe der **A**-Serie

Farbstoff	Φ_{DMA}	Φ_{Salz}	Φ_{konz}	Φ_{tot}
A1	1,03	0,82	0,92	0,73
A2	1,02	0,92	0,93	0,84
A3	1,06	0,95	0,95	0,85

Wie erwartet, aggregiert Farbstoff **A1** am stärksten. Die Benzimidazolgruppe ist in der Lage, intermolekulare Wasserstoffbrücken auszubilden. Besonders ausgeprägt ist das Aggregationsverhalten von **A1** bei Salzzugabe, wohingegen alle Farbstoffe in reinem Wasser nur geringe Unterschiede bezüglich ihrer Aggregation aufweisen. Der Gesamt aggregationsparameter Φ_{tot} nimmt in der Reihenfolge **A1** < **A2** < **A3** wie erwartet zu.

Tab.: 21 Aggregationsparameter der Farbstoffe der **B**-Serie

Farbstoff	Φ_{DMA}	Φ_{Salz}	Φ_{konz}	Φ_{tot}
B1	1,02	0,92	0,95	0,86
B2	1,03	0,87	0,94	0,79
B3	1,03	0,93	0,97	0,88

Die Farbstoffe **B1** und **B2** mit den Benzimidazol-Resten aggregieren wie erwartet stärker als der Farbstoff **B3** (Referenzfarbstoff mit Phenylgruppe). Die leicht höheren Neutralauszüge und Badauszüge sowie Fixierausbeuten von **B2** gegenüber **B1** sind unter anderem auf die höhere Aggregationsfähigkeit von **B2** zurückzuführen. Kraftfeldberechnung der Moleküle von **B1** und **B2** ergaben eine stärker ausgeprägte Koplanarität des *ortho*-ständigen Benzimidazolrestes mit dem H-Säure-Chromophor (Farbstoff **B2**). Sehr empfindlich reagiert **B2** besonders bei Salzzusatz ($\Phi_{\text{Salz}} = 0,87$). Die Φ_{tot} -Werte liegen im Bereich der **A**-Seriefarbstoffe (**A1** \approx **B2**, **B1** \approx **A2**, **A3** \approx **B3**). Das ist überraschend, da aufgrund der schlechten Löslichkeit zunächst eine deutlich stärkere Aggregation angenommen wurde. Dies hängt vermutlich mit dem doch sehr

sperrigen Morpholinring zusammen, der aus der Chromophorebene deutlich herausragt und eine Aggregation der Farbstoffe erschwert.

Tab.: 22 Aggregationsparameter der Farbstoffe der **C**-Serie

Farbstoff	ϕ_{DMA}	ϕ_{Salz}	ϕ_{konz}	Φ_{tot}
C1	1,04	0,95	0,97	0,87
C2	1,01	0,98	0,99	0,96

Sowohl **C1**, vor allem aber **C2** aggregiert nur relativ schwach ($\Phi_{\text{tot}} = 0,87$ bzw. $0,96$). Dies war zu erwarten, da die Hydrophilie und Wasserlöslichkeit der Moleküle durch die zusätzliche Sulfonatgruppe deutlich vergrößert wurde. Zusätzlich führt die erhöhte Ladung zu einer verstärkten elektrostatischen Farbstoff-Farbstoff-Abstoßung. Trotzdem sind die Neutralauszüge beider Farbstoffe relativ hoch (86% **C1** und 78% **C2**). Dieser Sachverhalt zeigt, daß Aggregation und Substantivität nicht immer parallel verlaufen müssen. Eine zu starke Aggregation der Farbstoffmoleküle schon im Färbebad ist im allgemeinen sehr nachteilig für das Ausziehverhalten der Farbstoffe. Die stärkere Aggregation und Substantivität von **C1** gegenüber **C2** ist mit großer Wahrscheinlichkeit auf die Benzimidazolone-Gruppe zurückzuführen, die in der Lage ist, intermolekulare H-Brücken aufzubauen.

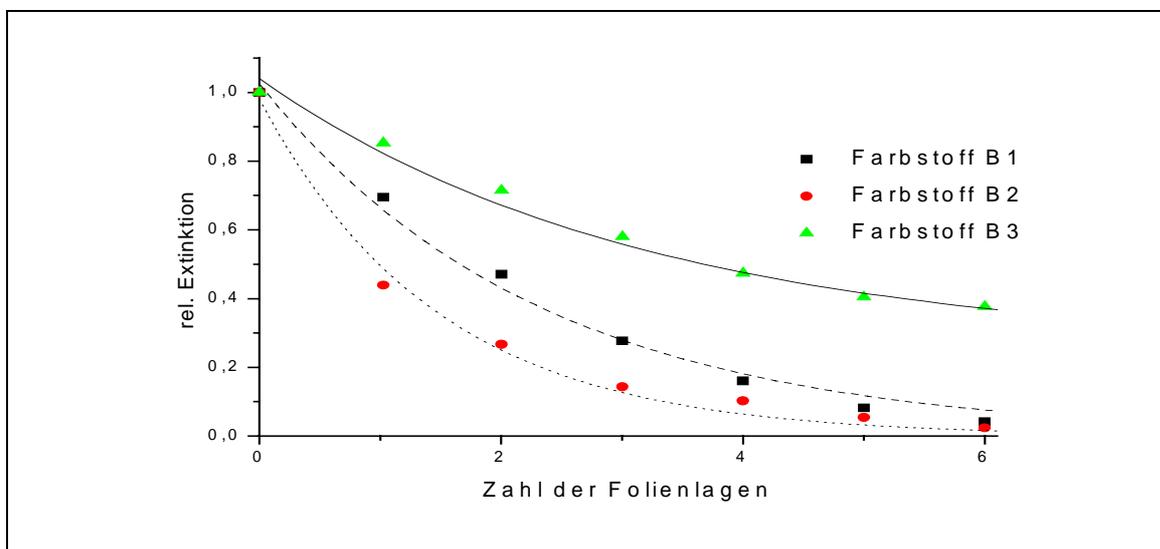
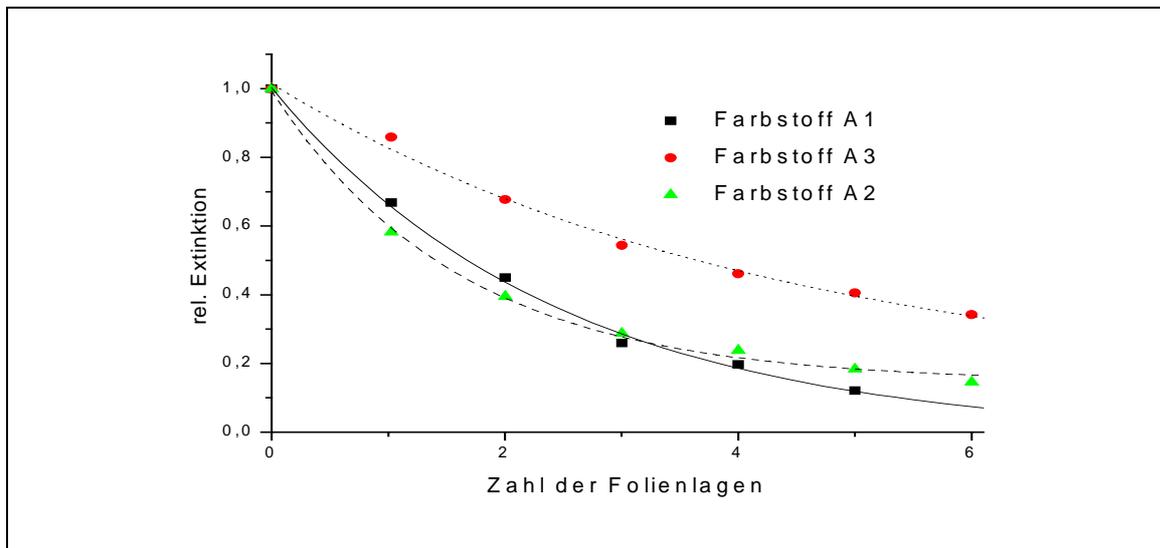
7.2 Bestimmung der Diffusionskoeffizienten der Reaktivfarbstoffe

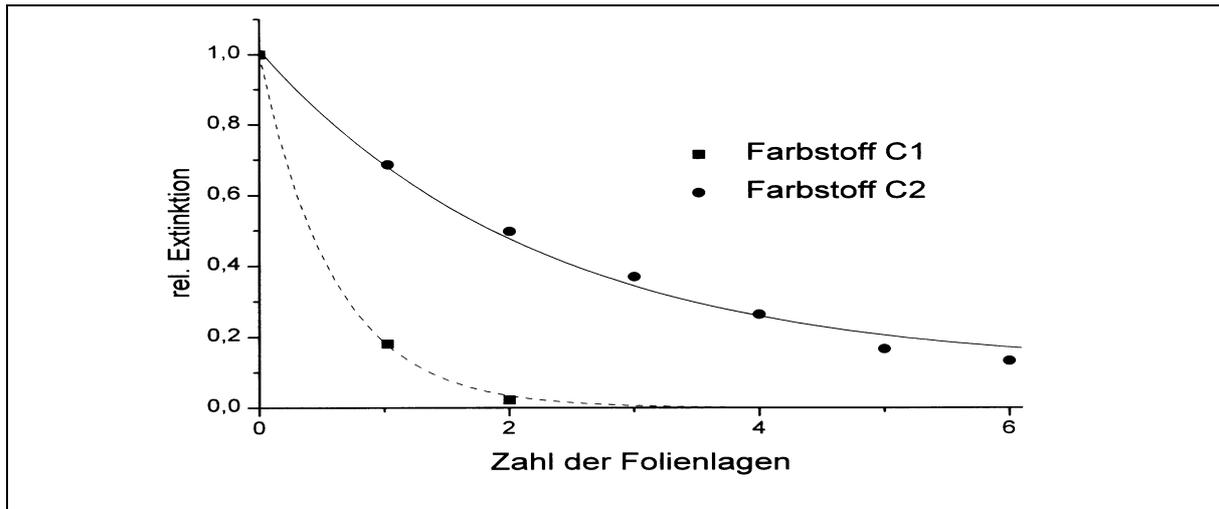
Eine Methode zur Charakterisierung der Farbstoffdiffusion in Cellulose ist der Sekido-Test¹⁸⁹. Die Charakterisierung des Diffusionsverhaltens erfolgt dabei mit Hilfe von Cellulosefolienwickeln, da Messungen der Eindringtiefe bei Baumwolle aufgrund der unregelmäßigen Fasermorphologie schlecht realisierbar sind. Eine Übertragung auf die Verhältnisse in Baumwolle ist aufgrund einer unterschiedlichen Porenstruktur von Cellulose regenerat-Folie und der Baumwollfaser nur bedingt möglich. Bedingt durch den Herstellungsprozeß verfügt die Cellulosefolie über ein Porennetzwerk mit im Vergleich zur Baumwolle viel größerem Porendurchmesser. Der Sekido-Test ist aber hervorragend geeignet, das unterschiedliche Diffusionsverhalten von Farbstoffen in Abhängigkeit von ihrer Struktur zu charakterisieren, wobei hier

interessierte, welche Einflüsse die cyclischen Amidgruppen in den Farbstoffmolekülen haben.

In der vorliegenden Arbeit wurde eine dünne Cellulosefolie auf ein Glasstab gewickelt und unter Zusatz von 50 g/ltr Natriumchlorid (neutral) bei 50°C gefärbt²⁰. Dabei entstehen unterschiedlich stark angefärbte Folienlagen, deren Farbintensität spektralphotometrisch in Transmission vermessen und die relative Extinktion der Folienlagen gegen die Anzahl der Folienlagen aufgetragen wird. Eine Folienlage entspricht 40 µm im trockenen Zustand und 84,4 µm im Nassen (siehe Experimental-Teil). Die dabei erhaltenen Kurven zeigt die Abb. 90.

Abb.: 90 Konzentrationsprofil des „Sekido-Tests“ für die Farbstoffe A1-A3, B1-B3, C1 und C2





Da die Diffusionszeiten für die Färbungen der einzelnen Farbstoffe zum Teil nicht identisch waren, konnte es zu Überschneidungen von Graphen kommen. Als Eindringtiefe wurde der Abzissenwert definiert, bei dem die relative Extinktion der Kurve den 1/e-ten Teil der Anfangsextinktion erreicht hat. Der relative Diffusionskoeffizient kann mit Hilfe der **Einstein-Smoluchowski-Gleichung** aus den Eindringtiefen berechnet werden (Abb. 91):

Abb.: 91

Einstein-Smoluchowski-Gleichung

$$D_{\text{rel}} = \frac{x^2}{2t}$$

D_{rel} : relativer Diffusionskoeffizient [cm^2/s]

x : Eindringtiefe [cm]

t : Zeit [s]

In Tabelle 23 sind die ermittelten Diffusionskoeffizienten und die gemessenen Eindringtiefen aller Farbstoffe aufgeführt. Zwischen den verschiedenen Farbstoffen sind auffällige Unterschiede vorhanden. Im allgemeinen ist die Diffusion umso langsamer, je höher die Affinität der Farbstoffe zur Cellulose und je ausgeprägter das Aggregationsverhalten ist. Tabelle 23 enthält hierzu auch die Neutralauszüge der Farbstoffe auf Baumwolle und die spektroskopisch bestimmten Aggregationsparameter.

Tab.: 23 Diffusionskoeffizienten der Farbstoffe im Vergleich

Farbstoff	Eindringtiefe (1/e-Wert) [μm]		Färbezeit [h]	D_{rel} [cm^2/s]	Φ_{tot}	NA [%]
A1	205	35*	5,83	$9,52 \cdot 10^{-9}$	0,73	62
A2	182	40*	5,83	$1,00 \cdot 10^{-8}$	0,84	60
A3	459	102*	4,50	$6,25 \cdot 10^{-8}$	0,85	44
B1	200	35*	5,75	$9,66 \cdot 10^{-9}$	0,86	78
B2	123	20*	6,00	$3,33 \cdot 10^{-9}$	0,79	79
B3	508	113*	4,50	$7,70 \cdot 10^{-8}$	0,88	52
C1	50	40*	1,25	$2,77 \cdot 10^{-9}$	0,87	86
C2	238	53*	4,50	$1,63 \cdot 10^{-8}$	0,96	78

*pro Stunde

7.3 Zusammenfassung der Ergebnisse von Aggregation und Diffusion

Die VIS-spektroskopisch bestimmten Aggregationsparameter sind nur ein qualitativer Hinweis auf die unterschiedliche Aggregationsneigung der Farbstoffe in wässriger Lösung. Quantitative Informationen über die Art und Größe der Aggregate erhält man nicht. Trotzdem lassen die Meßergebnisse deutlich erkennen, daß innerhalb der Farbstoffreihen jeweils der Farbstoff mit cyclischer Amidgruppe eine stärkere Aggregationsneigung aufweist als der entsprechende Vergleichsfarbstoff ohne eine solche Gruppe (vgl. **A1** und **A3**, **B1** und **B3**, **C1** und **C2** in Tab. 23)

Diese stärkere Wechselwirkung der Farbstoffmoleküle mit cyclischer Amidgruppe untereinander macht sich auch hinsichtlich eines stärkeren Farbstoffaufzugs auf Baumwolle bemerkbar (vgl. Tab. 23). Es ist einsichtig, daß diese Farbstoffe umgekehrt langsamer in die wassergequollene Cellulose diffundieren als Farbstoffe ohne cyclische Amidgruppe (vgl. Diffusionskoeffizienten in Tab. 23 von **A1** und **A3**, **B1** und **B3**, **C1** und **C2**).

8. Reaktionskinetische Untersuchungen auf Baumwollgewebe und Cellulosefolie

8.1 Färbekinetik des Farbstoff-Neutralauszuges auf Baumwollgewebe

8.1.1 Bestimmung der Geschwindigkeit des Neutralauszugs

In Ergänzung zu der im vorangehenden Kapitel beschriebenen Charakterisierung der Farbstoffdiffusion in Cellulosefolie wurde außerdem die Aufziehkinetik der Farbstoffe auf Baumwollgewebe aus relativ langer Flotte unter Neutralbedingungen (keine Farbstoffreaktion mit der Cellulose) untersucht.

In dieser Arbeit wurden Aufziehkurven der Farbstoffe **A1-A3**, **B1-B3** und **C1**, **C2** bei 1%-iger Farbstoffkonzentration in Gegenwart von 50g/ltr NaCl bei 50°C auf Baumwollgewebe bestimmt. Gefärbt wurde in einer Turbocolorapparatur mit automatischer Extinktionsaufzeichnung bei einem Flottenverhältnis von 1:100. Bei dieser relativ langen Flotte entspricht die Extinktionsabnahme der Lösung dem Farbstoffauszug. Die erhaltenen färbekinetischen Kurven sind in Abb. 93 zusammengestellt.

Zur Auswertung der Ausziehkurven wurde folgende allgemeine kinetische Beziehung verwendet (Abb. 92)

Abb.: 92

Funktion des Neutralauszuges

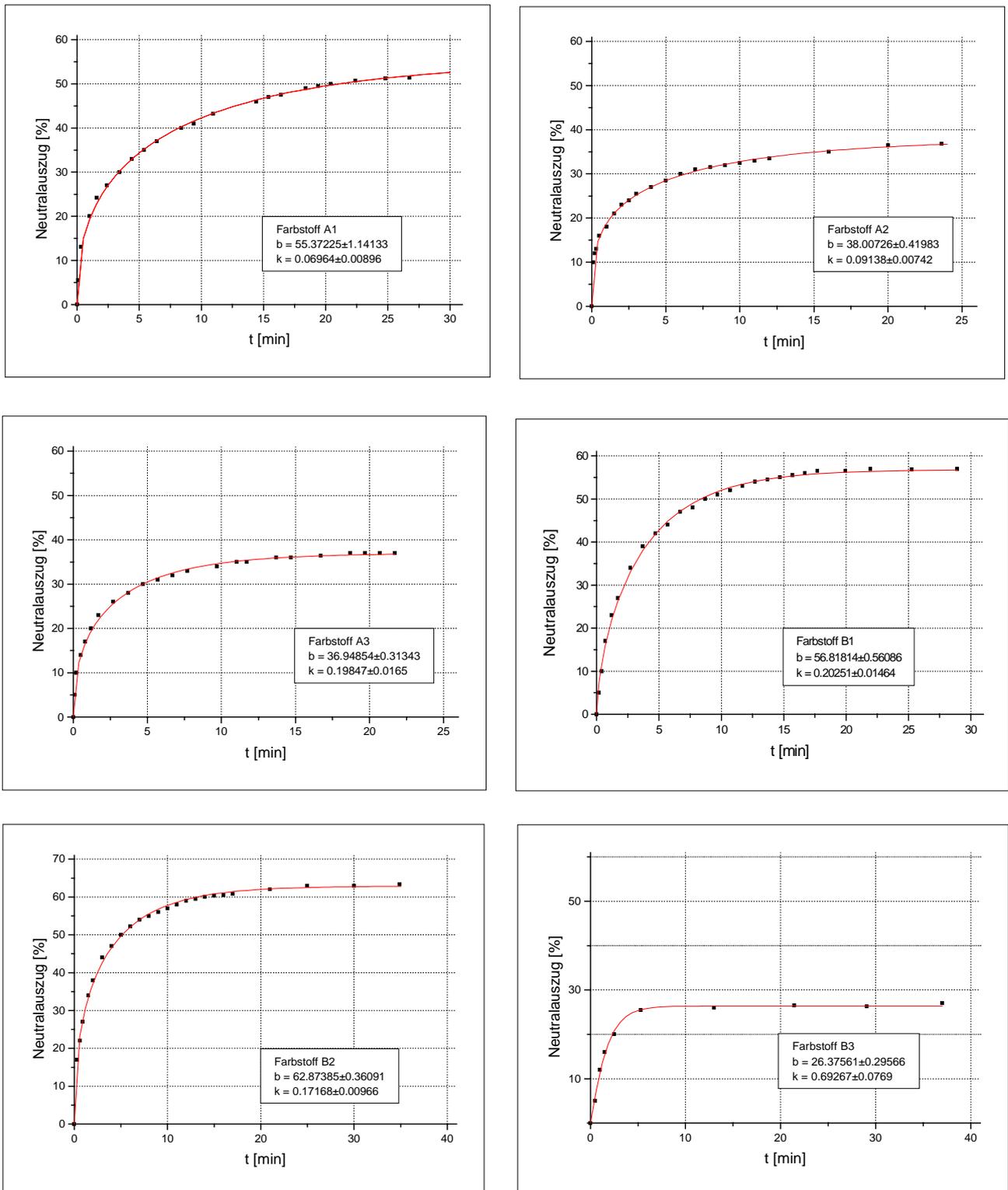
$$D_{NA}(t) = D_{GW} * [1 - e^{-K*t}]^n$$

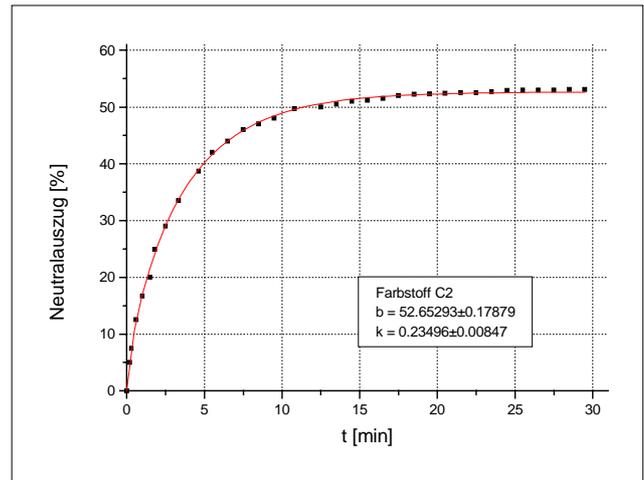
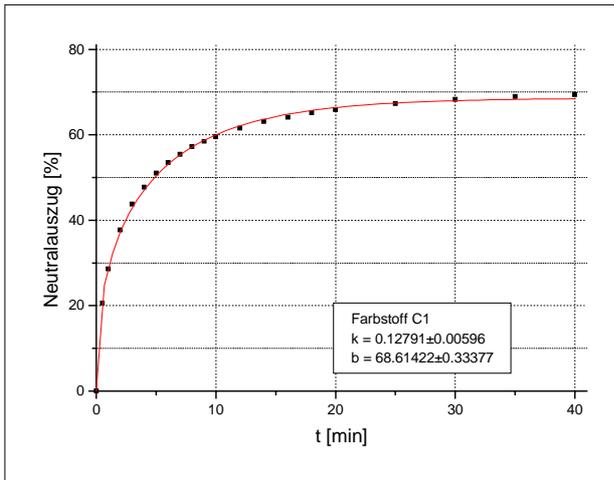
D_{NA}: Neutralauszug; D_{GW}: Gleichgewichtsauszug; K: Geschwindigkeitskonstante des Neutralauszuges; n: Kurvenparameter

Hierbei wurden der jeweilige Gleichgewichtsfarbstoffauszug D_{GW}, die Färbegeschwindigkeitskonstante K und der Exponent n durch eine Auswertung der Ausziehkurven auf der

Basis einer nichtlinearen Regression (Least-Square-Fit) erhalten. Damit ist eine sehr gute Annäherung an die experimentellen Ausziehkurven möglich, wie dies aus der Abb. 93 ersichtlich wird. Der Gleichgewichtsauszug D_{GW} ist ein Maß für die Farbstoffsubstantivität S .

Abb.: 93 Neutralauszugskurven von **A1-A3, B1-B3, C1 und C2**





Tab. 24 enthält die aus den Ausziehkurven in Abb. 93 ermittelten Kennwerte zusammen mit den Diffusionskoeffizienten aus Kap. 7.2.

Tab.: 24 Kennwerte der Ausziehkurven der Farbstoffe **A1-A3, B1-B3, C1** und **C2** auf Baumwollgewebe. 1% Farbstoff, 50 g/ltr NaCl, 50°C, FV = 1:100

Farbstoff	n [1]	K·10 [min ⁻¹]	D* [cm ² /S]	D _{GW} [%]	Substantivität S** [1]
A1	0,25	0,07	$9,52 \cdot 10^{-9}$	55,4	124,2
A2	0,21	0,09	$1,00 \cdot 10^{-8}$	38,0	61,2
A3	0,23	0,19	$6,25 \cdot 10^{-8}$	36,9	58,4
B1	0,27	0,17	$9,66 \cdot 10^{-9}$	56,8	131,4
B2	0,26	0,20	$3,33 \cdot 10^{-9}$	62,8	168,8
B3	0,26	0,68	$7,70 \cdot 10^{-8}$	26,3	35,6
C1	0,22	0,12	$2,77 \cdot 10^{-9}$	68,6	218,4
C2	0,23	0,23	$1,63 \cdot 10^{-8}$	52,6	110,9

*Werte aus Tab. 23; **nach Gleichung aus Abb.:16 berechnet

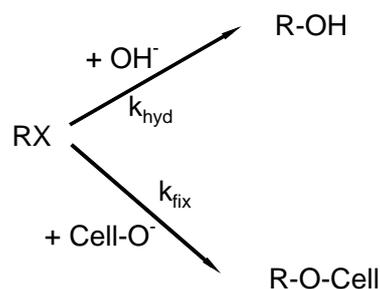
Zunächst fällt auf, daß keine umfassende Korrelation zwischen der Färbegeschwindigkeit auf Baumwollgewebe und der Farbstoffdiffusion in Cellulosefolie besteht. Dies beruht darauf, daß die Aufziehggeschwindigkeit nicht allein von der Farbstoffdiffusion in der Cellulose bestimmt wird, sondern daß noch andere Einflußfaktoren eine Rolle

spielen. Hierzu gehören Transportphänomene der Farbstoffe zur Faseroberfläche und auch die Substantivität, die für die verschiedenen Farbstoffe sehr unterschiedlich ist. Auffällig ist aber innerhalb der jeweiligen Farbstoffreihen, daß jeweils die Farbstoffe mit cyclischer Amidgruppe gegenüber den Vergleichsfarbstoffen ohne eine solche Gruppe (**A1** und **A3**, **B1** und **B3**, **C1** und **C2**) eine deutlich langsamere Aufziehggeschwindigkeit aufweisen. Dieser Befund korreliert auch mit den Abstufungen bei den Diffusionskoeffizienten. Demgegenüber verhalten sich der Ausziehgrad bzw. die daraus berechnete Substantivität gerade umgekehrt. Man findet bei den Farbstoffen mit cyclischer Amidgruppe höhere Substantivitätswerte als bei den Vergleichsfarbstoffen. Die langsamere Aufziehggeschwindigkeit der Farbstoffe mit cyclischer Amidgruppe trotz hoher Substantivität muß demnach auf der ausgesprochenen starken Aggregation dieser Farbstoffe im Färbebad und auch der stärkeren Haftfestigkeit auf der Faser beruhen.

8.2 Reaktionskinetische Untersuchungen auf Cellulosefolie

8.2.1 Cellulosefolienwickel-Methode

Bei den Farbstoffgruppen **A-C** galt es abzuklären, ob der Einbau von cyclischen oder offenkettigen Amiden in das Farbstoffmolekül auch zu einer Verbesserung der Fixierfähigkeit dieser Farbstoffe führt. Die Cellulosefolienwickel-Methode (siehe experimenteller Teil) ist hervorragend geeignet, um die Fixierphase völlig von der Aufziehphase getrennt betrachten zu können. Vorbehandelte Cellulosefolie wird zunächst neutral gefärbt, anschließend in der Kälte kurz mit Natriumcarbonatlösung imprägniert, auf einen Glasstab aufgewickelt, um dann bei der entsprechenden Temperatur den aufgezogenen Farbstoff in Gegenwart von Alkali reagieren zu lassen. Dabei kann es grundsätzlich neben der Reaktion mit den OH-Gruppen der Cellulose (Fixierreaktion) auch zu einer Hydrolyse der Farbstoffreaktivgruppen kommen.



Die Selektivität Se der Fixierreaktion ergibt sich aus dem Verhältnis der beiden Geschwindigkeitskonstanten pseudoerster Ordnung.

$$Se = \frac{k_{\text{fix,ps}}}{k_{\text{hyd,ps}}}$$

Zielsetzung dieser Untersuchungen war die Ermittlung von k_{fix} , k_{hyd} und Se sowie der Aktivierungsenergie der Reaktionen für die verschiedenen Farbstoffe. Hierzu wurden zu bestimmten Zeiten Folien dem Fixierbad entnommen und von nicht fixiertem Farbstoff befreit. Der Anteil des fixierten Farbstoffes gegen die Fixierzeit aufgetragen ergibt dann die Fixierkurve, die sich wie auch die Neutralauszugskurve durch eine Least-Square-Fit-Kurve beschreiben lässt.

8.2.2 Allgemeines zum Auswerteverfahren

Die ermittelten Fixierkurven in Abb. 96, 98 und 100 wurden zur Bestimmung der kinetischen Daten k_{fix} und k_{hyd} auf der Basis einer Least-Square-Fit Berechnung, wie sie **Reidl**¹⁷ in seiner Dissertation angewendet hat, ausgewertet. Allgemein lassen sich die Fixierkurven durch folgende mathematische Funktion beschreiben:

Abb.: 94 Mathematische Beschreibung der Fixierreaktion

$$D_{\text{fix}}(t) = A * [1 - e^{-B*t}]$$

D_{fix} : Fixiergrad; A: Maximaler Fixiergrad; B: Geschwindigkeitskonstante;
t: Zeit

A und B sind Kurvenparameter, die im Falle der Fixierkurve folgende Bedeutung haben:

Abb.: 95

Zusammenhang der Kurvenparameter A und B

$$A = \frac{k_{\text{fix,ps}} * c(\text{RX})_0}{B} \quad ; \quad B = k_{\text{fix,ps}} + k_{\text{hyd,ps}}$$

$c(\text{RX})_0$: Konzentration an intaktem Farbstoff; $k_{\text{fix,ps}}$: Geschwindigkeitskonstante der Fixierung;
 k_{hyd} : Geschwindigkeitskonstante der Hydrolyse

Demnach ergibt sich der maximale Fixiergrad aus der Anfangskonzentration an Reaktivfarbstoff $c(\text{RX})_0$ und dem Verhältnis der entsprechenden Geschwindigkeitskonstanten. Durch eine Berechnung der Ausgleichskurve für die Fixierreaktion erhält man die Konstanten A und B, mit denen man $k_{\text{fix,ps}}$ und $k_{\text{hyd,ps}}$ berechnen kann. Die Berechnung der Ausgleichskurve erfolgt nun durch Minimierung des Gaußschen Fehlerquadrates.

Abb.: 95a

Berechnung des minimalen Fehlerquadrates

$$S = \sum_j [A(1-e^{-Bt_j})-D_j]^2 \quad ; \quad \frac{\partial S}{\partial A} = 2 \sum_j [(A(1-e^{-Bt_j})-D_j)*(1-e^{-Bt_j})]$$

D_j bezeichnet die Fixiergrade $D_{\text{fix}}(t)$ bei den verschiedenen Zeiten t .

Die Vorgehensweise ist wie folgt:

1. **Vorgabe eines Intervalls für B; man schätzt ab, in welchem Bereich die Summe der Reaktionsgeschwindigkeit liegen könnte**
2. **Berechnung des minimalen Fehlerquadrates innerhalb des Intervalls für B**
3. **Aus A läßt sich $k_{\text{fix,ps}}$ errechnen; $k_{\text{hyd,ps}}$ ergibt sich aus $B-k_{\text{fix,ps}}$**
4. **Die Selektivität ist das Verhältnis der beiden Geschwindigkeitskonstanten:**

$$S_e = k_{\text{fix,ps}}/k_{\text{hyd,ps}}$$

Voraussetzung für genaue Werte ist eine exakte Kenntnis der Ausgangskonzentration an intaktem Farbstoff. Die Least-Square-Fit-Methode liefert, wie bereits erwähnt,

sehr genaue Ergebnisse und wurde aus diesem Grunde anderen Methoden zur Berechnung der Geschwindigkeitskonstanten vorgezogen.

8.2.3 Ergebnisse der Folienwickel-Färbungen

8.2.3.1 Ergebnisse für die A-Farbstoffe

Die Abbildung 96 zeigt die Fixierkurven von **A1**, **A2** und **A3** bei den unterschiedlichen Temperaturen (50, 60 und 70°C). In Tab. 25 sind die hieraus ermittelten Reaktionsdaten zusammengestellt.

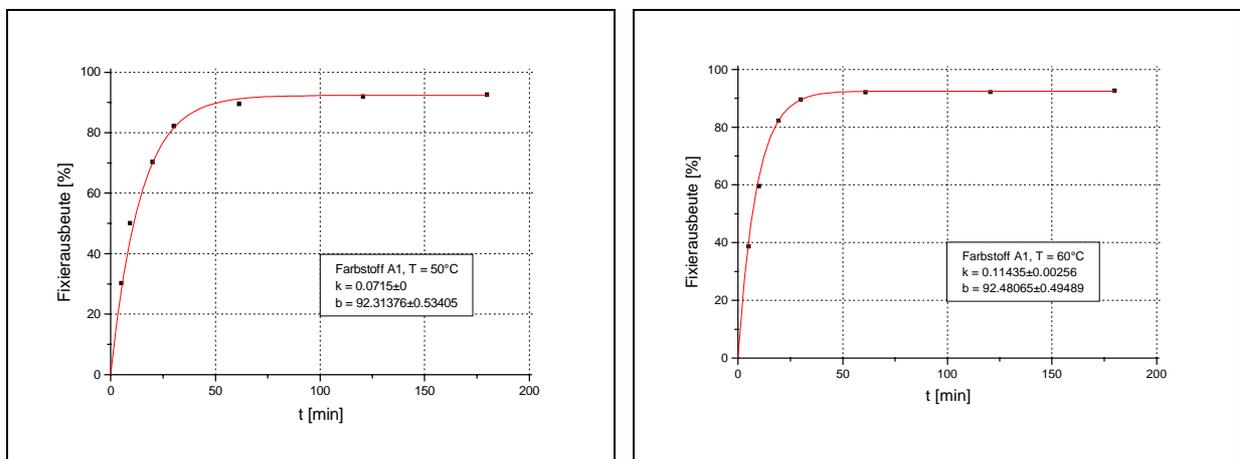
Zusätzlich wird gemäß der **Arrhenius-Gleichung**

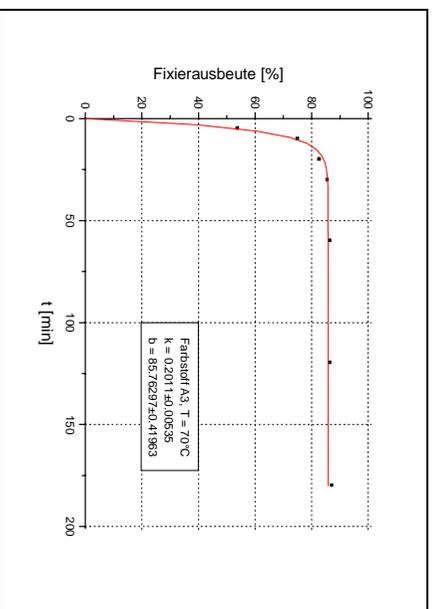
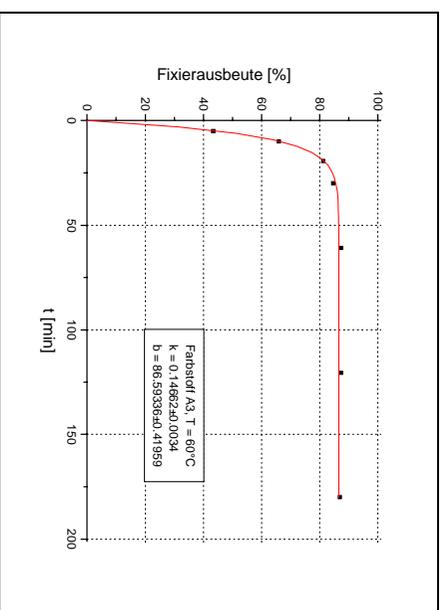
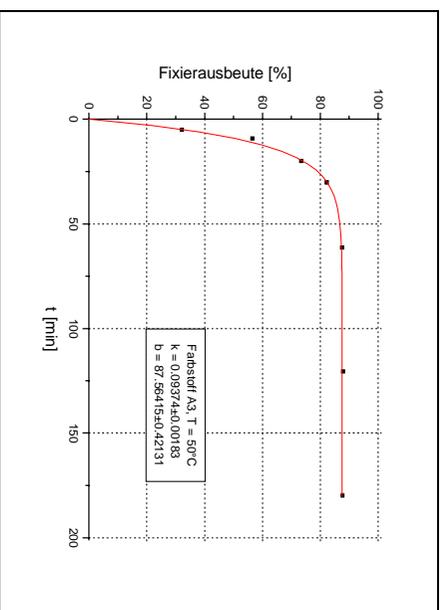
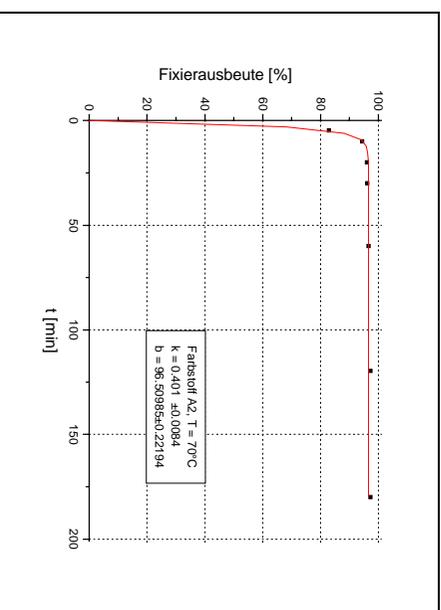
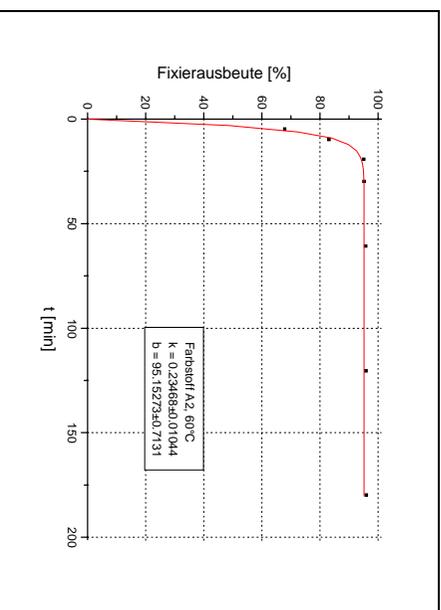
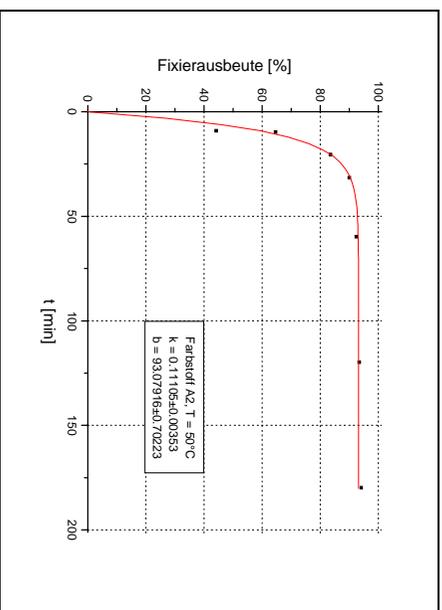
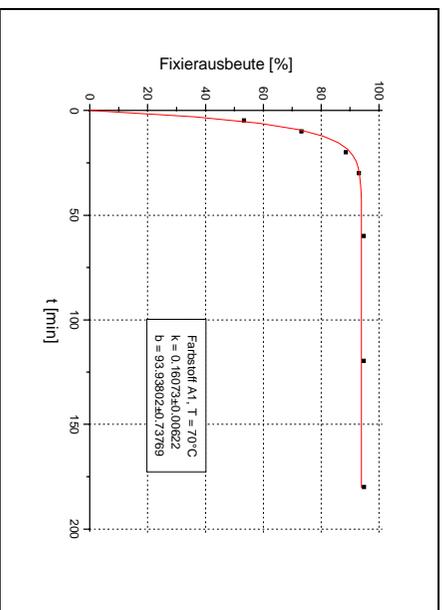
$$\ln K = \ln K_0 - \frac{E_D}{R} \left(\frac{1}{T} \right)$$

K_0 : Konstante; E_D : Aktivierungsenergie der Diffusion; K : Diffusionskoeffizient; T : Temperatur; R : Gaskonstante

durch das Auftragen von $\ln k$ gegen $1/T$ (s. Abb. 97) die Aktivierungsenergie der Fixier- und Hydrolysereaktion berechnet (Tab. 26)

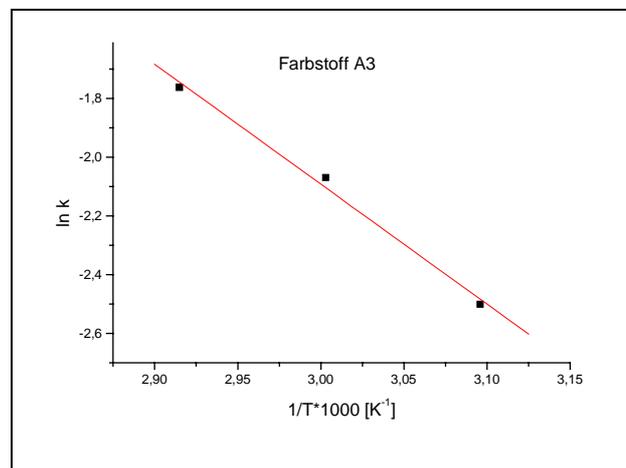
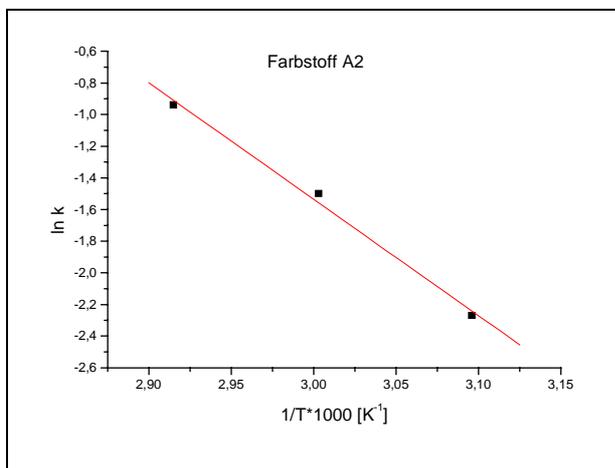
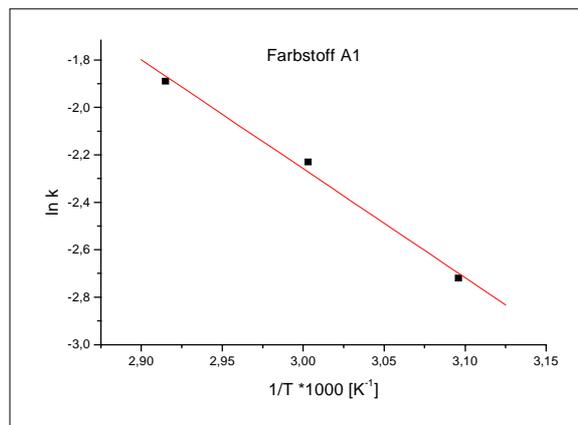
Abb.: 96 Fixierverlauf der **A**-Farbstoffe auf Cellulosefolie





Tab.: 25 Färbedaten der Farbstoffe **A1-A3** in Cellulosefolie bei 50, 60 und 70°C

Farbstoff	Temp. [°C]	$k_{\text{fix,ps}}$ [min ⁻¹]	$k_{\text{hyd,ps}}$ [min ⁻¹]	Fixiergrad [%]	Selektivität ($k_{\text{fix}}/k_{\text{hyd}}$)
A1	50	0,066	0,005	92,3	13,2
A1	60	0,105	0,009	92,4	11,2
A1	70	0,150	0,010	93,9	15,0
A2	50	0,103	0,008	93,0	12,8
A2	60	0,222	0,012	95,1	18,5
A2	70	0,384	0,017	96,5	22,5
A3	50	0,082	0,011	87,5	7,4
A3	60	0,126	0,020	86,5	6,3
A3	70	0,172	0,028	85,7	6,1

Abb.: 97 Arrhenius-Beziehung der Fixierreaktion der Farbstoffe der A-Serie

Tab.: 26 Aktivierungsenergie für die Fixier- und Hydrolysereaktion der Farbstoffe **A1-A3** auf Cellulosefolie

Farbstoff	E_a (fix) [kJ/mol]	E_a (hyd) [kJ/mol]
A1	38,1	37,9
A2	36,2	34,7
A3	33,9	43,1

Bei den Farbstoffen der **A**-Serie handelt es sich um bifunktionelle MFT/VS-Farbstoffe, wobei der Fixiergrad in Cellulosefolie sehr hoch ist. Verantwortlich hierfür ist u.a. das Vorliegen von zwei Reaktivgruppen ähnlicher Reaktivität. Deutlich sichtbar ist auch der positive Effekt einer Benzimidazoln-Gruppe (**A1**) bzw. einer Acetanilid-Gruppe (**A2**) auf den Fixiergrad im Vergleich zu Farbstoff **A3** mit Anilin-Rest. Bei den ersten beiden Farbstoffen ist die Adsorption der Farbstoffmoleküle an die Cellulosekette besser, so daß die begleitende Hydrolysereaktion zurückgedrängt wird. Warum **A2** deutlich reaktiver als **A1** ist, läßt sich nicht sicher erklären. Möglicherweise spielt die höhere Aggregationsneigung von **A1** eine Rolle. Die Aktivierungsenergie für die Fixierreaktion ist bei allen drei Farbstoffen relativ niedrig (Tab. 26). Interessant ist auch, daß bei den Farbstoffen **A1** und **A2** die Aktivierungsenergie für die Fixier- und Hydrolysereaktion nahezu identisch ist. Dies bedeutet, daß der maximale Fixiergrad im untersuchten Temperaturbereich von 60-80°C nahezu temperaturunabhängig ist. Bei Farbstoff **A3** geht der Fixiergrad mit höherer Färbetemperatur etwas zurück.

Zusammenfassend kann man sagen, daß die Farbstoffe **A1** und **A2**

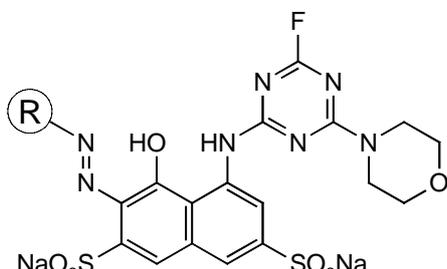
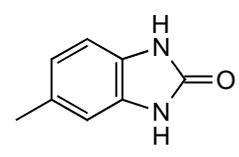
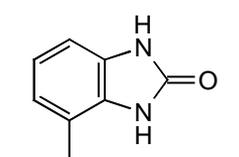
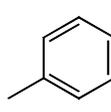
Grundaufbau	Farbstoff	Substituent R
	A1	
	A2	

bezüglich der Fixierausbeuten in der Ausziehfärberei sehr gut geeignete Farbstoffe sind. Dies haben auch die Ausziehfärbungen auf Baumwollgewebe bestätigt (Kap. 8.2.1). So lag die Fixierausbeute für Farbstoff **A1** bei 1%-iger Färbung bei 90%. Dies entspricht nahezu den Ergebnissen im Folienwickelexperiment.

Im allgemeinen liegen die Fixierausbeuten beim Färben von Cellulosefolie mehr oder weniger über denen von praxismgerechten Ausziehfärbungen bei Baumwolle. Gründe hierfür sind der größere Anteil zugänglicher Cellulosehydroxylgruppen in der Folie und der Wegfall der Farbstoffhydrolyse im Färbebad.

8.2.3.2 Ergebnisse für die B-Farbstoffe

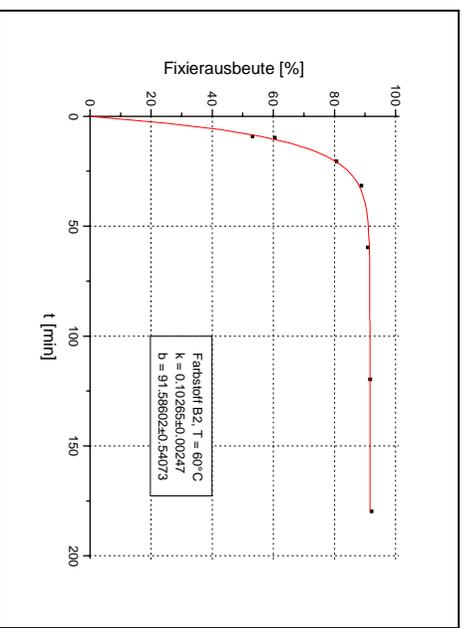
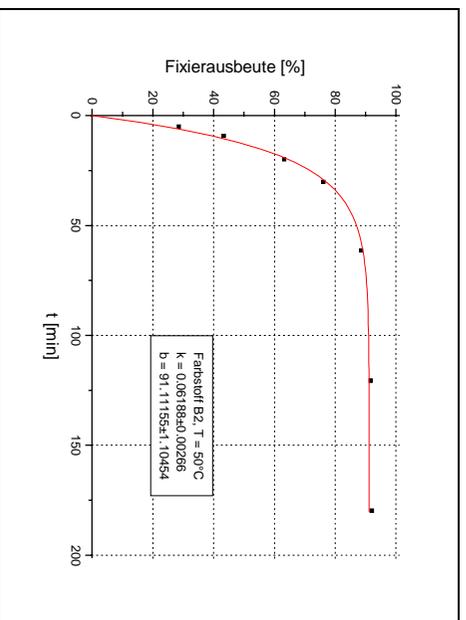
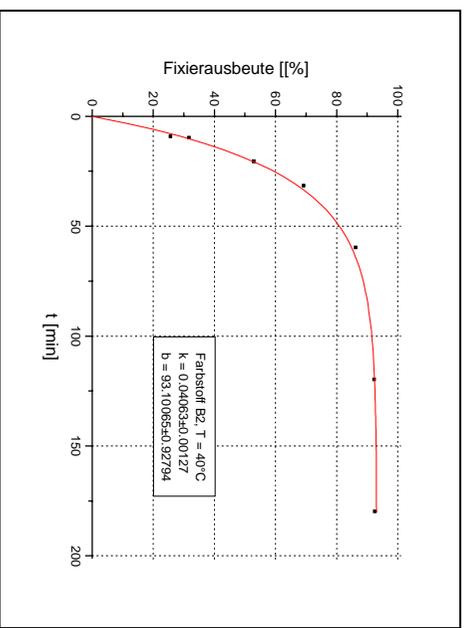
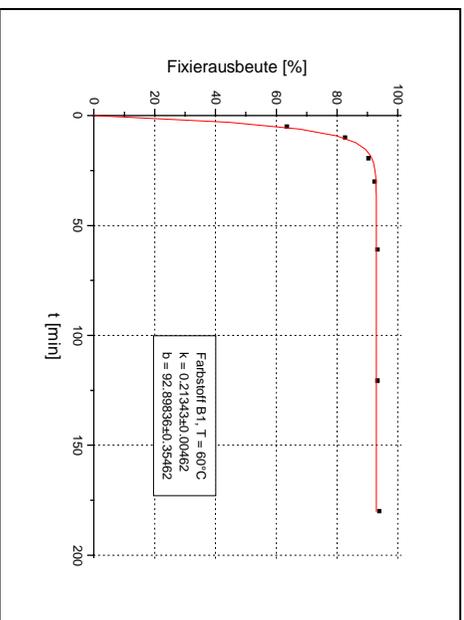
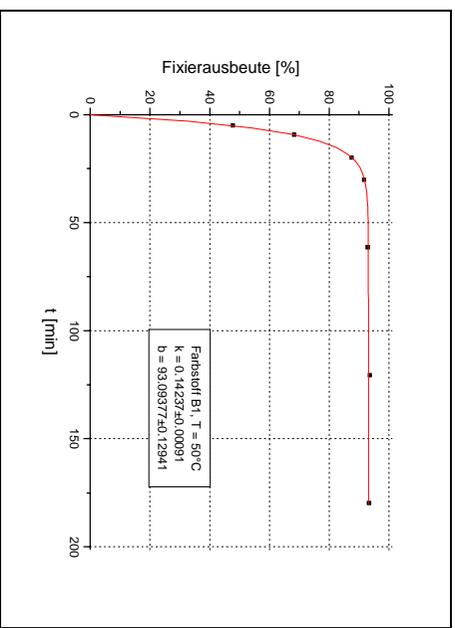
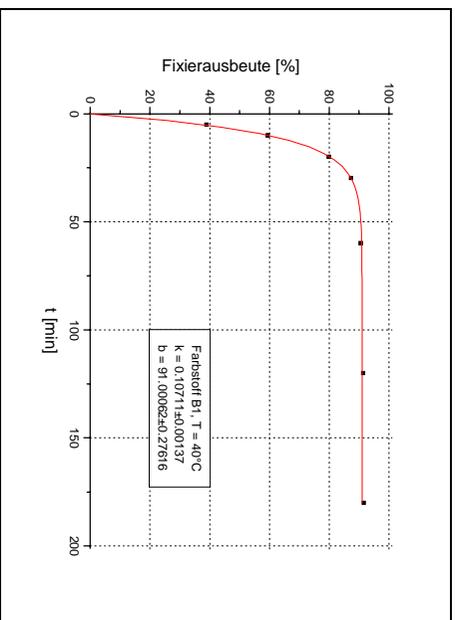
Zur Erinnerung sei zunächst nochmals die Struktur der monofunktionellen MFT-Farbstoffe aufgeführt.

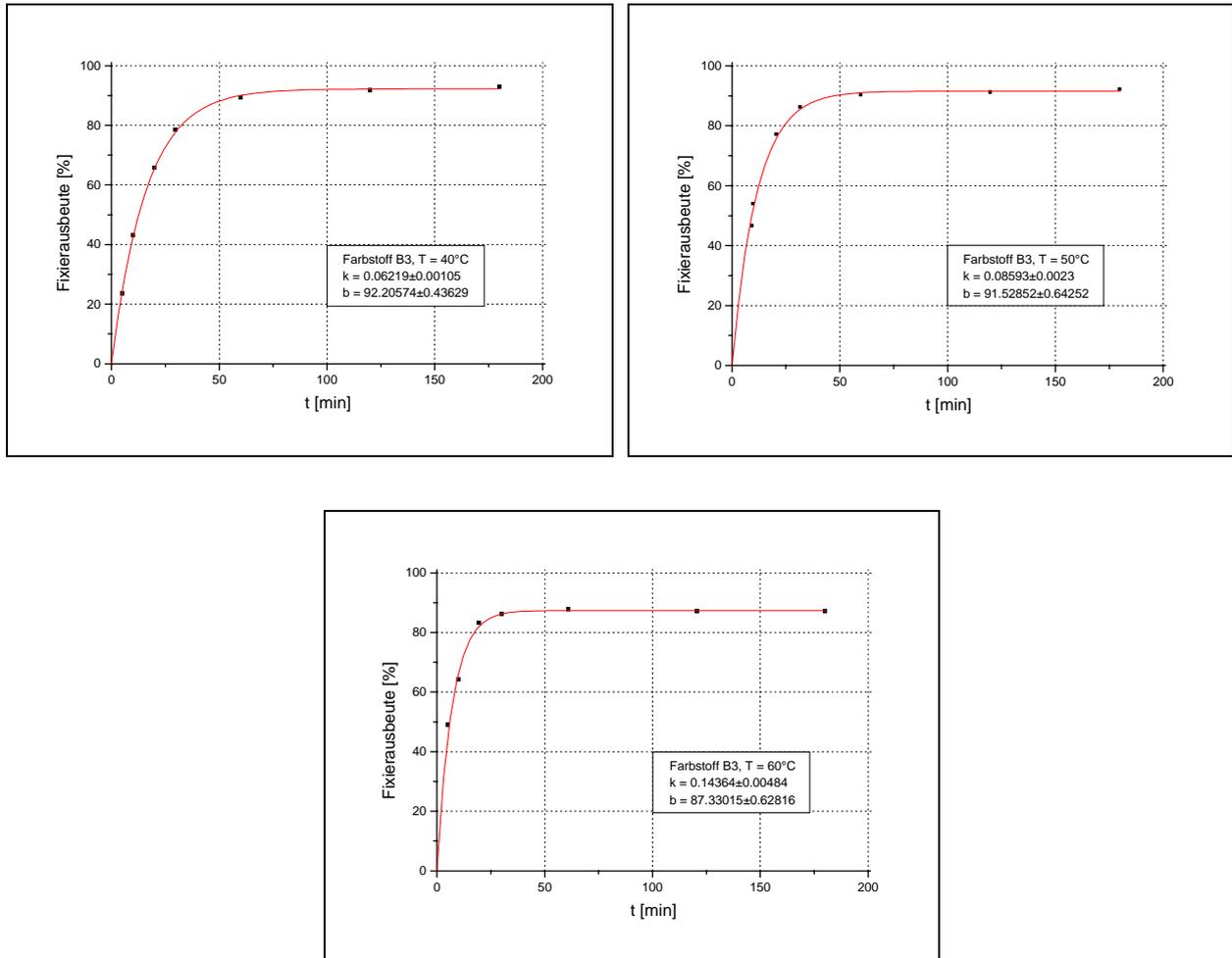
Grundaufbau	Farbstoff	Substituent [®]
	B1	
	B2	
	B3	

Die **B**-Serien-Farbstoffe wurden im Gegensatz zu den **A**-Farbstoffen bei 40°C, 50°C und 60°C fixiert, da die MFT-Reaktivgruppe in diesem Temperaturbereich voll reaktionsfähig ist. In der Abb. 98 und der Tab. 27 sind die Ergebnisse zusammengestellt.

Abb.: 98

Fixierverlauf der B-Farbstoffe auf Cellulosefolie

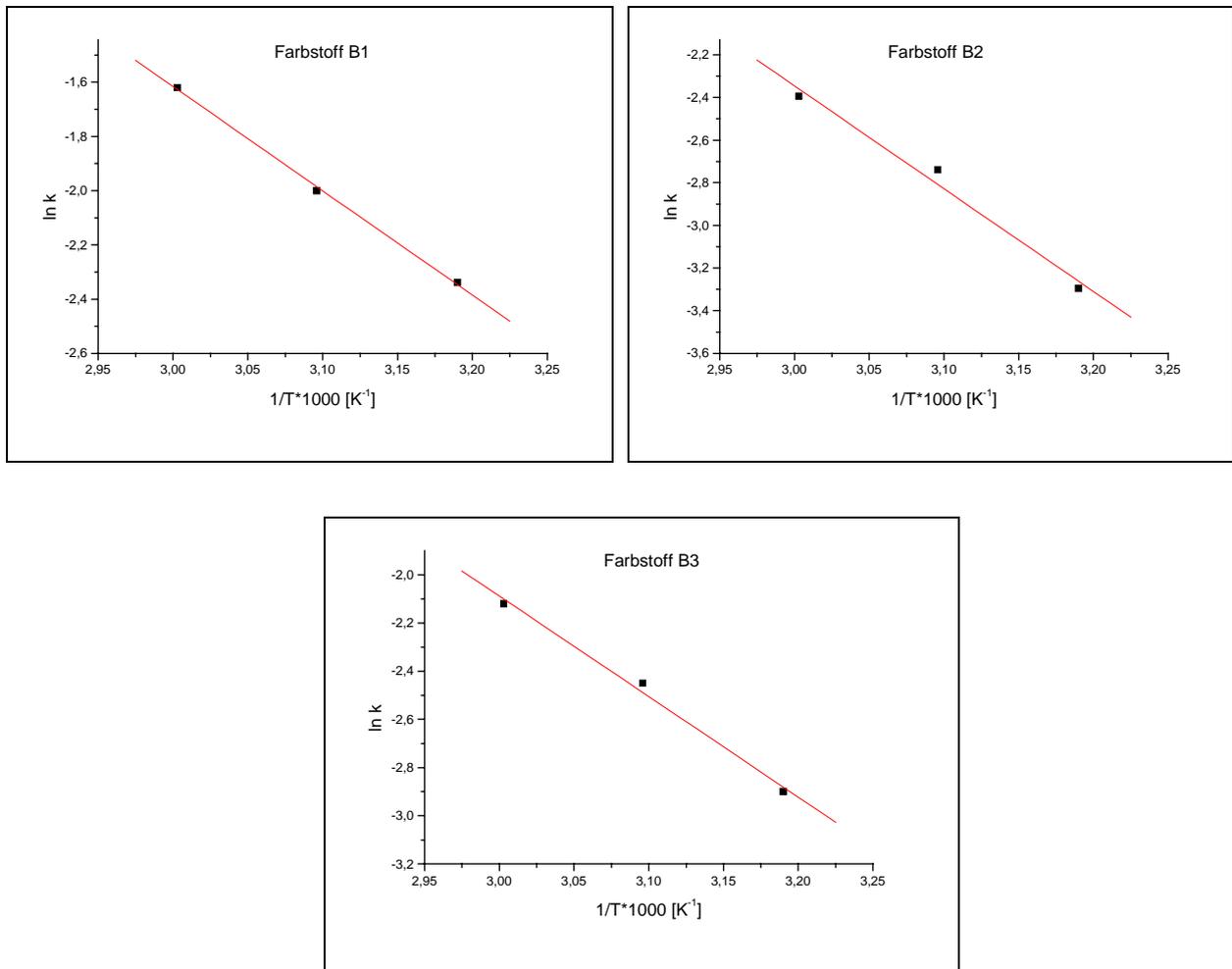




Tab.: 27 Färbedaten der Farbstoffe **B1-B3** auf Cellulosefolie bei 40, 50 und 60°C

Farbstoff	Temp. [°C]	$k_{\text{fix,ps}}$ [min ⁻¹]	$k_{\text{hyd,ps}}$ [min ⁻¹]	Fixiergrad [%]	Selektivität ($k_{\text{fix}}/k_{\text{hyd}}$)
B1	40	0,096	0,009	91,0	10,3
B1	50	0,135	0,010	93,0	12,8
B1	60	0,197	0,015	92,8	14,0
B2	40	0,037	0,003	93,1	13,3
B2	50	0,065	0,005	91,1	14,0
B2	60	0,091	0,008	91,5	11,2
B3	40	0,055	0,005	92,2	10,0
B3	50	0,082	0,008	91,5	10,2
B3	60	0,120	0,020	87,3	6,0

Abb.: 99 Arrhenius-Beziehung der Fixierreaktion der Farbstoffe **B1-B3** auf Cellulosefolie



Tab.: 28 Aktivierungsenergie für die Fixier- und Hydrolysereaktion der Farbstoffe **B1-B3** auf Cellulosefolie

Farbstoff	E _a (fix) [kJ/mol]	E _a (hyd) [kJ/mol]
B1	31,9	22,0
B2	40,0	42,5
B3	34,6	59,8

Zunächst fällt auf, daß die monofunktionellen MFT-Farbstoffe der **B**-Reihe ähnlich hohe Fixierausbeuten im Folienexperiment wie die bifunktionellen MFT/VS-Farbstoffe der **A**-Reihe aufweisen. Hierbei ist allerdings die Geschwindigkeit der Fixier- und

Hydrolysereaktion etwas größer als bei den **A**-Farbstoffen. Dies hängt vermutlich mit dem Morpholinrest in der Monofluortriazin-Gruppe zusammen. Die Fixiergeschwindigkeit der **B**-Farbstoffe nimmt in der Reihenfolge **B2** < **B3** < **B1** etwas zu, d.h., auch die Diazokomponente hat einen Einfluß. Ein positiver Effekt einer Benzimidazol-Gruppe auf das Fixiervermögen der Farbstoffe läßt sich im Gegensatz zu den **A**-Farbstoffen nicht erkennen. Im Gegensatz zu dem **B**-Farbstoff **B1** ist in **A1** die Benzimidazol-Gruppe direkt mit dem Monofluortriazin-Anker verknüpft. Obwohl die Fixierausbeute der **A**- und **B**-Farbstoffe auf Cellulosefolie sehr ähnlich sind, fixieren letztere Farbstoffe im Ausziehverfahren auf Baumwolle deutlich schlechter. Dies ist insofern überraschend, da letztere Farbstoffe die größeren Neutralauszugswerte aufweisen. Offensichtlich ist aber der Verlust an reaktionsfähigem Farbstoff bei den bifunktionellen **A**-Farbstoffen durch Hydrolyse in der alkalischen Nachzieh- und Fixierphase im Färbebad geringer als bei den **B**-Farbstoffen.

8.2.3.3 Ergebnisse für die C-Farbstoffe

Bei den monofunktionellen MFT-Farbstoffen **C1** und **C2**

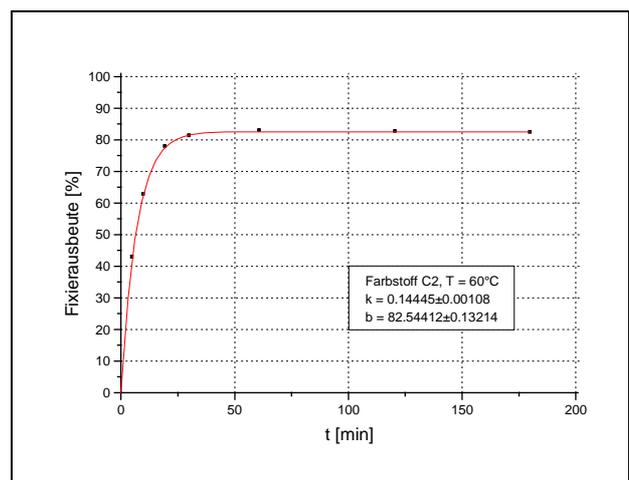
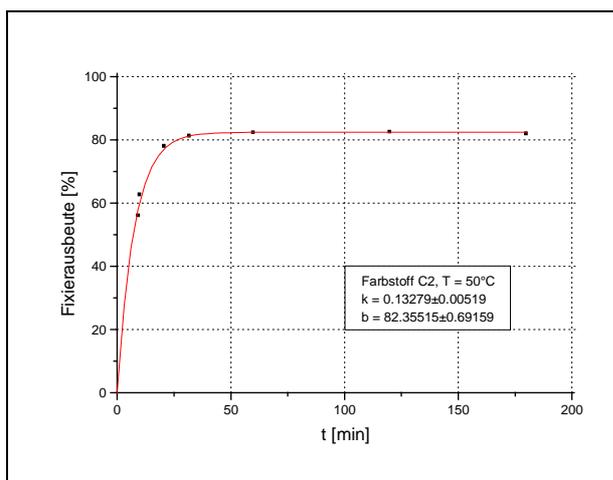
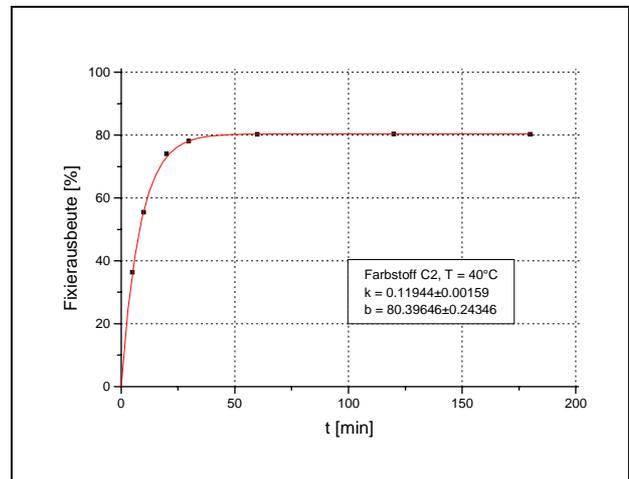
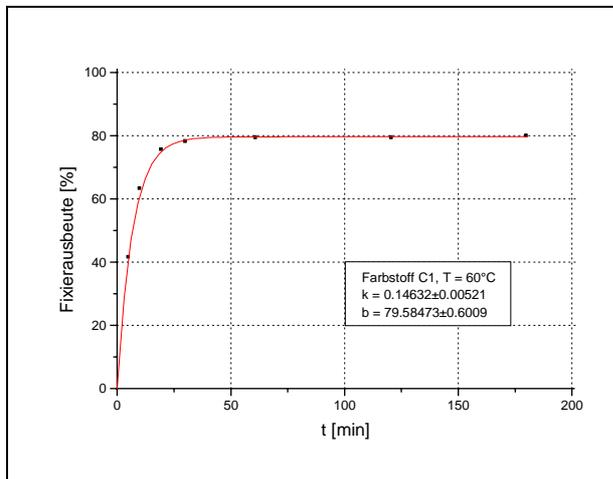
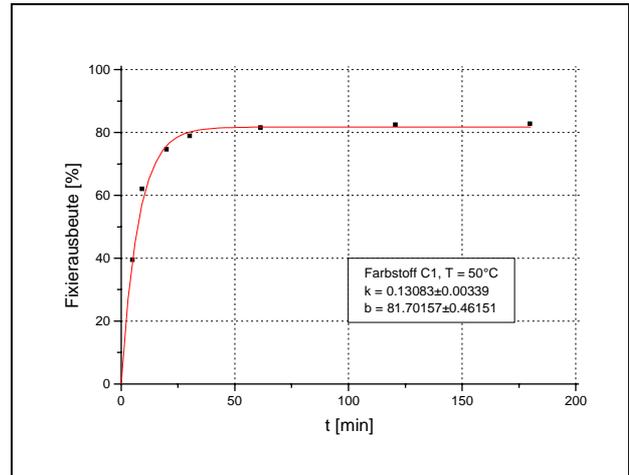
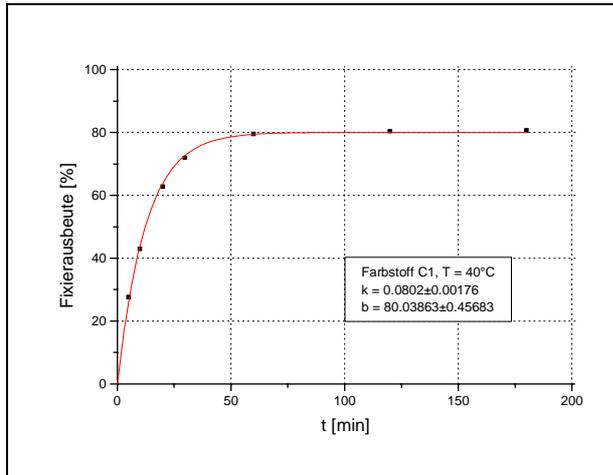
Grundaufbau	Farbstoff	Substituent (R)
	C1	
	C2	

ist bis auf die Diazokomponente die Struktur deckungsgleich mit **A1** und **A3**. Die Ergebnisse der Cellulosefolienexperimente sind in der Abb. 100 und Tab. 29 zusammengestellt.

Die Farbstoffe **C1** und **C2** zeigten ein nahezu identisches Fixierverhalten. Sowohl die erreichten Fixiergrade, wie auch die ermittelten Fixiergeschwindigkeiten waren äußerst ähnlich.

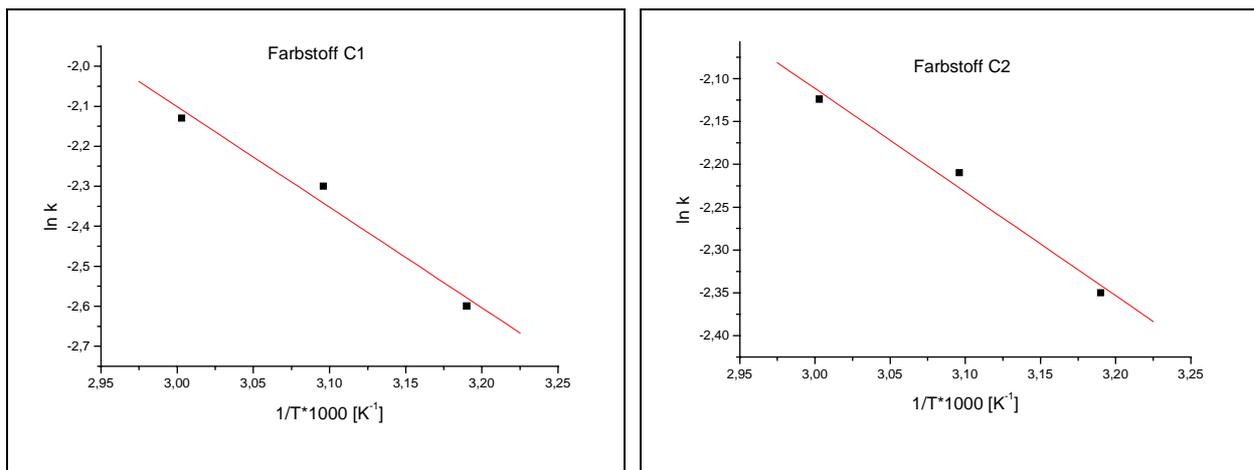
Abb.: 100

Fixierverlauf der C-Farbstoffe auf Cellulosefolie



Tab.: 29 Färbedaten der Farbstoffe **C1** und **C2** auf Cellulosefolie bei 40, 50 und 60°C

Farbstoff	Temp. [°C]	$k_{\text{fix,ps}}$ [min ⁻¹]	$k_{\text{hyd,ps}}$ [min ⁻¹]	Fixiergrad [%]	Selektivität ($k_{\text{fix}}/k_{\text{hyd}}$)
C1	40	0,070	0,020	80,0	4,5
C1	50	0,100	0,030	81,7	4,3
C1	60	0,120	0,030	79,5	5,0
C2	40	0,095	0,024	82,3	4,0
C2	50	0,109	0,023	82,3	4,6
C2	60	0,119	0,025	82,3	4,6

Abb.: 101 Arrhenius-Beziehung der Fixierreaktion der Farbstoffe der **C**-Serie**Tab.: 30** Aktivierungsenergie für die Fixier- und Hydrolysereaktion der Farbstoffe **C1** und **C2** auf Cellulosefolie

Farbstoff	E_a (fix) [kJ/mol]	E_a (hyd) [kJ/mol]
C1	20,9	17,7
C2	10,0	7,5

Ein Einfluß der Benzimidazolone-Gruppe (**C1**) im Vergleich zum Farbstoff mit Anilinderivat (**C2**) liegt weder bei den Reaktionsgeschwindigkeiten noch beim maximalen Fixiergrad und der Selektivität vor. Dies steht in Gegensatz zu dem Farbstoffpaar **A1** und **A3**. Auffällig ist der vergleichsweise niedrige Fixiergrad von 80-82% in der Cellulosefolie im Vergleich zu 91-93% der **B**-Farbstoffe. Obwohl letztere Farbstoffe eine effektivere Fixierreaktion mit der Cellulose aufweisen, ist die Fixierausbeute im Auszieh färben auf Baumwolle nahezu identisch mit der der **C**-Farbstoffe und relativ niedrig (70-74%). Verantwortlich hierfür ist die niedrigere Substantivität der **B**-Farbstoffe im Vergleich zu den **C**-Farbstoffen. Die Aktivierungsenergie der Fixierreaktion ist bei den **C**-Farbstoffen mit 21 bzw. 10 kJ/mol sehr niedrig. Dies bedeutet, daß der Energieaufwand für die richtige, reaktionsvorbereitende Assoziation zwischen Cellulosekette und Farbstoff nur gering ist. Davon profitiert aber letztlich auch die Hydrolysereaktion.

8.3 Zusammenfassung der reaktionskinetischen Untersuchung

*Insgesamt kann man zusammenfassend feststellen, daß nahezu quantitative Fixiergrade beim Auszieh färben von Folie mit roten Azoreaktivfarbstoffen der H-Säure-Reihe nur bei Farbstoffen mit zwei Reaktivgruppen gleicher Reaktivität in einer durch den Chromophor getrennten Anordnung erreicht werden, wobei hier eine Amidgruppierung zusätzlich einen günstigen Einfluß ausüben kann (vor allem als Triazinkomponente). **A1** und **A2** besitzen, bedingt durch ihre Amidgruppen, einen höheren Fixiergrad als der Vergleichsfarbstoff **A3**, der kein cyclisches Amid enthält. Bei den Farbstoffgruppen **B** und **C** wirkt sich die Einführung von cyclischen Amiden jedoch nicht positiv bezüglich des Fixiergrades aus. Dies hängt zum einen mit der Verwendung des Amids als Diazokomponente zusammen (**B**-Serie), als welche das Amid nicht beitragen kann zu einer reaktionsgünstigen Vororientierung des Triazinankers zur Cellulosekette. Zum anderen ist das Farbstoffmolekül sterisch nicht in der Lage, den Reaktivanker in eine optimale Position zur Fixierung zu bringen (**C**-Serie).*

9. Untersuchungen zur Trockenlichtechtheit der Reaktivfarbstoffe

9.1 Kenntnisstand über den Abbau von Azofarbstoffen durch Licht

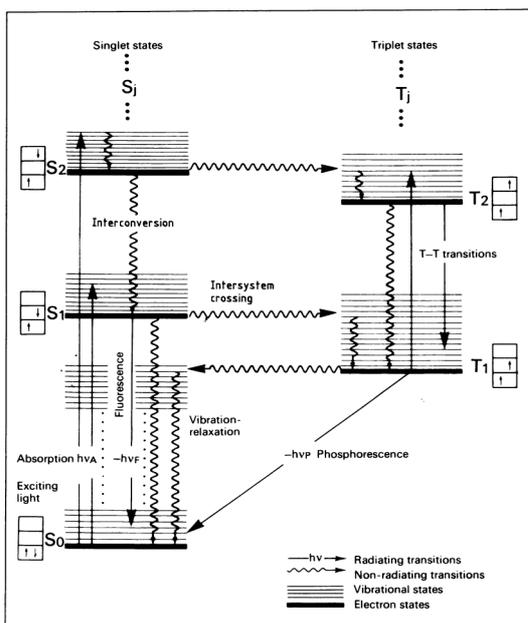
Neben der Waschechtheit einer Färbung ist die Lichtecktheit, d.h. die Beständigkeit eines Farbstoffes gegenüber Licht, die wichtigste Gebrauchsechtheit eines Farbstoffs. Gerade im Rot- und Orangebereich der Azo-Reaktivfarbstoffe sind die Lichtecktheiten oftmals unbefriedigend¹⁹⁰.

9.1.1 Photochemische Abbaumechanismen

Photochemische Reaktionen erfolgen zumeist aus dem ersten Triplettzustand eines angeregten Farbstoffmoleküls, da der Triplett-Zustand eine höhere Lebensdauer als der erste angeregte Singulettzustand hat¹⁹¹. Entscheidend für die Lichtecktheit eines Farbstoffes ist das weitere Schicksal des photoangeregten Zustandes. Gewünscht sind Desaktivierungsprozesse, strahlungslos durch Wechselwirkung mit der Umgebung oder durch Emission (Fluoreszenz oder Phosphoreszenz), durch die reversibel der Grundzustand wieder erreicht wird. Irreversible, zur Ausbleichung einer Färbung führende Prozesse, sind unerwünscht. In der nachfolgenden Abbildung sind alle theoretisch möglichen Desaktivierungsprozesse aufgeführt.

Abb.: 102

Jablonski-Termschema



Lichtabsorption: Übergang Grundzustand \rightarrow angeregter Zustand (z.B. $S_0 \rightarrow S_1 \rightarrow S_n$).

Fluoreszenz: Lichtemission bei der Desaktivierung angeregter Singulettzustände zum Singulettgrundzustand.

Phosphoreszenz: Lichtemission bei der Desaktivierung von angeregten Triplettzuständen zum Singulettgrundzustand.

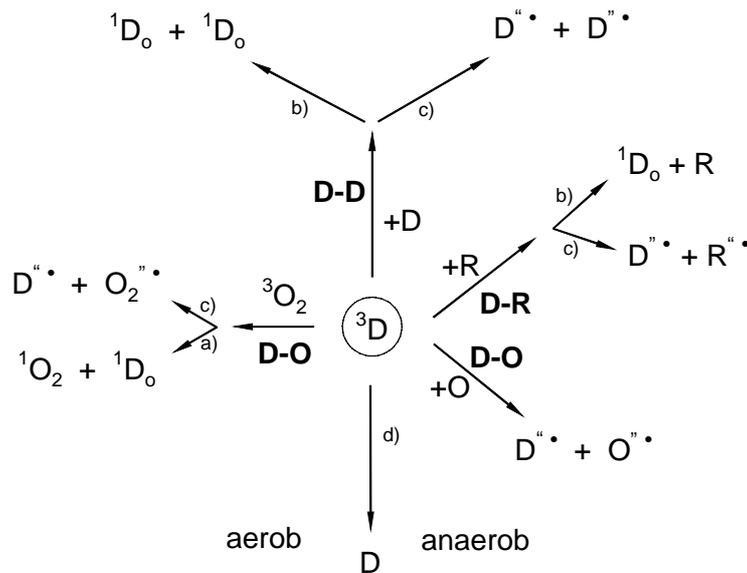
Schwingungsrelaxation: Strahlungslose Desaktivierung von Kernschwingungsniveaus bis zum thermodynamischen GGW (z.B. $S_1(t) \rightarrow S_1(j=1)$).

Internal Conversion: Strahlungslose Übergänge zwischen verschiedenen angeregten Elektronenzuständen gleicher Spinmultiplizität.

Intersystem Crossing: Strahlungslose Übergänge zwischen angeregten Zuständen unterschiedlicher Spinmultiplizität.

Es lässt sich nun eine Klassifizierung über die Reaktionsmöglichkeiten des angeregten Farbstoffmoleküls (Tripletzustand 3D) vornehmen. Man unterscheidet zwischen **D-D-**, **D-R-** und **D-O-Mechanismus**, wobei D,R und O Farbstoff, Reduktionsmittel und Oxidationsmittel (z.B. Sauerstoff) bedeuten^{191,192}.

Abb.: 103 Einteilung photochemischer Prozesse in **D-D-**, **D-R-** und **D-O-Mechanismen**^{191,192}



D: Farbstoff; O: Oxidationsmittel; R: Reduktionsmittel; a): Singulett-Sauerstoff-Sensibilisierung;
b): bimolekulare Desaktivierung; c): Elektronentransfer; d): thermische Desaktivierung

Beim **D-D-Mechanismus** erfolgt eine Wechselwirkung zwischen angeregtem Farbstoffmolekül und einem zweiten Farbstoffmolekül, wobei entweder ein Elektronentransfer erfolgt oder strahlungslose Desaktivierung stattfindet. Besonders in Farbstoffaggregaten kann dies zur Stabilisierung und Erhöhung der Lichtecktheiten führen.

Beim **D-R-Mechanismus** erfolgt die Elektronenübertragung von einem Donormolekül R unter Bildung von Radikationen. Solche Donoren können NH- oder OH-Gruppen in Aminen und Alkoholen sein, die entweder in der Faser enthalten sind, z.B. Aminosäuren in Proteinfasern oder OH-Funktionen in Cellulosefasern. Die Folge des **D-R-Prozesses** ist in der Regel der reduktive Abbau des Farbstoffmoleküls. Möglich ist aber auch eine Weiterreaktion der Primärprodukte mit Sauerstoff unter Bildung von

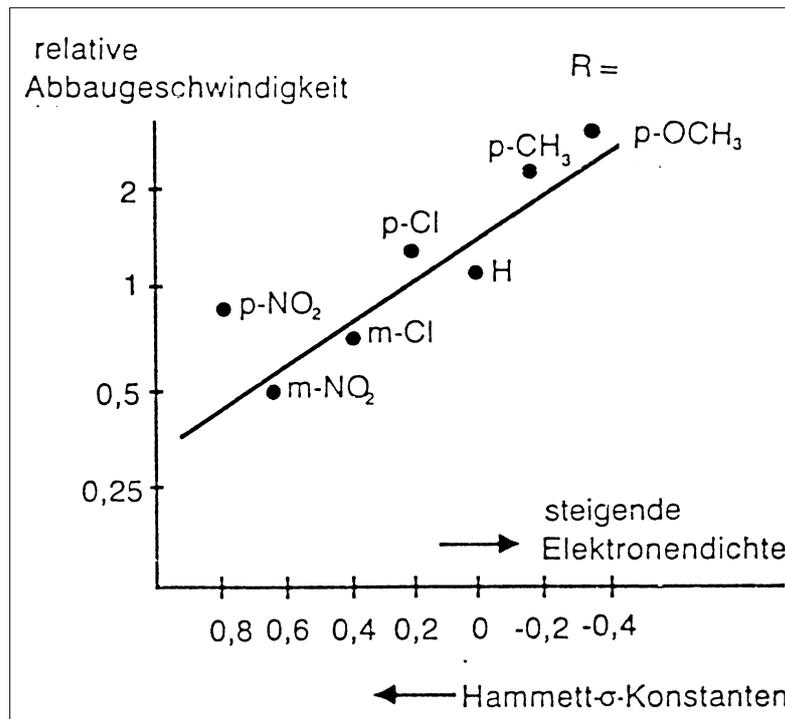
Hydroperoxiden und anderer Sauerstoff-enthaltender Radikale, die letztlich zu einem oxidativen Abbau der Farbstoffe führen. Über solche radikalische Abbaumechanismen berichten z.B. **Sirbiladse** und **Vig**¹⁹³. Unter anaeroben Bedingungen d.h., bei Ausschluß von Luftsauerstoff, erfolgt stets ein reduktiver Abbau. **Van Beek** und **Heertjes**¹⁹⁴ zeigten, daß durch reduktive Spaltung der Azogruppe aromatische Amine entstehen. Die gleiche Forschungsgruppe wies Hydrazyl-Radikale als Primärprodukte des Abbaus nach, die nach weiteren Reaktionsschritten Amine ergeben. Als Quellen für die H-Abstraktion verwendeten sie wirksame H-Donoren wie Mandelsäure oder Aceton. Dabei erwiesen sich Ketyl-Radikale, die beim Belichten von Cellulosefasern ebenfalls entstehen können, als besonders wirksame Reduktionsmittel.

Beim **D-O-Prozeß** erfolgt Sensibilisierung von Triplett-Sauerstoff zu Singulett-Sauerstoff, welcher dann den weiteren Abbau herbeiführt. Der Sensibilisator ist meist der Farbstoff selbst. Dabei ist nach **Ball** und **Nicholls**¹⁹⁵ die Hydrazonform des Farbstoffs im Triplettzustand als Singulett-Sauerstoff-Sensibilisator besonders wirksam. Farbstoffe, die keine Azo-Hydrazon-Tautomerie bilden, z.B. Aminoazofarbstoffe, sind erheblich schwerer einer Photooxidation zugänglich.

Griffiths und **Hawkins**¹⁹⁶ wiesen eindeutig die Beteiligung von Singulett-Sauerstoff am photochemischen Ausbleichen von Azofarbstoffen nach. Als Abbauprodukte beim oxidativen Ausbleichen von 4-Arylazo-1-naphthol identifizierten sie 1,4-Naphthochinon und das Aryldiazoniumsalz. Seitdem wurde die Beteiligung von Singulett-Sauerstoff an der photochemischen Oxidation wiederholt gesichert, so z.B. von **Okada**^{197,198} **et al.**, **Kuramoto** und **Kitao**¹⁹⁹, sowie **Becker** und **Franze**²⁰⁰.

Grundsätzlich sind beim Abbau von Azofarbstoffen durch Licht zwei Reaktionswege möglich, ein oxidativer und ein reduktiver Abbau. Welcher mechanistische Weg dann tatsächlich eingeschlagen wird, hängt vom Farbstoff selbst und von den begleitenden Parametern ab. Hierzu gehören vor allem die Art des Textilgutes und vorhandene Oxidations- oder Reduktionsmittel. Für die Unterscheidung, ob ein oxidativer oder ein reduktiver Mechanismus vorliegt, existieren zahlreiche Veröffentlichungen²⁰¹⁻²⁰³. Aus dem Vorzeichen der Steigung des betreffenden Hammett-Plots kann man den Mechanismus ableiten. Oxidativer Abbau macht sich durch eine negative Steigung bemerkbar (elektronenschiebende Substituenten im Farbstoffmolekül verschlechtern die Lichtecktheit) (siehe Abb. 104), und reduktiver Abbau macht sich durch eine positive Steigung bemerkbar.

Abb.: 104 Zusammenhang der Photolyse von Azofarbstoffen (auf Cellulose) und σ -Konstanten²⁰¹



In der Literatur²⁰¹⁻²⁰⁵ hat sich die Faustregel etabliert, daß unter aeroben Bedingungen bei nicht-proteinischen Fasern (z.B. Baumwolle) ein oxidativer Farbstoffabbau erfolgt, unter anaeroben Bedingungen oder bei Proteinfasern ist der Farbstoffabbau von reduktiver Natur.

9.1.2 Einflußfaktoren auf die Lichtehtheit von Cellulosefärbungen

Der Einfluß der Farbstoffaggregation und besonders der kovalenten Bindung bei Reaktivfarbstoffen auf die Lichtehtheit wird bis heute kontrovers diskutiert. Einerseits wurde Aggregation in der Cellulose für hohe Lichtehtheiten mancher Direktfarbstoffe verantwortlich gemacht, in anderen Fällen wurde dieser Einfluß jedoch bestritten. **Ingamells**²⁰⁴ berichtete über Verbesserungen der Lichtehtheit durch die kovalente Farbstoff-Faserbindung bei Reaktivfarbstoffen, was mit der sogenannten „Blitzableiterttheorie“ (Energiewanderung vom angeregten Farbstoffmolekül zur Faser) begründet wurde. Andererseits bestritten **Shah**²⁰⁵ et al., daß generell ein solcher Einfluß der kovalenten Bindung besteht. Wahrscheinlich liegen mehrere Effekte vor, wobei je

nach Farbstoff und Substrat der eine oder andere Effekt überwiegen kann. Nach Untersuchungen von **Kissa**²⁰⁶ hat auch das angewandte Färbeverfahren einen großen Einfluß auf die Lichtecktheit. Dies ist eine Folge der Farbstoffverteilung, die je nach Färbeverfahren variieren kann. Ein weiterer sehr wichtiger Einflußparameter auf die Lichtstabilität von Färbungen ist die Gegenwart von Wasser. Nach Untersuchungen von **Sramek**²⁰⁷, der 400 kommerziell verfügbare Reaktivfarbstoffe auf ihre Lichtecktheiten überprüfte, ist die Naßlichtecktheit meist schlechter als die Trockenlichtecktheit, im günstigsten Fall gleich. Im nassen Zustand quellen Cellulosefasern sehr stark, was die Sauerstoffdiffusion und -konzentration in der Faser erhöht. Dadurch wird die Lichtecktheit herabgesetzt, da bei einem oxidativen Abbaumechanismus Sauerstoff in der Textilfaser vorhanden sein muß. Nach Untersuchungen von **Datyner**²⁰⁸ **et al.** wird je nach Farbstoffkonstitution die Photoejektion von Elektronen oder die Rekombination mit Hydroxylradikalen von Wasser direkt beeinflußt, was wiederum dazu führt, daß die Naßlichtecktheiten bei manchen Farbstoffen viel schlechter sind als die Trockenlichtecktheiten. Nur wenige Arbeiten über den gleichzeitigen Effekt von Schweiß und Licht auf Textilfärbungen wurden durchgeführt, obwohl der Schweißlichtecktheit große Bedeutung beigemessen wird. **Achwal** und **Habbu**²⁰⁹ sowie **Schumacher**¹⁶ berichteten über deutliche Verschlechterungen der Lichtstabilität von Reaktivfarbstoffen, sowohl von Kupferkomplexfarbstoffen als auch von metallfreien Farbstoffen, in Gegenwart von Schweiß.

9.2 Praxisübliche Bewertung der Trockenlichtecktheit nach Deutscher Industrie Norm (DIN) 54004²¹⁰

Gefärbte Baumwoll-Proben wurden zusammen mit den 8 Lichtecktheitsmaßstäben unter *Normalen Bedingungen* (siehe DIN-Vorschrift, Verfahren 2) belichtet. Als Lichtquelle diente eine Xenonbogenlampe mit einer Farbtemperatur von 5900 Grad Kelvin. Die Färbeproben wurden in regelmäßigen zeitlichen Abständen mit den Referenzproben verglichen und so lange belichtet, bis Typ 3 des Lichtecktheitsmaßstabes eine minimale Veränderung aufzeigte (First Break oder Schwellenwert). Anschließend bewertete man eine Änderung der Farbe der Probe im Vergleich zu den Änderungen der Typen 1, 2 und 3 des Lichtecktheitsmaßstabes. Die vorläufige Bewertung wurde noch für den First Break von Typ 4 und von Typ 6 durchgeführt.

Die Belichtung wurde eingestellt, als Typ 7 des Echtheitsmaßstabes entsprechend der Stufe 4 des Graumaßstabes verändert war.

9.3 Lichtechtheitsbestimmung der Reaktivfarbstoffe der Serien A, B, C und D

Im Vordergrund dieser Bestimmungen stand der direkte Vergleich der Trockenlichtechtheiten der Farbstoffe innerhalb einer Serie. Es sollte die Frage geklärt werden, wie sich der Einbau von cyclischen Amidin in das Farbstoffmolekül auf die Lichtechtheit auswirkt. Die Beurteilung wurde visuell gemäß DIN 54004 vorgenommen. In Tab. 31 sind die Lichtechtheiten der verschiedenen Farbstoffe auf Baumwolle aufgeführt (1%-ige Färbung).

Tab.: 31 Lichtechtheit der Farbstoffserien **A, B, C** und **D** auf Baumwolle

Farbstoff	vorläufige Echtheitsnote A	vorläufige Echtheitsnote B	vorläufige Echtheitsnote C	endgültige* Echtheitsnote
A1	>3	4	4	4
A2	>3	3-4	3-4	3-4
A3	>3	3-4	3-4	3-4
B1	>3	>4	4-5	4-5
B2	>3	>4	5	5
B3	>3	4	4	4
B4	>3	>4	6	6
B5	>3	>4	6	6
B6	>3	>4	5	5-6 (5)
C1	>3	>4	5	5
C2	>3	>4	4-5	4-5
C3	>3	3	3	3
C4	>3	3-4	3-4	3-4
D1	>3	>4	6	6-7 (6)
D2	>3	>4	>6	6-7

Fortsetzung Tab.: 31

Farbstoff	vorläufige Echtheitsnote A	vorläufige Echtheitsnote B	vorläufige Echtheitsnote C	endgültige* Echtheitsnote
D3	>3	4	4	4
D4	>3	>4	>6	6-7
D5	>3	>4	6	6
D6	>3	>4	6	6

*Zahl in Klammer entspricht der Lichteinheit des Standards der den gleichen First Break wie die Probe besitzt (bei der ersten minimalen Veränderung).

Ausschlaggebend für die Beurteilung der Trockenlichtechtheit der Farbstoffe ist ausschließlich die endgültige Echtheitsnote.

9.4 Zusammenfassung und Interpretation der Ergebnisse

Durchschnittlich werden bei roten Azo-Reaktivfarbstoffen auf H-Säure Basis Trockenlichtechtheiten mit der Note 4 erzielt. Allen Farbstoffserien gemeinsam ist zunächst die Tatsache, daß die Einführung eines cyclischen Amids in das Farbstoffmolekül zu einer Verbesserung der Lichteinheit führt. Während bei der **A**-Serie die Unterschiede der Trockenlichtechtheit zwischen Probefarbstoffen und Referenzfarbstoff bedingt durch die Stellung des Amids (Triazinkomponente) relativ gering ist, kann man bei der Serie **B** und vor allem bei der **D**-Serie große Differenzen zwischen amidhaltigen Farbstoffen und Referenzfarbstoff beobachten. Bei der **B**-Serie, deren Farbstoffe in Lösung besonders stark aggregieren, kann vermutet werden, daß eine Aggregation auch im fixierten Zustand vorliegt. Die Farbstoffe **C1** und **C2**, die direkt vergleichbar sind, zeigen nur geringe Unterschiede bezüglich ihrer Trockenlichtechtheit, dies konnte aufgrund der schwachen Aggregation in Lösung im Prinzip voraus gesagt werden. Die Farbstoffe der **D**-Serie zeigen, ähnlich wie die **B**-Farbstoffe deutliche Lichteinheitsverbesserungen durch Einführung eines cyclischen Amids. Die Aggregation der Farbstoffe wird durch die deutlich geringere Polarität der MCT-Gruppe im Gegensatz zur MFT-Gruppe (**A**-Serie) noch deutlich verstärkt, so daß im Gegensatz zu der **A**-Serie bei der **D**-Serie Echtheitsnoten von 6-7 realisiert werden.

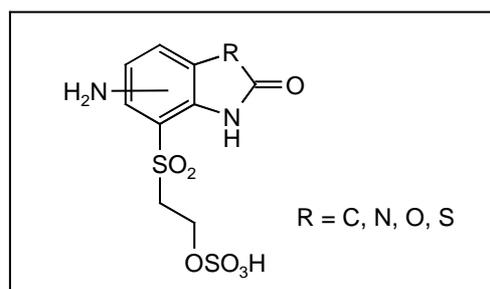
Allem Anschein nach ist also bei allen Farbstoffklassen die verbesserte Lichteinheit der amidhaltigen Farbstoffe gegenüber den Standards auf eine verstärkte Aggregation dieser Farbstoffe in der Cellulose zurückzuführen.

Zusammenfassung

Cellulosefasern stellen nach wie vor den dominierenden Anteil der Weltfaserproduktion. Reaktivfarbstoffe besitzen aufgrund ihres breiten Spektrums brillanter Farbtöne, den vergleichsweise einfachen Applikationstechniken und den hohen Naßechtheiten herausragende Bedeutung für die Färbung dieses Fasertyps. Als einer der wesentlichen Hemmfaktoren für eine weitere Zunahme des Reaktivfarbstoffverbrauchs gelten neben einigen Echtheitsdefiziten die oft unbefriedigenden Fixierausbeuten im Ausziehverfahren. Nicht fixierter Farbstoff macht sich auf der Kostenseite in mehrfacher Hinsicht negativ bemerkbar. Bei tiefen Anfärbungen der Faser muß deutlich mehr Farbstoff für die Färbung verwendet werden. Darüber hinaus erfordert nicht fixierter Farbstoff zeit- und kostenaufwendige Waschvorgänge. Der so ausgewaschene Farbstoff geht anschließend in das Abwasser und verursacht zusätzliche Kosten bei der Abwasseraufbereitung. Um Verbesserungen bei den Fixierausbeuten zu erzielen, wurden bisher verschiedene Wege seitens der Farbstoffhersteller beschritten. Erfolgreich war die Entwicklung von bi- und multifunktionellen Reaktivfarbstoffen, wodurch die Fixierausbeuten um 10-20% gesteigert werden konnten.

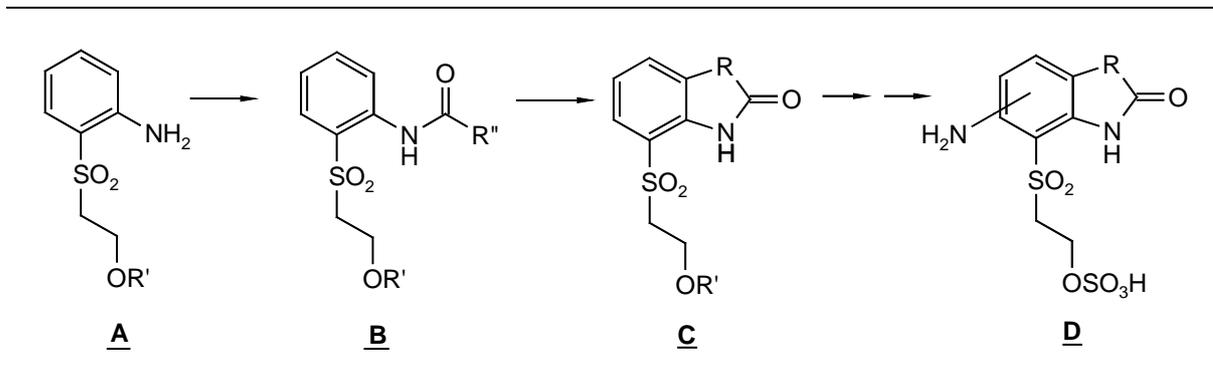
In dieser Arbeit wurde nun untersucht, ob der Einbau von cyclischen Amidgruppen in Reaktivfarbstoffmolekülen zu verbesserten Färbereigenschaften und Fixierausbeuten führen kann. Ausgangspunkt war dabei die Beobachtung, daß solche Gruppierungen in Direktfarbstoffmolekülen die Farbstoffaffinität zu Cellulosefasern erhöhen können. Der erste Teil der Arbeit beschäftigt sich mit Untersuchungen über Möglichkeiten der Synthese eines Reaktivsystems, bei dem eine affinitätsverbessernde cyclische Amidgruppe in direkter Nachbarschaft zu einer Vinylsulfon-Reaktivgruppe steht. Im zweiten Teil wird dann ausführlich das färberische Verhalten neuer Reaktivfarbstoffe untersucht, die cyclische Amidgruppen sowohl als Diazokomponente als auch ankondensiert an Halogentriazin-Reaktivgruppen enthalten.

Durch theoretische Überlegungen und Kraftfeldberechnungen sollte bei folgendem Reaktivanker



eine optimale Vororientierung an der Cellulosekette im Faserinneren möglich sein, so daß die Reaktivgruppe in eine günstige Fixierposition gelangt, und damit die Farbstoff-Faser-Reaktionswahrscheinlichkeit vergrößert wird.

Zur Synthese dieses Reaktivankermodells sollte folgende Synthesestrategie verfolgt werden.

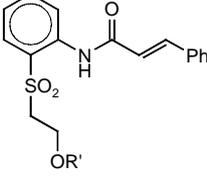
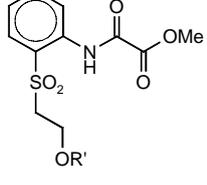
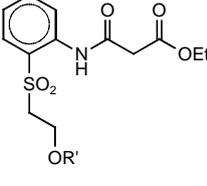
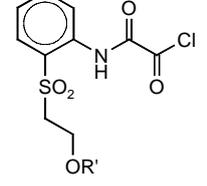


Ausgehend vom sogenannten „*Ortho*-Basenester“ **A** sollte über die Zwischenstufe **B** schließlich ein cyclisches Amid **C** aufgebaut werden.

Nachfolgend sollte durch Nitrierung sowie anschließender Reduktion eine Aminofunktion in das Molekül eingeführt werden, so daß dieses Reaktivsystem **D** nach Sulfatierung entweder als Diazokomponente oder als Triazinsubstituent beim Farbstoffaufbau Verwendung finden könnte.

Die *Ortho*-Base (2- $[\beta$ -Hydroxyethylsulfonyl]-anilin) **A** wurde als Edukt eingesetzt. Bei den Synthesen zur Zwischenstufe **B** wurden insgesamt 12 Verbindungen hergestellt, mit denen in einer Friedel-Crafts-Alkylierungs- oder Friedel-Crafts-Acylierungsreaktion der Ringschluß zu dem entsprechenden cyclischen Amid **C** untersucht wurde.

Struktur von <u>B</u>	R'	theoretisch resultierendes cyclisches Amid <u>C</u>
	-Bz -H	Indolon
	-Bz -H	Chinolinon

Struktur von B	R'	theoretisch resultierendes cyclisches Amid C
	-H	Chinolinon
	-Bz -H	Carbostyryl
	-Bz -H	Isatin
	-Bz -H	Chinolin-2,4-dion
	-Bz	Isatin

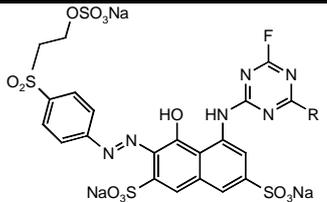
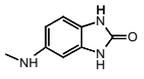
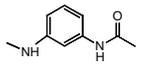
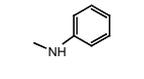
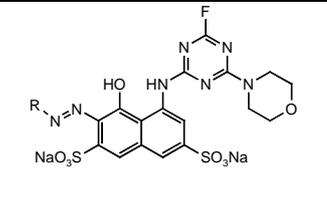
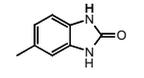
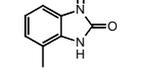
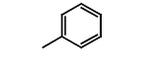
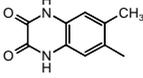
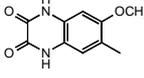
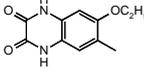
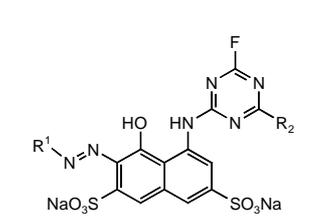
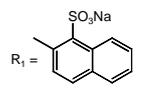
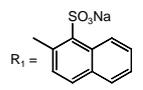
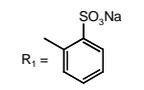
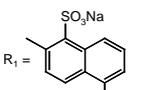
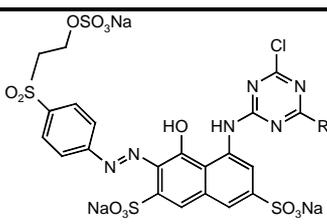
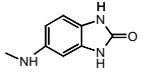
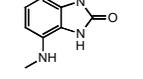
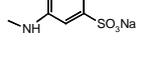
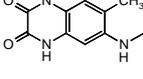
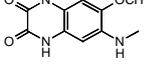
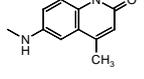
Der Ringschluß zum cyclischen Amid gelang bei keiner der durchgeführten Ringschlußreaktionen. In einigen Fällen konnten aus den jeweils erhaltenen komplexen Produktgemischen heraus Verbindungen isoliert und identifiziert werden. Diese Verbindungen entstanden z.B. durch intermolekulare Reaktion von Edukt und Chlorbenzol (Lösungsmittel).

Alle erhaltenen HPLC-Chromatogramme lassen vermuten, daß es sich bei den durchgeführten „Ringschlußreaktionen“ um intermolekulare Reaktionen handelt. Der Grund für die Bevorzugung der intermolekularen gegenüber der intramolekularen Reaktion liegt wahrscheinlich in der sehr starken Desaktivierung des aromatischen Ringes durch die Sulfonylgruppe (in der *Ortho*-Position zum Amid-Stickstoff) gegenüber elektrophilen Angriffen. Die *Para*-Position (zum Amid-Stickstoff), die für eine intermolekulare Reaktion zusätzlich zur Verfügung stand, besitzt die höhere

Reaktivität (größere Elektronendichte), so daß die intermolekulare Reaktion über einen Angriff an der *Para*-Position zu den erhaltenen Produktgemischen führte.

Im zweiten Teil der Arbeit wurde untersucht, wie sich der Einbau von cyclischen und offenkettigen Amiden in Reaktivfarbstoffen auf das färberische Verhalten auswirkt und ob gegebenenfalls so Verbesserungen möglich sind. Es handelt sich dabei um rote Monoazoreaktivfarbstoffe mit H-Säure (1-Amino-8-hydroxy-naphthalin-3,6-disulfonsäure) als Kupplungskomponente, die teilweise auch selbst synthetisiert wurden. Die untersuchten Farbstoffe, die in die Klassen **A-D** eingeteilt wurden, sind nachfolgend tabellarisch aufgeführt.

Übersicht über die Farbstoffe der Farbstoffklassen (FK) **A, B, C, D**

FK	Grundkörper	Farbstoffe					
		1	2	3	4	5	6
		R =	R =	R =	R =	R =	R =
A					—	—	—
B							
C						—	—
D							

Die Farbstoffe der Klassen **B** und **C** sind monofunktionelle Monofluortriazin-Farbstoffe mit den cyclischen Amidgruppen in der Diazokomponente (Klasse **B**) bzw. am Triazinring (Klasse **C**). Bifunktionell sind die Farbstoffe der Klasse **A** (Monofluortriazin/Vinylsulfon) und **D** (Monochlortriazin/Vinylsulfon). Hier befinden sich die cyclischen Amidgruppen am Triazinring. Um die besondere Wirkung dieser Gruppen besser zu erkennen, ist in den Klassen jeweils auch ein Referenzfarbstoff ohne eine Amidgruppe enthalten.

Das färberische Verhalten dieser Farbstoffe wurde durch praxisgerechte Auszieh-färbungen auf Baumwolle hinsichtlich Neutralauszug, Badauszug am Färbeende und Fixierausbeute charakterisiert. Weitergehende Untersuchungen beschäftigten sich mit dem Aggregationsverhalten der Farbstoffe in wässriger Lösung, der Kinetik des Gleichgewichtsauszugs auf Baumwolle sowie der Ermittlung von Diffusionskoeffizienten, der Reaktionskinetik und des Fixierpotentials in Cellulosefolie. Außerdem wurden zum besseren Verständnis der unterschiedlichen Farbstoffeigenschaften Molecular-Modelling-Berechnungen zur räumlichen Struktur der Farbstoffmoleküle durchgeführt. Als sehr wichtige Gebrauchsechtheit wurde weiter die Lichtechtheit der Färbungen bestimmt.

Die Untersuchungen über die Löslichkeit und Aggregation der Farbstoffe im wässrigen Färbebad zeigten, daß der Einbau von cyclischen Amidgruppen die Selbstassoziation der Farbstoffe in wässriger Lösung und vermutlich auch in der Cellulose verstärkt.

Die Geschwindigkeit der Farbstoffaufnahme und die Gleichgewichtsadsorption auf Baumwolle im Neutralbereich wurden in einer Färbeapparatur mit automatischer Extinktionsaufzeichnung bestimmt, wobei zur Auswertung der Aufziehkurven folgende kinetische Beziehung zur Anwendung kam.

$$D_{NA}(t) = D_{GW} * [1 - e^{-Kt}]^n$$

DNA: Neutralauszug; DGW: Gleichgewichtsauszug; K: Geschwindigkeitskonstante des Neutralauszuges; n: Kurvenparameter

Dabei ergab sich, daß jeweils die Geschwindigkeitskonstanten für die Farbstoffaufnahme bei den Farbstoffen mit cyclischer Amidgruppe kleiner als bei den

Vergleichsfarbstoffen war. Umgekehrt verhielt sich aber die Gleichgewichtsfarbstoffaufnahme.

Ergänzend wurde auch noch die Diffusionsgeschwindigkeit der Farbstoffe in einer Cellulosematrix bestimmt, wobei hier der „Sekido-Test“ mit Cellulosefolienwickeln zur Anwendung kam. Die ermittelten Diffusionskoeffizienten zeigen innerhalb der Farbstoffreihen ähnliche Abstufungen wie die Färbegeschwindigkeitskonstanten. Es ist demnach so, daß die cyclischen Amidgruppen die Selbstassoziation der Farbstoffe im Färbebad aber auch die Assoziationskräfte zur Cellulose verstärken, wodurch einmal die Aufzieh- und Diffusionsgeschwindigkeit in der Cellulose verlangsamt wird, andererseits aber auch die Gleichgewichtsfarbstoffaufnahme im Neutralbereich größer wird.

Um einen Einblick in das Fixierverhalten der Farbstoffe getrennt von der Aufziehphase zu erhalten, wurde die Fixierkinetik der Farbstoffe in Cellulosefolie gemessen und daraus die Geschwindigkeitskonstanten für die Farbstoff-Cellulose-Reaktion und für die Farbstoffhydrolyse sowie die entsprechenden Aktivierungsenergien bestimmt. Hier zeigten insbesondere die Farbstoffe der Reihen **A** und **B** sehr hohe Fixiergrade. Dabei verhielten sich in der **A**-Reihe die Farbstoffe mit einer Amidgruppe am Monofluortriazin-Anker besser als der Vergleichsfarbstoff. Bei den monofunktionellen Monofluortriazinfarbstoffen der **B**-Reihe, bei denen sich die cyclische Amidgruppe in der Diazogruppe getrennt vom Reaktivanker befindet, war ein solcher Unterschied nicht mehr erkennbar.

Auch bei den **C**-Farbstoffen liegt keine positive Wirkung der cyclischen Amidgruppen auf das Fixierverhalten vor. Zudem ist hier auch insgesamt das Fixierniveau mit 80-82% deutlich niedriger.

Beim praxisgerechten Ausziehfärben wirken nun die verschiedenen Einflußfaktoren und Färbephasen in komplexer Weise zusammen. Es zeigte sich, daß in erster Linie die bifunktionellen Reaktivfarbstoffe der **A**-Reihe, bei denen die beiden ähnlich reaktiven VS- und MFT-Gruppen durch den Chromophor getrennt vorliegen, hohe Fixierausbeuten von >80% ergeben, wobei sich eine Amidgruppierung ankondensiert am Monofluortriazin-Ring zusätzlich ausbeutesteigernd auswirkt.

Als sehr wichtige Gebrauchsechtheit wurde zum Schluß die Lichtechtheit der Färbungen ermittelt. Dabei zeigte sich eindeutig, daß in allen Farbstoffreihen der Einbau von cyclischen Amidgruppen eine geringe bis ausgeprägte Verbesserung der Lichtechtheit bewirkt, die bis zu 2,5 Echtheitsnoten betragen kann. Eine solche Lichtechtheitsverbesserung für Rotfarbstoffe auf H-Säure-Basis wurde bisher noch durch keine andere Maßnahme erreicht. Verantwortlich hierfür dürfte der stärkere Aggregationszustand dieser Farbstoffe in der Cellulose sein.

Experimenteller Teil

Die Ausgangsverbindungen H-Säure (1-Amino-8-hydroxy-naphthalin-3,6-disulfonsäure), *p*-Basenester (2-(β -Sulfatoethylsulfonyl)-anilin), Metanilsäure (3-Aminobenzolsulfonsäure), *Ortho*-Base (2-(β -Hydroxyethylsulfonyl)-anilin) sowie die Farbstoffe **A1-A3**, **B1-B6** und **C1-C4** wurden von Farbenherstellern zur Verfügung gestellt. Cyanurchlorid (2,4,6-Trichlor-s-triazin) wurde von der Firma Merck, Darmstadt, bezogen. 4-Dimethylaminopyridin (DMAP), Pyridin, Essigsäure, sämtliche anorganische Salze, alle Lösungsmittel, die Oxalsäure-, Malonsäure-, Zimtsäure-, Acrylsäure-, Essigsäure- und Propansäure-Ausgangsverbindungen wurden von der Firma Fluka bezogen.

1. Synthesen zur Darstellung des Reaktivankermodells

Die Reihenfolge der Versuchsbeschreibungen entspricht der Gliederung des Allgemeinen Teils. Sämtliche Ringschlußreaktionen wurden unter Schutzgas durchgeführt.

1.01 2-(β -Benzoyloxyethylsulfonyl)-anilin 3

5,10 g (24,4 mmol) 2-(β -Hydroxyethylsulfonyl)-anilin werden in 500 ml Ethanol bei Raumtemperatur unter Rühren gelöst. Anschließend gibt man 150 ml einer gesättigten Lösung von Chlorwasserstoff in Ethanol zu und erwärmt das Reaktionsgemisch auf 50°C für 3 h. Das Lösungsmittel wird nach Reaktionsende im Vakuum entfernt. Nun setzt man ein Gemisch von 40 ml Acetonitril und 40 ml Benzol zu. Durch Zugabe von 100 ml Methylenchlorid geht das Hydrochlorid fast vollständig in Lösung, so daß sich das Reaktionsgemisch aufklart. Anschließend erhitzt man bis zum Rückfluß und gibt in einer Miktion 5,90 ml (50,8 mmol, 2 Äq) Benzoylchlorid zu. Das Reaktionsgemisch wird für 24 h unter Rückfluß gerührt und anschließend das Lösungsmittelgemisch im Vakuum entfernt. Das Rohproduktgemisch wird mit 200 ml Methylenchlorid extrahiert und mit 100 ml Natriumhydrogencarbonat-Lösung und 100 ml Wasser gewaschen. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum entfernt man überschüssiges Benzoylchlorid an der Ölpumpe bei 10^{-2} Torr. Nach chromato-

graphischer Reinigung mit Tetrachlorkohlenstoff/Aceton (3:1) an Kieselgel erhält man Verbindung **3** als leicht gelbliches Öl.

Ausbeute: 5,47 g (18,0 mmol), 74%

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 2,91$ (s, 2H, NH_2); 3,33-3,40 (m, 2H, SO_2CH_2); 3,70-3,80 (m, 2H, CH_2OBz); 7,30-8,00 (m, 9H, ArH)

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 56,1$ (CH_2OBz); 58,1 (CH_2SO_2); 123,1; 124,2; 125,9; 127,3; 129,0; 130,0; 132,6; 133,4; 135,7; 137,5 (12C, Aromat); 175,4 (OCOPh)

Analyse: $\text{C}_{15}\text{H}_{15}\text{NO}_4\text{S}$ (302,87)

Ber.: C: 59,00; H: 4,95; N: 4,59

Gef.: C: 58,45; H: 4,92; N: 4,48

1.02 2'-(2-Benzoyloxyethylsulfonyl)-2-chloressigsäureanilid 4
(Variante 1)

5,50 g (18,1 mmol) 2-(β -Benzoyloxyethylsulfonyl)-anilin **3** werden in 20 ml Eisessig bei Raumtemperatur unter Rühren gelöst. Die Lösung wird anschließend mit einem Eisbad auf 10°C gekühlt. Nach Erreichen der Reaktionstemperatur werden 4,24 ml (18,1 mmol) Chloracetylchlorid während 10 min unter Rühren zugesetzt. Danach gibt man in einer Charge eine Lösung von 8,10 g (98,6 mmol) Natriumacetat in 35 ml Wasser zu. Die Lösung wird nun für weitere 2 h bei 10°C gerührt. Nach Reaktionsende wird die Reaktionslösung mit 200 ml Dichlormethan extrahiert und mit 100 ml gesättigter Natriumhydrogencarbonatlösung und 100 ml Wasser gewaschen. Nach Trocknung über Natriumsulfat wird die organische Phase im Vakuum eingengt. Der resultierende ölige Rückstand wird säulenchromatographisch mit einem Tetrachlorkohlenstoff/ Aceton (3:1)-Gemisch an Kieselgel gereinigt. Man erhält Verbindung **4** als farbloses, zähes Öl.

Ausbeute: 5,87 g (15,3 mmol), 85%

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 3,30$ -3,57 (m, 2H, CH_2OBz); 4,10-4,18 (m, 2H, SO_2CH_2); 4,57 (s, 2H, COCH_2); 7,30-8,60 (m, 9H, ArH); 8,95 (s, 1H, NHCO)

^{13}C -NMR (CDCl_3): $\delta = 42,4$ (CH_2Cl); $54,3$ (CH_2OBz); $60,0$ (SO_2CH_2); $123,4$; $123,7$; $124,1$; $125,6$; $127,9$; $132,1$; $134,6$; $138,4$; $140,2$; $166,7$ (12C , Aromat); $172,4$ (NHCO); $179,7$ (COPh)

Analyse: $\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{NO}_5\text{SCI}$ (381,8)
 Ber.: C: 53,48; H: 4,22; N: 3,67;
 Gef.: C: 53,14; H: 4,01; N: 3,79;

1.03 2'-(2-Benzoyloxyethylsulfonyl)-2-chloressigsäureanilid 4
 (Variante 2)

5,50 g (18,1 mmol) 2-(β -Benzoyloxyethylsulfonyl)-anilin **3** werden in 100 ml Isopropanol bei Raumtemperatur suspendiert. Unter Rühren werden 4,24 ml (18,1 mmol) Chloracetylchlorid langsam zugetropft. Anschließend gibt man unter kräftigem Rühren langsam 5,00 g (17,5 mmol) Natriumcarbonat zu. Das Reaktionsgemisch wird nach erfolgter Zugabe bei Raumtemperatur für 24 h gerührt. Nach Reaktionsende wird die Suspension mit 200 ml Dichlormethan extrahiert und die organische Phase mit 100 ml gesättigter Natriumhydrogencarbonatlösung und 100 ml Wasser gewaschen. Die organische Fraktion wird über Natriumsulfat getrocknet und nach Filtration wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Das erhaltene Öl wird mit Tetrachlorkohlenstoff/Aceton (3:1) als Eluens an Kieselgel durch Säulenchromatographie gereinigt. Man erhält **4** in Form eines farblosen, zähen Öls.

Ausbeute: 3,93 g (10,3 mmol), 57%

Analyse: $\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{NO}_5\text{SCI}$ (381,8)
 Ber.: C: 53,48; H: 4,22; N: 3,67;
 Gef.: C: 53,60; H: 4,35; N: 3,50;

1.04 2'-(2-Hydroxyethylsulfonyl)-2-chloressigsäureanilid **5**

1,01 g (5,00 mmol) *Ortho*-Base **1** werden in 5,00 ml (87,5 mmol) Eisessig bei Raumtemperatur gelöst. Die Lösung wird nun zunächst mit einem Eisbad auf 10°C gekühlt. Anschließend werden 0,550 ml (5,50 mmol) Chloracetylchlorid zupipettiert. Danach gibt man langsam unter Rühren eine Lösung von 1,65 g (20,1 mmol)

Natriumacetat in 7 ml Wasser zu. Das Reaktionsgemisch wird daraufhin für weitere 4 h bei 10°C gerührt. Nach Reaktionsende wird die Lösung mit 50 ml Dichlormethan extrahiert und anschließend die organische Phase mit 25 ml gesättigter Natriumhydrogencarbonatlösung und 25 ml Wasser gewaschen. Nach Trocknung über Natriumsulfat wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt, und das Rohprodukt an Kieselgel mit Tetrachlorkohlenstoff/Aceton (3:1) durch Säulenchromatographie gereinigt. Man erhält Verbindung **5** als farbloses Öl.

Ausbeute: 1,15 g (4,15 mmol), 83%

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 2,81$ (dd, 1H, $J = 6,4$ Hz, $J = 6,1$ Hz, OH); 3,32-3,45 (m, 2H, CH_2OH); 4,11-4,13 (m, 2H, SO_2CH_2); 4,33 (s, 2H, COCH_2); 7,30 (dd, 1H, $J = 8,2$ Hz, $J = 3,5$ Hz, ArH^6); 7,45-7,55 (m, 2H, ArH^4 , ArH^5); 8,47 (dd, 1H, $J = 8,3$ Hz, $J = 3,1$ Hz, ArH^3); 8,71 (s, 1H, NHCO)

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 44,1$ (CH_2Cl); 57,4 (CH_2OH); 59,4 (SO_2CH_2); 125,1; 126,2; 129,4; 130,9; 136,1; 137,4 (6C, Aromat); 165,4 (NHCO)

Analyse: $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{NO}_4\text{SCI}$ (277,73)
 Ber.: C: 43,25; H: 4,35; N: 5,04;
 Gef.: C: 43,44; H: 4,60; N: 5,28;

1.05 2'-(2-Hydroxyethylsulfonyl)-3-chlorpropionsäureanilid **6**

5,00 g (24,8 mmol) *Ortho*-Base **1** werden in 20 ml (34,9 mmol) Eisessig bei Raumtemperatur gelöst. Die Lösung wird zunächst mittels Eisbad auf 10°C gekühlt, anschließend gibt man innerhalb einer Minute 2,44 ml (24,8 mmol) Chlorpropionylchlorid zu. Direkt anschließend setzt man eine vorgekühlte Lösung von 8,19 g (99,8 mmol) Natriumacetat in 35 ml Wasser zu. Das Reaktionsgemisch wird für 18 h bei 10°C gerührt. Nach Reaktionsende wird die Lösung mit 200 ml Dichlormethan extrahiert und mit 100 ml gesättigter Natriumhydrogencarbonatlösung und 100 ml Wasser gewaschen. Das Lösungsmittel wird anschließend im Vakuum entfernt und man erhält nach Trocknung über Natriumsulfat und Filtration das Rohprodukt in Form eines gelben Öls. Durch säulenchromatographische Reinigung an Kieselgel mit Tetrachlorkohlenstoff/Aceton (3:1) erhält man Verbindung **6** als farbloses Öl.

Ausbeute: 5,42 g (18,6 mmol), 75%

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 2,80$ (dd, 1H, $J = 6,2$ Hz, $J = 6,0$ Hz, OH); 3,30-3,40 (m, 2H, CH_2OH); 4,05-4,10 (m, 2H, SO_2CH_2); 4,35-4,38 (m, 2H, CH_2Cl); 4,40-4,45 (m, 2H, COCH_2); 7,35 (dd, 1H, $J = 8,2$ Hz, $J = 3,5$ Hz, ArH^6); 7,47-7,51 (m, 2H, ArH^4 , ArH^5); 8,50 (dd, 1H, $J = 8,2$ Hz, $J = 3,1$ Hz, ArH^3); 8,73 (s, 1H, NHCO)

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 42,2$ (CH_2Cl); 47,3 (COCH_2); 56,4 (CH_2OH); 59,3 (SO_2CH_2); 124,9; 126,2; 129,4; 130,8; 136,1; 137,2 (6C, Aromat); 165,1 (NHCO)

Analyse: $\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{NO}_4\text{SCI}$ (291,75)

Ber.: C: 45,28; H: 4,84; N: 4,80;

Gef.: C: 45,33; H: 4,81; N: 4,69;

1.06 2'-(Benzoyloxyethylsulfonyl)-3-chlorpropionsäureanilid 7

4,10 g (14,0 mmol) des Anilids **6** werden in 200 ml Dichlormethan unter Rühren bei Raumtemperatur gelöst. Die Lösung wird anschließend mittels eines Eis/Kochsalzbades auf 0°C abgekühlt. Anschließend setzt man langsam 1,95 ml (16,8 mmol) Benzoylchlorid zu. Nach vollständiger Zugabe werden 10,0 ml (126 mmol) Pyridin einpipettiert. Die Reaktionslösung wird nun für 3 weitere Stunden bei 0°C gerührt. Nach Reaktionsende wird die Lösung zunächst im Vakuum auf ein Fünftel des ursprünglichen Volumens eingeeengt. Danach nimmt man das Reaktionsgemisch mit 100 ml Dichlormethan auf und wäscht mit 50 ml gesättigter Natriumhydrogencarbonatlösung und 50 ml Wasser. Nach Trocknen über Natriumsulfat wird die organische Phase filtriert und das Lösungsmittel im Wasserstrahlvakuum abrotiert. Verbleibende Restmengen des Pyridins werden an der Ölpumpe entfernt. Das Rohprodukt wird säulenchromatographisch mit Tetrachlorkohlenstoff/Aceton (3:1) an Kieselgel gereinigt und man erhält **7** in Form eines farblosen Öls.

Ausbeute: 4,15 g (10,5 mmol), 75%

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 3,10$ -3,15 (m, 2H, CH_2OBz); 3,95-4,20 (m, 2H, SO_2CH_2); 4,38-4,43 (m, 2H, CH_2Cl); 4,42-4,48 (m, 2H, COCH_2); 7,40-8,50 (m, 9H, ArH); 8,80 (s, 1H, NHCO)

^{13}C -NMR (CDCl_3): $\delta = 40,9$ (CH_2Cl); $46,5$ (COCH_2); $54,5$ (CH_2OBz); $58,5$ (SO_2CH_2); $124,6$; $126,8$; $127,4$; $128,1$; $129,0$; $129,3$; $130,2$; $131,7$; $136,4$; $138,4$ (12C, Aromat); $165,1$ (NHCO); $175,1$ (COPh)

Analyse: $\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{NO}_5\text{S}$ (395,86)
 Ber.: C: 54,61; H: 4,58; N: 3,54;
 Gef.: C: 54,74; H: 4,56; N: 3,38;

1.07 2'-(2-Hydroxyethylsulfonyl)-acrylanilid **8**

1,50 g (7,45 mmol) der *Ortho*-Base **1** werden in 20 ml Isopropanol bei Raumtemperatur unter Rühren gelöst. Anschließend setzt man 1,20 g (11,1 mmol) Natriumcarbonat zu und rührt die Suspension zunächst kräftig. Während 30 min werden nun langsam bei Raumtemperatur 0,665 ml (8,19 mmol) Acrylsäurechlorid zugesetzt. Die Suspension wird zur Vervollständigung des Umsatzes für weitere 24 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend filtriert man über einen Büchner-Trichter ab und engt im Wasserstrahlvakuum ein. Der Sirup wird mit 200 ml Dichlormethan aufgenommen und mit 100 ml gesättigter Natriumhydrogencarbonatlösung und 100 ml Wasser gewaschen. Die organische Phase wird über Natriumsulfat getrocknet und abfiltriert. Das Filtrat wird schließlich im Wasserstrahlvakuum bis zur Trockene eingengt. Das Rohprodukt wird säulenchromatographisch mit Tetrachlorkohlenstoff/Aceton (1:1) an Kieselgel gereinigt und man erhält **8** nach Trocknung an der Ölpumpe in Form eines farblosen Öls.

Ausbeute: 1,19 g (4,69 mmol), 63%

^1H -NMR (CDCl_3): $\delta = 2,80$ (dd, 1H, $J = 6,8$ Hz, $J = 5,9$ Hz, OH); $3,35$ - $3,40$ (m, 2H, CH_2OH); $4,10$ - $4,15$ (m, 2H, SO_2CH_2); $5,80$ (dd, 1H, $J = 1,8$ Hz, $J = 2,4$ Hz, $\text{CH}=\text{CH}_2$); $6,20$ - $6,40$ (m, 2H, $\text{CH}=\text{CH}_2$); $7,30$ (dd, 1H, $J = 8,2$ Hz, $J = 3,5$ Hz, ArH^2); $7,50$ - $7,59$ (m, 1H, ArH^4); $7,81$ - $7,90$ (m, 1H, ArH^5), $8,41$ (dd, 1H, $J = 8,4$ Hz, $J = 3,1$ Hz, ArH^3); $8,70$ (s, 1H, NHCO)

^{13}C -NMR (CDCl_3): $\delta = 58,1$ (CH_2OH); $59,2$ (SO_2CH_2); $122,1$ (C1); $122,4$ (C4); $125,4$ (CHCH_2); $128,7$ (C6); $129,4$ (C5); $130,1$ (C3); $136,4$ (C2); $138,1$ (CHCH_2); $164,1$ (NHCO)

Analyse: $\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{NO}_4\text{S}$ (255,29)
 Ber.: C: 51,75; H: 5,13; N: 5,49;
 Gef.: C: 51,35; H: 5,22; N: 5,28;

1.08 2'-(2-Hydroxyethylsulfonyl)-zimtsäureanilid **9**

1,00 g (5,00 mmol) der *Ortho*-Base **1** werden in 60 ml Benzol bei Raumtemperatur unter Rühren gelöst. Anschließend setzt man 0,480 ml (6,00 mmol) Pyridin in einer Miktion zu und kühlt die Lösung anschließend bis auf 0°C . Nun werden 0,830 g (5,80 mmol) Zimtsäurechlorid in 30 ml Benzol gelöst und während 30 min zu der Vorlage zugetropft. Anschließend wird bei 0°C für weitere 24 h zur Vervollständigung der Reaktion gerührt. Die Lösung wird anschließend im Wasserstrahlvakuum eingeeengt und der erhaltene Sirup in 200 ml Dichlormethan gelöst. Nachfolgend wird mit 100 ml gesättigter Natriumhydrogencarbonatlösung und 100 ml Wasser gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Nach Filtration wird das Lösungsmittel im Wasserstrahlvakuum entfernt und der Sirup von verbleibenden Pyridin-Spuren im Hochvakuum befreit. Das Rohprodukt wird säulenchromatographisch mit Tetrachlorkohlenstoff/Aceton (2:1) an Kieselgel gereinigt, und man erhält Anilid **9** nach Trocknung im Hochvakuum als farbloses zähes Öl.

Ausbeute: 1,11 g (3,35 mmol), 67%

^1H -NMR (CDCl_3): $\delta = 2,82$ (dd, 1H, $J = 6,1$, $J = 6,3$, OH); $3,32$ - $3,38$ (m, 2H, CH_2OH); $4,11$ - $4,14$ (m, 2H, SO_2CH_2); $5,81$ (d, 1H, $J = 1,7$ Hz, COCH); $5,94$ (d, 1H, $J = 1,7$ Hz, CHAr); $7,40$ - $8,70$ (m, 9H, ArH); $8,80$ (s, 1H, NHCO)

^{13}C -NMR (CDCl_3): $\delta = 55,1$ (CH_2OH); $57,1$ (SO_2CH_2); $121,4$; $123,5$; $124,6$; $125,4$; $126,8$; $127,4$; $128,4$; $129,1$; $129,4$; $136,1$; $138,1$ (13C, Aromat und CHCHPh); $138,4$ (CHCHPh); $165,4$ (NHCO)

Analyse: $\text{C}_{17}\text{H}_{17}\text{NO}_4\text{S}$ (331,33)

Ber.: C: 61,62; H: 5,17; N: 4,23;

Gef.: C: 60,99; H: 5,18; N: 4,19;

1.09 2'-(2-Benzoyloxyethylsulfonyl)-zimtsäureanilid **10**

2,08 g (6,28 mmol) von Anilid **9** werden in 100 ml Dichlormethan gelöst. Anschließend setzt man 10,0 ml (126 mmol) Pyridin zu und kühlt die Lösung mit einem Eisbad auf 0°C. Unter kräftigem Rühren setzt man anschließend unter Temperaturkonstanz langsam 0,870 ml (7,53 mmol \equiv 1,2 Äq.) Benzoylchlorid mittels einer Pipette zu. Nach vollständiger Zugabe läßt man 1 h bei Raumtemperatur rühren, danach noch weitere 3 h bei 45°C. Nach Reaktionsende nimmt man die Lösung mit 300 ml Dichlormethan auf und wäscht die organische Phase mit 100 ml 1n-Salzsäure, 100 ml gesättigter Natriumhydrogencarbonatlösung und anschließend mit 100 ml Wasser. Die organische Phase wird über Natriumsulfat getrocknet und nach Filtration die Lösung im Wasserstrahlvakuum eingeeengt. Verbleibende Restmengen an Pyridin entfernt man durch Trocknung des Rückstandes an der Ölpumpe. Durch Chromatographie mit Tetrachlorkohlenstoff/Aceton (4:1) an Kieselgel und anschließender Trocknung im Hochvakuum erhält man Benzoat **10** in Form eines farblosen Öls.

Ausbeute: 1,96 g (4,52 mmol), 72%

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 3,30-3,35 (m, 2H, CH_2OBz); 4,11-4,15 (m, 2H, SO_2CH_2); 5,89 (d, 1H, J = 1,5 Hz, COCH); 6,01 (d, 1H, J = 1,5 Hz, COCHCH); 7,35-8,91 (m, 14H, ArH), 8,95 (s, 1H, NHCO)

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): δ = 57,4 (CH_2OBz); 59,1 (SO_2CH_2); 121,3; 122,4; 126,3; 126,4; 126,5; 128,2; 129,2; 129,4; 131,5; 134,2; 136,2; 137,1; 137,9; 138,1 (18C, Aromat); 139,3 (CHCHPh); 145,8 (COCH); 165,9 (NHCO); 177,4 (COPh)

Analyse: $\text{C}_{24}\text{H}_{21}\text{NO}_5\text{S}$ (435,50)

Ber.: C: 66,19; H: 4,86; N: 3,22;

Gef.: C: 65,83; H: 4,74; N: 3,04;

1.10 2'-(2-Hydroxyethylsulfonyl)-3-anilidomalonsäureethylester 11

5,00 g (24,8 mmol) *Ortho*-Base **1** werden in 100 ml Methylenchlorid bei Raumtemperatur gelöst. Anschließend setzt man 10,0 ml (126 mmol) Pyridin und 50 mg (0,409 mmol) 4-Dimethylaminopyridin zu. Das Reaktionsgemisch wird nun mit einem Eisbad auf 0°C gekühlt. Dann läßt man langsam über einen Tropftrichter 3,13 ml (24,8 mmol) Malonsäuremonoethylesterchlorid, gelöst in 50 ml Dichlormethan, während 1 h zutropfen. Da die Reaktion stark exotherm ist, muß unbedingt auf Temperaturkonstanz geachtet werden. Nach erfolgter Zugabe wird nach dem Entfernen der Kühlung noch für weitere 24 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach vollständigem Umsatz des Eduktes wird die Lösung mit 200 ml Dichlormethan aufgenommen und sukzessive mit 100 ml 1n-Salzsäure, 100 ml gesättigter Natriumhydrogencarbonatlösung und 100 ml Wasser gewaschen. Die organische Phase wird schließlich über Natriumsulfat getrocknet und nach Filtration vom Lösungsmittel befreit. Verbleibende Pyridinanteile werden durch Trocknung im Hochvakuum entfernt. Das erhaltene Öl wird durch Chromatographie mit Tetrachlorkohlenstoff/Aceton (3:1) an Kieselgel gereinigt. Man erhält Verbindung **11** in Form eines zähen, leicht gelblichen Öls.

Ausbeute: 3,12 g (9,92 mmol), 40%

¹H-NMR (CDCl₃): δ = 2,42 (m, 2H, OCH₂CH₃); 2,70-2,73 (m, 3H, OCH₂CH₃); 2,93 (dd, 1H, J = 6,4 Hz, H = 5,7 Hz, OH); 3,05-3,16 (m, 2H, CH₂OH); 3,42-3,68 (m, 2H, SO₂CH₂); 4,50-4,55 (m, 2H, COCH₂); 7,41-8,22 (m, 4H, ArH); 8,22 (s, 1H, NHCO)

¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 34,5 (OCH₂CH₃); 38,4 (OCH₂CH₃); 44,4 (CH₂OH); 62,4 (CH₂SO₂); 90,9 (COCH₂); 126,1; 128,0; 130,5; 135,2; 139,1; 150,1 (6C, Aromat); 180,4 (NHCO); 194,3 (CH₂COOEt)

Analyse: C₁₃H₁₇NO₆S (315,35)
 Ber.: C: 49,51; H: 5,43; N: 4,44;
 Gef.: C: 49,29; H: 5,40; N: 4,33;

1.11 2'-(2-Benzoyloxyethylsulfonyl)-3-anilidomalonsäureethylester 12

1,00 g (3,20 mmol) der benzylierten *Ortho*-Base **3** werden in 200 ml Dichlormethan bei Raumtemperatur gelöst. Anschließend werden unter Rühren 2,00 ml (25,2 mmol)

Pyridin und 200 mg (1,63 mmol) 4-Dimethylaminopyridin zugegeben. Danach setzt man 0,453 ml (3,60 mmol) Malonsäuremonoethylesterchlorid mittels einer Mikroliterspritze langsam während 30 min zu. Zur Vervollständigung der Reaktion wird noch für weitere 24 h bei Raumtemperatur gerührt. Die Lösung wird mit 100 ml 1n-Salzsäure, 100 ml gesättigter Natriumhydrogencarbonatlösung und dann mit 500 ml Wasser gewaschen. Anschließend wird die organische Phase über Natriumsulfat getrocknet. Nach Filtration wird das Solvens im Vakuum abgesaugt und die Restmenge Pyridin im Hochvakuum entfernt. Das Rohprodukt wird schließlich durch Chromatographie mit Tetrachlorkohlenstoff/Aceton (3:1) an Kieselgel gereinigt und man erhält Verbindung 12 nach Trocknung im Hochvakuum in Form eines hochviskosen, farblosen Öls.

Ausbeute: 1,01 g (2,40 mmol), 75%

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 2,30\text{-}2,31$ (m, 2H, OCH_2CH_3); $2,71\text{-}2,76$ (m, 3H, OCH_2CH_3); $3,57\text{-}3,72$ (m, 2H, CH_2OBz); $3,97\text{-}4,21$ (m, 2H, SO_2CH_2); 5,50 (d, 1H, $J = 7,4$ Hz, COCH_2); 5,7 (d, 1H, $J = 7,4$ Hz, COCH_2); $7,31\text{-}8,09$ (m, 9H, ArH); 8,32 (s, 1H, NHCO)

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 36,1$ (OCH_2CH_3); 39,7 (OCH_2CH_3); 60,3 (CH_2OBz); 62,6 (CH_2SO_2); 90,4 (COCH_2); 127,4; 128,9; 130,5; 135,2; 136,8; 139,2; 140,1; 142,5; 143,9; 145,2 (12C, Aromat); 172,4 (OCOPh); 178,6 (NHCO); 198,3 (CH_2COOEt)

Analyse: $\text{C}_{20}\text{H}_{21}\text{NO}_7\text{S}$ (419,45)
 Ber.: C: 57,27; H: 5,05; N: 3,34;
 Gef.: C: 56,75; H: 5,22; N: 3,22;

1.12 2'-(2-Hydroxyethylsulfonyl)-2-anilidooxalsäuremethylester 13

5,00 g (24,8 mmol) der *Ortho*-Base 1 werden in 100 ml Dichlormethan bei Raumtemperatur gelöst. Anschließend werden unter Rühren 2,00 ml (25,2 mmol) Pyridin und 200 mg (1,63 mmol) 4-Dimethylaminopyridin zugesetzt. Die Lösung wird auf 0°C gekühlt und mit einer Lösung von 2,75 ml (27,2 mmol \equiv 1.1 Äq.) Oxalsäuremethylesterchlorid in 50 ml Dichlormethan gelöst, versetzt. Die Zugabe erfolgt sehr langsam mittels eines gekühlten Tropftrichters (1,5 h), da die Reaktion stark exotherm verläuft.

Nach erfolgter Zugabe wird bei Temperaturkonstanz noch für weitere 24 h gerührt. Nach Reaktionsende wird mit 200 ml Dichlormethan versetzt. Die Lösung wird anschließend mit 100 ml 1n-Salzsäure, 100 ml gesättigter Natriumhydrogencarbonatlösung und mit 50 ml Wasser gewaschen. Nach Trocknung über Natriumsulfat und Filtration wird das Solvens im Wasserstrahlvakuum, verbleibende Restmengen an Pyridin im Hochvakuum entfernt. Das Rohprodukt wird durch Säulenchromatographie mit Tetrachlorkohlenstoff/Aceton (3:1) an Kieselgel gereinigt. Verbindung **13** erhält man als farbloses, zähes Öl.

Ausbeute: 2,49 g (8,68 mmol), 35%

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1,90$ (s, 3H, OCH_3); 2,84 (dd, 1H, $J = 6,1$ Hz, $J = 6,3$ Hz, OH); 3,41-3,50 (m, 2H, CH_2OH); 3,83-3,89 (m, 2H, SO_2CH_2); 7,44-8,30 (m, 4H, ArH); 8,68 (s, 1H, NHCO)

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 34,2$ (OCH_3); 44,7 (CH_2OH); 62,7 (CH_2SO_2); 122,4; 124,6; 135,1; 139,2; 140,0; 140,2 (6C, Aromat); 180,2 (NHCO); 187,6 (COOMe)

Analyse: $\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{NO}_6\text{S}$ (287,29)
 Ber.: C: 45,99; H: 4,56; N: 4,88;
 Gef.: C: 45,78; H: 4,53; N: 4,79;

1.13 2'-(2-Benzoyloxyethylsulfonyl)-2-anilidooxalsäuremethylester 14

5,00 g (16,5 mmol) der benzoylgeschützten *Ortho*-Base **3** werden in 200 ml Dichlormethan bei Raumtemperatur gelöst. Danach setzt man unter Rühren ein Gemisch von 200 mg (1,63 mmol) 4-Dimethylaminopyridin in 2,00 ml (25,2 mmol) Pyridin zu. Die so erhaltene Lösung wird anschließend mit einem Eisbad auf 0°C gekühlt. Nun tropft man während 30 min eine Lösung von 1,87 ml (18,1 mmol \equiv 1,1 Äq.) Oxalsäuremonomethylesterchlorid, in 50 ml Dichlormethan gelöst, mittels eines Tropftrichters zu. Nach erfolgter Zugabe wird bei Raumtemperatur noch für weitere 4 h gerührt. Die Lösung wird anschließend mit 100 ml 1n-Salzsäure, 100 ml gesättigter Natriumhydrogencarbonatlösung und mit 50 ml Wasser gewaschen. Nach Trocknung über Natriumsulfat und nachfolgender Filtration wird das Lösungsmittel im Wasserstrahlvakuum und der Pyridinüberschuß im Hochvakuum entfernt. Das so

erhaltene Rohprodukt wird chromatographisch mit Tetrachlorkohlenstoff/Aceton (3:1) an Kieselgel gereinigt und man erhält den Ester **14** als leicht gelbliches, zähes Öl.

Ausbeute: 4,71 g (12,0 mmol), 73%

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1,90$ (s, 3H, OCH_3); 3,35-3,50 (m, 2H, CH_2OBz); 3,80-3,91 (m, 2H, SO_2CH_2); 7,35-8,24 (m, 9H, ArH); 8,91 (s, 1H, NHCO)

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 36,4$ (OCH_3); 58,7 (CH_2OBz); 60,2 (CH_2SO_2); 123,5; 125,7; 126,2; 127,4; 128,6; 132,1; 133,3; 133,8; 137,4; 138,4 (12C, Aromat); 165,9 (OCOPh); 178,4 (NHCO); 185,3 (COOMe)

Analyse: $\text{C}_{18}\text{H}_{17}\text{NO}_7\text{S}$ (391,40)
 Ber.: C: 55,24; H: 4,38; N: 3,58;
 Gef.: C: 54,61; H: 4,46; N: 3,63;

1.14 2'-(2-Benzoyloxyethylsulfonyl)-2-anilidooxalsäurechlorid **16**

5,00 g (16,5 mmol) des Benzoates **3** werden in 500 ml HCl in Ethanol bei Raumtemperatur gelöst. Anschließend wird die Temperatur auf 50°C erhöht und für 6 h gerührt. Das Lösungsmittel wird danach im Wasserstrahlvakuum entfernt und der Rückstand in 100 ml Chlorbenzol unter Rühren gelöst. Die so erhaltene Lösung wird mit einem Eisbad auf 15°C gekühlt. Daraufhin gibt man während 20 min 5,00 ml (58,3 mmol) Oxalylchlorid zu. Nach Ende der spontan einsetzenden HCl-Entwicklung entfernt man das Kühlbad und rührt die Lösung noch für weitere 2 h. Das Volumen der Lösung wird anschließend im Wasserstrahlvakuum stark eingeeengt und das erhaltene Öl mit 100 ml Dichlormethan aufgenommen. Nach Waschen mit 100 ml kaltem Wasser wird die organische Phase über Natriumsulfat getrocknet und abfiltriert. Das Lösungsmittel wird im Wasserstrahlvakuum entfernt, der erhaltene ölige Rückstand für 30 min an der Ölpumpe getrocknet. Man erhält das Rohprodukt in Form eines grünlichen, zähen Öls.

Ausbeute: 5,55 g (14,02 mmol), 85%

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 3,40$ -3,49 (m, 2H, CH_2OBz); 3,84-3,90 (m, 2H, SO_2CH_2); 7,40-8,45 (m, 9H, ArH); 8,98 (s, 1H, NHCO)

^{13}C -NMR (CDCl_3): $\delta = 58,2$ (CH_2OBz); $60,9$ (CH_2SO_2); $123,5$; $125,9$; $126,6$; $128,0$; $129,1$; $133,0$; $133,4$; $134,7$; $138,9$; $139,2$ (12C , Aromat); $168,4$ (OCOPh); $174,5$ (NHCO); $201,6$ (COCl)

Analyse: $\text{C}_{17}\text{H}_{14}\text{NO}_6\text{SCl}$ (395,82)
Ber.: C: 51,59; H: 3,56; N: 3,54;
Gef.: C: 51,00; H: 3,21; N: 3,29;

1.15 Allgemeine Arbeitsvorschrift 1 (AAV 1)

5,00 mmol der Ausgangsverbindung und je nach Umsetzung zusätzlich 6,67 g (50,0 mmol) Aluminiumtrichlorid werden bei Raumtemperatur in 50 ml Schwefelsäure oder Oleum unter Rühren suspendiert. Anschließend wird die Suspension innerhalb von 30 min auf die angegebene Endtemperatur erwärmt und der Umsatz mit HPLC- und DC-Reaktionskontrolle überprüft. Nach Reaktionsende wird die Lösung mittels eines Eis/Kochsalz-Kühlbades zunächst gekühlt und anschließend der gesamte Kolbeninhalt auf 50 g Eis gegossen. Die erhaltene Lösung wird mit 100 ml Dichlormethan extrahiert und dann die organische Phase mit 50 ml gesättigter Natriumhydrogencarbonatlösung und mit 50 ml Wasser gewaschen. Nach Trocknung über Natriumsulfat und Filtration wird das Lösungsmittel anschließend im Wasserstrahlvakuum entfernt und das Rohgemisch mit Laufmitteln unterschiedlicher Zusammensetzung (Tetrachlorkohlenstoff/Aceton) an Kieselgel chromatographiert.

1.16 Allgemeine Arbeitsvorschrift 2 (AAV 2)

6,67 g (50 mmol) Aluminiumtrichlorid oder 2,66 ml (50,0 mmol) Schwefelsäure bzw. Oleum und je nach Umsetzung zusätzlich 6,34 ml (50,0 mmol) Antimonpentachlorid oder 3,95 ml (50,0 mmol) Pyridin oder 4,38 ml (50,0 mmol) Trifluormethansulfonsäure werden gleichzeitig oder gestaffelt in 100 ml des angegebenen Lösungsmittels suspendiert und bei Raumtemperatur gerührt. Nach der Homogenisierung werden 5,00 mmol der Ausgangsverbindung zugesetzt. Anschließend wird die Temperatur innerhalb von 30 min auf die angegebene Endtemperatur erhöht und der Umsatz mit HPLC- und DC-Reaktionskontrolle

überprüft. Nach Reaktionsende wird die Lösung mittels eines Eis/Kochsalz-Kühlbades zunächst abgekühlt und anschließend das Lösungsmittel an der Ölpumpe weitgehend entfernt. Der erhaltene Rückstand wird mit 100 ml Dichlormethan aufgenommen und von nicht gelösten Bestandteilen abfiltriert. Die Lösung wird dann mit 50 ml gesättigter Natriumhydrogencarbonatlösung und mit 50 ml Wasser gewaschen. Das Lösungsmittel wird daraufhin im Wasserstrahlvakuum entfernt und das Rohproduktgemisch mit Lösungsmitteln unterschiedlicher Zusammensetzung (Tetrachlorkohlenstoff/Aceton) an Kieselgel chromatographiert.

1.17 Allgemeine Arbeitsvorschrift 3 (AAV 3)

6,67 (50 mmol) Aluminiumtrichlorid oder 4,38 ml (50,0 mmol) Trifluormethansulfonsäure und je nach Umsetzung zusätzlich 3,95 ml (30,0 mmol) Pyridin oder 6,34 ml (50 mmol) Antimonpentachlorid werden in 100 ml des angegebenen Lösungsmittels suspendiert und bei Raumtemperatur homogenisiert. Nun wird bis zur angegebenen Endtemperatur erwärmt. Anschließend werden 5,00 mmol der Ausgangsverbindung, in 10 ml Lösungsmittel gelöst, langsam zugetropft. Der Reaktionsfortschritt wird durch HPLC- und DC-Kontrolle überprüft. Nach Reaktionsende wird die Lösung mittels eines Eis/Kochsalz-Kühlbades zunächst gekühlt und anschließend das Lösungsmittel an der Ölpumpe weitgehend entfernt. Das Rohproduktgemisch wird in 100 ml Dichlormethan aufgenommen und von nicht gelösten Bestandteilen abfiltriert. Die Lösung wird dann mit 100 ml gesättigter Natriumhydrogencarbonatlösung und mit 100 ml Wasser gewaschen. Das Lösungsmittel wird daraufhin im Wasserstrahlvakuum entfernt und das Rohproduktgemisch mit Lösungsmitteln unterschiedlicher Zusammensetzung (Tetrachlorkohlenstoff/Aceton) an Kieselgel chromatographiert.

2. Farbstoffsynthesen

2.1 Kondensation von H-Säure und Cyanurchlorid

Zu einer Lösung von 10,0 g (54,0 mmol) Cyanurchlorid in 30 ml Aceton werden unter Eiskühlung 100 ml Wasser (10%-ige Titrisol-Pufferlösung, pH = 7) während 5 min zugetropft. Anschließend werden 14,1 g (50,0 mmol) H-Säure (in 100 ml Wasser mit

5,70 g Natriumhydrogencarbonat gelöst, pH = 4,5) binnen 30 min zugesetzt. Der pH-Wert wird durch portionsweise Zugabe von insgesamt 3,00 g Natriumhydrogencarbonat auf 4,5 gehalten. Nach beendeter Zugabe läßt man bei 0°C noch für weitere 30 min rühren, anschließend filtriert man vom ungelösten Cyanurchloridüberschuß ab. Die Reaktionskontrolle erfolgt durch HPLC- und pH-Messungen. Die so erhaltene Lösung wird ohne weitere Aufarbeitung sofort weiter umgesetzt (siehe 2.2).

2.2 Allgemeine Arbeitsvorschrift 4 (AAV 4) zur Zweitsubstitution am Triazinring

Die Lösung von 2.1 wird mit 5,00 g Natriumhydrogencarbonat auf pH = 6 eingestellt und anschließend auf 40°C erwärmt. Nun tropft man 52,0 mmol des fein suspendierten cyclischen Amids (in 50 ml DMF/Wasser, 1:1) während 30 min zu der Vorlage zu. Der pH-Wert wird durch weitere portionsweise Zugabe von 3,50 g Natriumhydrogencarbonat konstant bei 6 gehalten. Anschließend wird die erhaltene Lösung bei 40°C noch für eine weitere Stunde gerührt, danach filtriert man von geringfügig vorhandenen, nicht gelösten Bestandteilen ab. Durch Zugabe von Aceton (10-facher Überschuß) fällt man dann schließlich das Reaktionsprodukt aus. Die Reaktionskontrolle erfolgt wie unter 2.1 beschrieben. Das erhaltene Reaktionsprodukt wird nach Trocknung im Hochvakuum auf seinen Produktgehalt durch Elementaranalyse untersucht.

2.3 Diazotierung von *Para*-Basenester

2,93 g (10,0 mmol) *Para*-Basenester werden in 20 ml Wasser mit 1,70 g Natriumhydrogencarbonat neutralisiert und gelöst, wobei ein pH-Wert von 6 nicht überschritten werden soll. Die Lösung wird auf 0°C gekühlt und 0,83 g (12,0 mmol) Natriumnitrit (in 10 ml Wasser gelöst) sowie 2 ml konz. Salzsäure zugegeben. Es bildet sich eine gelbbraune Suspension des Diazoniumsalzes. Die Lösung wird bei 0°C für 15 min gerührt und ein Überschuß an Nitrit mit einer Spatelspitze Harnstoff zerstört.

2.4 Allgemeine Arbeitsvorschrift 5 (AAV 5) zur Azokupplung

10,0 mmol der Kupplungskomponente werden in 50 ml Wasser unter Zugabe von Natriumhydrogencarbonat (pH = 7) gelöst und auf 0°C gekühlt. Zu dieser Lösung

werden aus einem gekühlten Tropftrichter 10,0 mmol (in 50 ml Wasser) der in 2.3 hergestellten wäßrigen Suspension des Diazoniumsalzes, innerhalb 30 min, zugetropft. Der pH-Wert wird durch portionsweise Zugabe von Natriumhydrogencarbonat konstant bei 7 gehalten. Die Reaktionskontrolle erfolgt wie bei 2.1 beschrieben. Nach Reaktionsende wird der Farbstoff entweder mit Aceton ausgefällt (10-facher Überschuß) oder mit festem Natriumchlorid (100g/ltr) ausgesalzen (siehe analytische Daten). Das Reaktionsgemisch wird anschließend für 1 h bei Eiskühlung und 1 h bei Raumtemperatur gerührt.

2.5 Reinigung der Farbstoffe durch Mitteldruckchromatographie

Alle synthetisierten Farbstoffe werden zunächst vor ihrem Färbereinsatz, und zur Bestimmung der Elementaranalysen zusätzlich, durch Mitteldruckchromatographie gereinigt. Die Reinigung erfolgt an einer C-18-Reversed-Phase-Säule der Firma Merck (LiChroPrep RP-18 Fertigsäule, 40-43 µm, Größe B). Für die Füllung der Vorsäule wird Bakerbond C 18 (40 µm) Bulk LC-Packing von Baker verwendet. Die Injektion der Farbstofflösung erfolgt über ein 4-Way-Injection-Ventil der Firma Rheodyne. Die verwendeten Laufmittel differieren von Farbstoff zu Farbstoff, meist wird mit reinem Wasser oder einem Wasser-Methanol-Gemisch von 9:1 begonnen, und der Methanol-Anteil sukzessive auf bis zu 50% erhöht. Im Einzelfall geben Laufverhalten und Breite der Lauffront den Ausschlag für die Wahl der Polarität des Elutionsmittels.

3. Analytik der Reaktionsprodukte

3.1 Elementaranalysen und Gesamtausbeuten

Die Analysen wurden am Institut für Organische Chemie und am Institut für Textil- und Faserchemie der Universität Stuttgart durchgeführt. Zur Elementaranalyse wurden durch Mitteldruckchromatographie gereinigte sowie ungereinigte Farbstoffe gegeben. Diese liefern die Angaben über den Farbstoffgehalt des Rohfarbstoffs. Da alle Färbungen bezogen auf den Reinfarbstoffgehalt erfolgten, war die Kenntnis dieser Werte unerlässlich. Die nachfolgende Tabelle gibt die Elementaranalysen und Reinheiten aller gereinigten Farbstoffe der Serien **A-D** wieder.

Tab.: 32 Elementaranalysen aller eingesetzten Farbstoffe

Farbstoff	Berechnet*				gefunden				Salz und Wasser		Gehalt**
	C [%]	H [%]	N [%]	C : N	C [%]	H [%]	N [%]	C : N	H ₂ O	NaCl	
A1	33,24	2,89	12,46	2,67	33,53	3,05	12,47	2,69	5	0	91,9
A2	30,65	3,19	9,86	3,11	30,97	3,12	9,68	3,20	7	1,5	82,0
A3	24,32	2,42	7,35	3,31	22,86	2,19	6,79	3,37	6,5	6	68,1
B1	35,08	3,31	15,34	2,29	35,64	3,29	15,58	2,22	4,5	0,6	89,6
B2	35,43	3,72	15,49	2,29	35,71	3,76	15,13	2,36	6	0	87,4
B3	33,85	3,71	12,01	2,82	34,11	3,67	11,88	2,87	6	1	80,2
B4	31,25	2,22	12,61	2,48	31,73	2,03	12,45	2,55	1	4	76,0
B5	35,83	3,70	14,46	2,48	35,40	3,76	13,93	2,51	6	0	87,0
B6	35,44	3,75	13,78	2,57	35,79	3,70	13,55	2,64	6	0,5	85,8
C1	33,10	2,68	11,58	2,86	33,15	2,70	11,31	2,93	6	2	79,5
C2	37,30	3,35	10,50	3,55	37,37	3,56	10,34	3,61	7	0	86,6
C3	28,01	2,62	11,31	2,48	28,21	2,65	11,21	2,52	7	3	73,5
C4	33,00	2,77	11,55	2,86	33,33	2,89	11,67	2,86	7	0	89,3
D1(S)	31,14	2,33	11,67	2,67	30,98	2,20	11,58	2,68	3	1,5	86,4
D2(S)	31,47	2,55	11,80	2,67	31,78	2,63	11,87	2,68	4	1	87,0
D3(A)	29,21	2,90	8,83	3,31	29,62	2,89	8,68	3,41	7	0	89,9
D4(A)	32,57	3,19	11,39	2,86	33,68	3,35	11,65	2,89	7	0	91,6
D5(S)	31,48	2,73	11,01	2,86	31,44	2,79	11,22	2,80	5	1	86,4
D6(S)	33,16	2,69	9,98	3,32	33,33	2,66	9,82	3,39	4	1,5	85,2

(S) Farbstoff wurde durch Salzzugabe gefällt

(A) Farbstoff wurde durch Acetonzugabe gefällt

*Die berechneten Werte berücksichtigen die jeweils enthaltenen Wasser- und Salzmengen

**Reinfarbstoffanteil bezogen auf das Gesamtgewicht (Farbstoff + Wasser + Salz)

3.2 Dünnschichtchromatographie

Der Reaktionsverlauf bei den Synthesen wurde unter anderem durch Dünnschichtchromatographie verfolgt. Hierfür wurden verwendet:

- a) Kieselgel-DC-Plastikfolien Polygram SIL G/UV254 (0,25 mm) von Macherey-Nagel mit Essigsäure-n-butylester/Wasser/Essigsäure-Gemischen (Farbstoffsynthesen) oder Tetrachlorkohlenstoff/Aceton-Gemischen (Reaktivankersynthesen) als Laufmittel.
- b) RP-18-Kieselgel-DC-Fertigplatten (0,25 mm) von Merck mit Acetonitril/Wasser-Gemischen als Laufmittel (Farbstoff- und Reaktivankersynthesen).

3.3 HPLC-Messungen

Bei den meisten Synthesen zum Reaktivanker und bei allen Farbstoffsynthesen wurde der Reaktionsfortgang durch HPLC-Messungen verfolgt. Die Detektion erfolgt mit einem UV/VIS-Integrator im Absorptionsmaximum λ_{\max} . Dabei wird verwendet:

Pumpe:	Merck-Hitachi L-6200 Gradientenpumpe
Detektor:	Merck-Hitachi L-4200 UV/VIS-Detektor
Integrator:	Merck-Hitachi D-2500 Chromato-Integrator
Säule:	LiChroCart 125*4 mm (Fa. Merck)
Vorsäule:	LiChroCart 4*4 mm (Fa. Merck)
Füllmaterial:	LiChroSpher 100 RP 18; 5 μm (Fa. Merck)
Software:	D-6000 HPLC-Manager Version 2 (Fa. Merck)
Lösungsmittel:	LiChroSolv Acetonitril, Wasser, für die Chromatographie

Die Elution erfolgt mit einem Acetonitril/Wasser-Gemisch (und Ionenpaarbildner bzw. Puffer) unterschiedlicher Zusammensetzung, in einem Gradientenprogramm. Vor Beginn der Messung wird je 10 min zuerst mit reinem Wasser zur Entfernung von der auf der Säule verbliebenen Salze, mit reinem Acetonitril zur Entfernung etwaiger organischer Rückstände, und 20 min mit dem Anfangsgradienten gespült. Das Ionenpaar/Puffer-Gemisch besteht aus 806 mg/ltr Tetrabutylammoniumbromid und 172 mg/ltr Ammoniumdihydrogenphosphat. Zwischen jeder Messung wird jeweils 10 min mit dem Anfangsgradienten gespült. Der Flow beträgt 1 ml/min bei einem Druck von

durchschnittlich 65 bar. Die nachfolgende Tabelle enthält die Retentionszeiten t_R und die HPLC-Reinheit der gereinigten Farbstoffe.

Tab.: 33 HPLC-Daten aller Farbstoffe

Farbstoff	t_R [min ⁻¹]	Reinheit [%]	Farbstoff	t_R [min ⁻¹]	Reinheit [%]
A1	10,83	98,0	C1	11,13	94,6
A2	11,19	96,0	C2	11,85	93,2
A3	11,00	92,0	C3	10,95	91,3
B1	11,31	99,0	C4	11,11	99,8
B2	11,21	96,4	D1	10,63	91,5*
B3	11,55	91,0	D2	10,59	99,6*
B4	10,49	91,0	D3	11,16	94,1*
B5	10,53	90,6	D4	10,85	99,1*
B6	10,83	87,2	D5	10,88	99,2*
-	-	-	D6	10,92	99,5*

*SES- und VS-Form

3.4 UV/VIS-Spektroskopie

Zur Aufnahme der UV/VIS-Spektren wurde ein Lambda-2-Spektrometer der Fa. Perkin-Elmer mit der Software Pecss Version 3.3 eingesetzt. Durch Extinktionsmessungen von Lösungen bekannter Konzentration im Absorptionsmaximum konnte eine Eichgerade (E über c) erstellt werden, aus deren Steigung ϵ_{\max} bestimmt wurde.

Die folgende Tabelle enthält die Farbstärken, Molmassen und Absorptionsmaxima der eingesetzten Farbstoffe. Die Farbstärken (gewichtsbezogene Extinktionskoeffizienten ϵ_g in ltr/g·m) sind abhängig von der Reinheit und der Molmasse der Farbstoffe, während die molaren Extinktionskoeffizienten ϵ_{mol} in ltr/mol·cm die im Durchschnitt um 30000 liegen, reine chromophorabhängige Molekülkonstanten sind. Die Abhängigkeit von ϵ_{mol} zu ϵ_g stellt sich wie folgt dar:

$$\epsilon_{\text{mol}} = \frac{\epsilon_g \cdot MG}{100 \cdot \text{Reinheit (\%)}}$$

Dabei ist ϵ_g die Farbstärke der chromatographisch gereinigten Farbstoffe.

Tab.: 34 Extinktionskoeffizienten aller Farbstoffe

Farbstoff	MG* [g/mol]	ϵ_{mol} ** [l \cdot mol $^{-1}$ cm $^{-1}$]	λ_{max} [nm]	Farbstoff	MG* [g/mol]	ϵ_{mol} ** [l \cdot mol $^{-1}$ cm $^{-1}$]	λ_{max} [nm]
A1	921,7	33099	525	C1	863,7	24666	515
A2	922,8	34206	533	C2	807,6	26809	510
A3	865,7	34713	521	C3	813,6	29323	512
B1	705,6	31521	529	C4	965,7	27877	514
B2	705,6	30270	527	D1	938,2	34467	524
B3	649,5	33758	519	D2	938,2	34202	523
B4	747,6	29997	534	D3	984,2	34631	515
B5	763,6	30100	544	D4	980,2	33660	527
B6	777,6	30905	545	D5	996,2	34841	523
-	-	-	-	D6	963,3	33950	525

* als Natriumsulfonat-Farbstoffe berechnet

** auf 100%-Reinheit bezogen

4. Bestimmung der Ausgangskonzentration an intaktem Farbstoff durch HPLC-Messung

Zunächst wird eine neutrale Farbstofflösung des Rohfarbstoffs (Synthese- bzw. Handelsprodukt) und des mittels MPLC gereinigten Farbstoffs untersucht. Durch einen Vergleich der beiden Spektren können Signale, die von Verunreinigungen stammen, erkannt werden. Um eine eindeutige Zuordnung der Signale treffen zu können, ist es wichtig zu wissen, welche Signale überhaupt auftreten können. Für die Farbstoffe **D1-D6** sind 4 Signale zu erwarten, die von folgenden Formen verursacht werden:

SES/MCT-Form

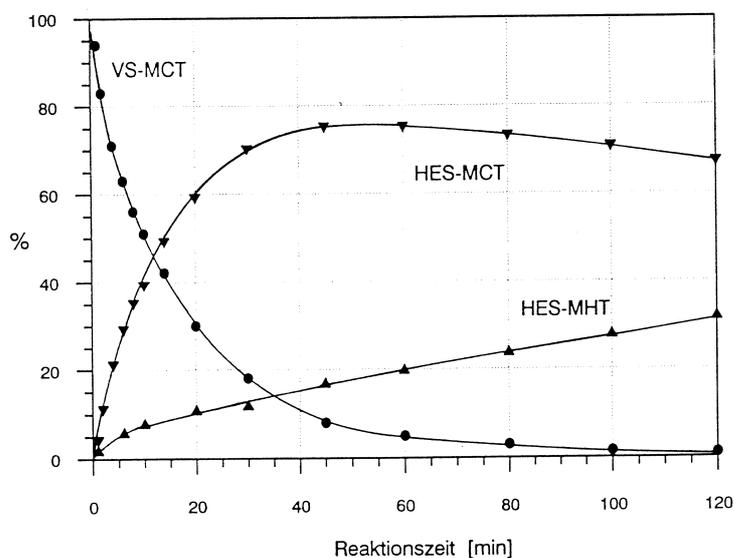
VS/MCT-Form

HES/MCT-Form

HES/MHT-Form

Aufgrund der höheren Reaktivität der VS-Gruppe, im Vergleich zur MCT-Gruppe, sind die theoretisch möglichen Formen SES/MHT und VS/MHT nicht zu erwarten. Die völlig intakte SES/MCT-Form stellt bei allen sechs Farbstoffen das mit Abstand größte Signal. Um sicherzugehen, daß nicht etwa die VS/MCT-Form für dieses Signal verantwortlich ist, wird etwas Farbstoff in wäßriger Natriumhydrogencarbonat-Lösung (pH = 8) gelöst, 15 min auf 60°C erwärmt und anschließend vorsichtig mit Essigsäure neutralisiert. Durch diese Behandlung geht die SES-Form vollständig in die VS-Form über. Hydrolyse zur HES/MCT oder gar zur HES/MHT-Form findet bei diesen Bedingungen nicht statt. Das neu entstandene bzw. deutlich größer gewordene Signal im HPLC-Spektrum kann dann eindeutig der VS/MCT-Form zugeordnet werden.

Die Zuordnung der Signale der Hydrolyseformen gelingt, wenn man eine kleine Menge Farbstofflösung mit 1n Natronlauge 15 min bei 60°C behandelt und nach verschiedenen Zeiten Proben entnimmt. Die HES/MCT-Form, die zu Beginn der Hydrolyse aus der VS/MCT-Form entsteht, reagiert im weiteren Verlauf zur HES/MHT-Form ab. D.h., das HPLC-Signal der HES/MCT-Form wird nach anfänglicher Zunahme stetig kleiner, das permanent größer werdende Signal des Spektrums entspricht dann eindeutig der HES/MHT-Form. Die folgende Abbildung gibt den Hydrolyseablauf von **D3** wieder.

Abb.: 105Zeitlicher Verlauf der Hydrolyse von Farbstoff **D3**

Bedingungen: 0,1%-ige Farbstofflösung, 1n NaOH, Raumtemperatur, HPLC-Messung bei 550 nm

Bei den Farbstoffen der Serie **B** und **C** ist der Sachverhalt deutlich einfacher. Da beide Farbstoffgruppen monofunktionelle Monofluortriazinreaktivgruppen besitzen, treten hier nur 2 mögliche Signale im HPLC auf:

1. **MFT-Form**
2. **MHT-Form.**

Durch die Durchführung der Reaktionskontrolle der Hydrolyse (wie oben beschrieben), kann man auf einfache Weise beide Formen voneinander unterscheiden.

Die Zuordnung der HPLC-Signale bei den **A**-Farbstoffen ist etwas komplexer. Hier können 4 verschiedene Formen auftreten:

1. **MFT/SES-Form**
2. **MHT/SES-Form**
3. **MHT/VS-Form**
4. **MHT/HES-Form**

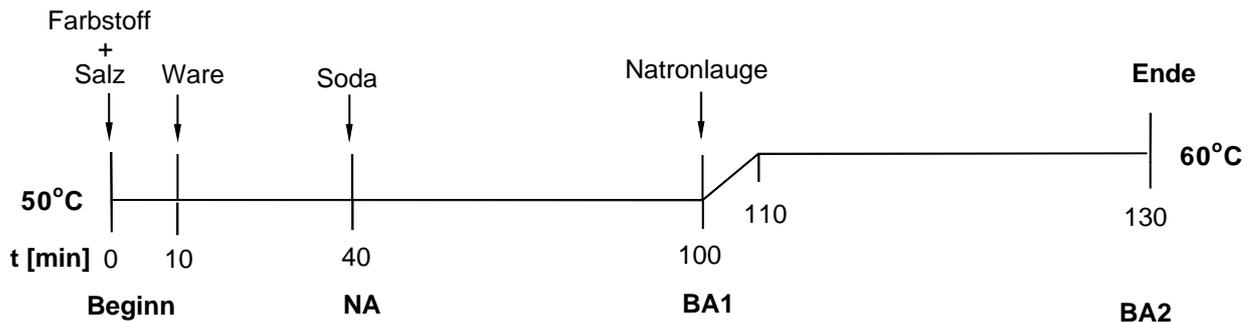
Aufgrund der höheren Reaktivität der MFT-Gruppe gegenüber der SES-Gruppe können die MFT/HES- und die MFT/VS-Form prinzipiell ausgeschlossen werden. Die völlig intakte MFT/SES-Form ist bei allen Farbstoffen (**A1-A3**) das mit Abstand größte Signal (>92%). Das Überführen in die MHT/VS-Form gelingt wie bei der **D**-Farbstoffklasse beschrieben. Das Zwischenprodukt MHT/SES konnte aufgrund zu großer Zeitabstände der Zeitmesspunkte nicht detektiert werden.

Durch Vergleich des so erzeugten MHT/VS-Peaks mit dem Nebenprodukt-Peak der Farbstofflösung, konnten die vorhandenen Nebenprodukt-Peaks der **A**-Farbstoffe zweifelsohne der MHT/VS-Form zugeordnet werden.

5. Die Färbeverfahren in der Übersicht

5.1 Temperaturstufenmethode

5.1.1 Ausziehverfahren 1 für die A-Farbstoffe



NA: Neutralauszug; BA1: Badauszug 1; BA2: Badauszug 2

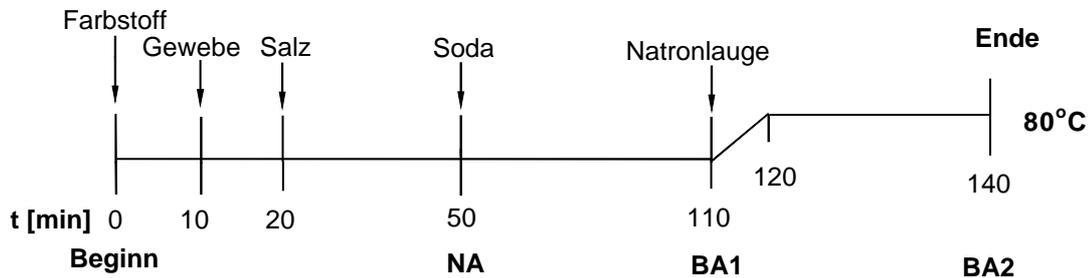
Die Gewebeproben werden in verschließbaren 50 ml PE-Gefäßen auf einer thermostatisierbaren Schüttelapparatur gefärbt. Das Gesamtflottenvolumen beträgt 40 ml.

Färbebedingungen:

Temperatur:	50°C, 60°C
Farbstoffkonzentration:	1,0%; 2,0%; 3,0%, bezogen auf das Fasergewicht
Flottenverhältnis:	1:20
Elektrolytgehalt:	50 g/ltr NaCl
Alkaligehalt:	1.) 5 g/ltr Na ₂ CO ₃ ; 2.) 2 ml/ltr 35,5%-ige NaOH-Lsg.

Die Salz und Farbstoff enthaltende Flotte wird innerhalb von 10 min auf 50°C erwärmt, 2 g BW-Gewebe zugegeben und bei Färbetemperatur für 30 min gefärbt. Danach wird das Fixieralkali zugegeben und noch 60 min isotherm weitergefärbt. Anschließend wird die Natronlauge zugesetzt und innerhalb von 10 min auf 60°C erwärmt. Nach weiteren 20 min ist die Färbung beendet. Das Gewebe wird anschließend entnommen, überschüssige Flotte vorsichtig abgequetscht und die Textilproben dann anschließend für 24 h in 50 ml DMF/H₂O 1:1 von nicht fixiertem Farbstoff befreit. Die Neutral- und Badauszüge werden, wie in Kapitel II.2.4.4.1 besprochen, berechnet.

5.1.2 Ausziehverfahren 3 für die D-Farbstoffe



NA: Neutralauszug; BA1: Badauszug 1; BA2: Badauszug 2

Die Gewebeproben werden in verschließbaren 50 ml PE-Gefäßen auf einer thermostatisierbaren Schüttelapparatur gefärbt. Das Gesamtflottenvolumen beträgt 40 ml.

Färbebedingungen:

Temperatur: 60°C, 80°C

Farbstoffkonzentration: 1,0%; 2,0%; 3,0%, bezogen auf das Fasergewicht

Flottenverhältnis: 1:20

Elektrolytgehalt: 50 g/ltr NaCl

Alkaligehalt: 1.) 5 g/ltr Na₂CO₃; 2.) 2 ml/ltr 35,5%-ige NaOH-Lsg.

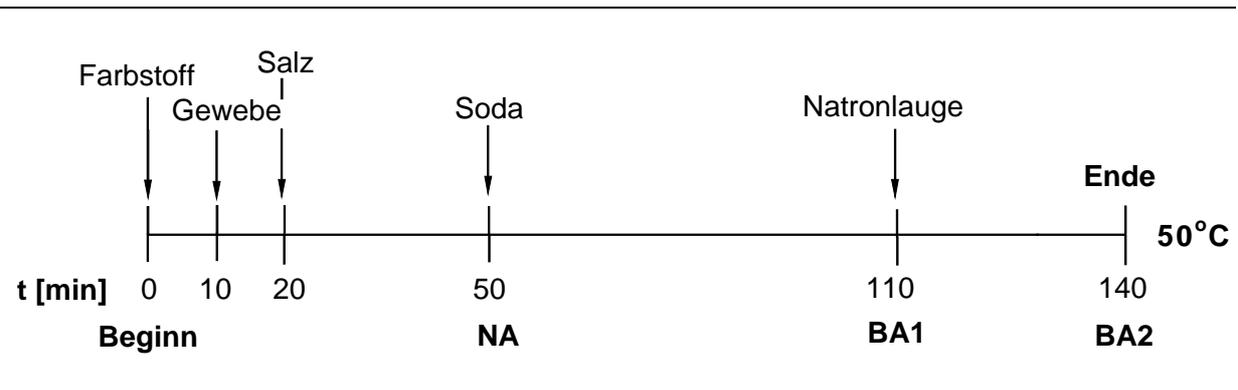
Die Farbstofflösung wird innerhalb von 10 min auf 60°C erwärmt. Anschließend werden 2 g BW-Gewebe zugegeben. Nach weiteren 10 min wird der Elektrolyt zugesetzt und bei der angegebenen Färbetemperatur für 30 min gefärbt. Danach gibt man Soda zu und färbt für 1 h. Dann wird Alkali zugegeben und innerhalb von 10 min auf 80°C erwärmt. Nach weiteren 20 min wird das Gewebe dem Färbebad entnommen und abgequetscht. Die weitere Vorgehensweise erfolgt wie unter IV.5.1.1 beschrieben.

5.2 Isothermes Färbeverfahren

5.2.1 Ausziehverfahren 2 für die B- und C-Farbstoffe

Abb.: 106

Färbeschema des Ausziehverfahrens 2



Die Gewebeproben werden in verschließbaren 50 ml PE-Gefäßen auf einer thermostatisierbaren Schüttelapparatur gefärbt. Das Gesamtflottenvolumen beträgt 40 ml.

Färbebedingungen:

Temperatur:	50°C
Farbstoffkonzentration:	1,0%; 2,0%; 3,0%, bezogen auf das Fasergewicht
Flottenverhältnis:	1:20
Elektrolytgehalt:	50 g/ltr NaCl
Alkaligehalt:	1.) 5 g/ltr Soda; 2.) 2 ml/ltr 35,5%-ige NaOH-Lsg.

Die Färbung und Gewebenachbehandlung erfolgt wie unter Punkt IV.5.1.1 beschrieben.

6. Durchführung des Folienwickelexperimentes

Es werden Cellophan-Folien der Fa. Kalle Typ 600P10, mit einem Flächengewicht von 58 g/m² verwendet. Die Folien (4*28 cm) werden vor jedem Experiment dreimal 15 min mit kochendem Wasser behandelt, um als Weichmacher enthaltenes Glycerin zu entfernen. Sie werden dann über Nacht in einer wäßrigen Lösung unter definierten Elektrolytbedingungen (30 g/ltr NaCl) vorgequollen. Pro Ansatz werden 18

Folienstreifen benötigt. Von den 18 Folien werden im folgenden 10 gefärbt, die restlichen 8 verbleiben in der Quell-Lösung. Die Färbung erfolgt in 500 ml Elektrolytlösung, die der Quell-Lösung in ihrer Zusammensetzung völlig entspricht, bei 50°C während 30 min. In dieser Zeit dringt der Farbstoff in die Folie ein, ohne aufgrund des fehlenden Alkali zu fixieren. Danach wird das Färbebad auf 0°C abgekühlt und Sodalösung zugegeben (2,5 g/ltr). Die Eiskühlung verhindert hierbei eine sofort einsetzende Fixierung. Nach 10 min werden die Folienstreifen nacheinander dem Färbebad entnommen und der oberflächlich haftende Farbstoff mit Zellstoff abgewischt. Die ersten beiden Folien werden danach sofort in 50 ml essigsauerm DMF/Wasser-Gemisch (1:1) extrahiert. Diese Extrakte liefern den Wert für die maximal auf der Folie befindliche Farbstoffmenge (100% Referenzwert). Die übrigen acht Folien werden möglichst blasenfrei auf einen Glasstab aufgewickelt und mit einer ungefärbten Folie umwickelt. Mit zwei Gummiringen wird das ganze System schließlich auf dem Glasstab fixiert. Um eine vorzeitige Reaktion des Farbstoffs mit der Folie zu verhindern, wird in einem eisgekühlten Becherglas gekühlt, bis alle Wickel fertig sind und mit der Fixierung begonnen werden kann. Jeder Folienwickel wird in einem PE-Fläschchen in 50 ml sodaalkalischer Lösung (2,5 g/ltr Soda, 30 g/ltr Kochsalz) bei definierter Temperatur fixiert. Nach bestimmten Zeiten wird je ein Folienwickel entnommen, aufgerollt und beide Folienstreifen in 50 ml essigsauerm DMF/Wasser-Gemisch (1:1) extrahiert. Der nicht fixierte Farbstoffanteil geht dabei in Lösung, die Extrakte werden UV/VIS-spektroskopisch vermessen. Durch Bezug auf die Referenzwerte kann so eine Fixierkurve erstellt werden. Bei Kenntnis der Ausgangskonzentration an intaktem Farbstoff kann mit Hilfe eines Least-Square-Fits die optimale Ausgleichskurve durch die Meßpunkte der Fixierung gelegt und die Geschwindigkeitskonstanten für Fixierung und Hydrolyse k_{fix} bzw. k_{hyd} sowie die Selektivität der Reaktion berechnet werden.

7. Bestimmung der Diffusionskoeffizienten der Farbstoffe in Cellulosefolie

Die Charakterisierung des Diffusionsverhaltens der Farbstoff erfolgt mit dem „Sekido-Test“. Als Folie dient Cellophan-Folie der Fa. Kalle, Typ 600P10, mit einer Dicke von 40 µm im trockenen und 84,4 µm im wassergequollenen Zustand.

Färbebedingungen:

Farbstoffgehalt:	1,5% vom Foliengewicht
Elektrolytgehalt:	50 g/ltr Na ₂ SO ₄
Temperatur:	60°C
Färbezeit:	variabel
Lösungsmittel:	Wasser

Die Folien (4*28 cm, dreimal 15 min in kochendem Wasser zur Entfernung von Glycerin-Weichmacher extrahiert und in wäßriger Lösung (50 g/ltr Na₂SO₄) über Nacht vorgequollen) werden blasenfrei auf einen Glasstab gerollt und an beiden Enden mit einem Draht fixiert. Gefärbt wird auf einer thermostatisierbaren Schüttelapparatur in 50 ml PE-Gefäßen, bei einem Gesamtflottenvolumen von 40 ml. Die Folien werden nach der Färbung kurz abgespült, abgewickelt und nach dem Trocknen spektral-photometrisch vermessen. Trägt man in einem Diagramm die relative Extinktion der Folienlagen gegen die Lagenzahl auf, so kann als Eindringtiefe diejenige Folienlage definiert werden, bei der die Anfangsextinktion auf einen Wert von $1/e$ (~0,37) abgesunken ist. Der relative Diffusionskoeffizient berechnet sich aus der Eindringtiefe x und der Diffusionszeit t nach der **Einstein-Smoluchowski-Gleichung** (II.2.3.4).

V. Literaturverzeichnis

- [1] Seeger, A.; Textilpraxis **43** (1988), 1320-1323
- [2] Von der Eltz, H.-U.; Textilveredlung **25** (1990), 171-174
- [3] Hähnke, M.; Textilveredlung **21** (1986), 285-289
- [4] Ungermann, E.; Textilpraxis Int. **42** (1987), 411-421
- [5] Fiegel, J.; Reddig, W.; Wolff, J.; Melliand Textilber. **76** (1995), 328-329
- [6] Luttringer, J.P.; Tzikas, A.; Textilveredlung **25** (1990), 311-317
- [7] Renfrew, A.; Rev.Prog.Color. **20** (1990), 1-9
- [8] Brunnschweiler, E.; Siegrist, G.; Textilveredlung **19** (1984), 305-309
- [9] Zollinger, H.; Color Chemistry, VCH Weinheim, 2. Auflage (1991), 167-169
- [10] Wolff, J.; Henk, H.; Textilveredlung **25** (1990), 213-218
- [11] Beckmann, W.; Grütze, J.; Hoffmann, F.; Lohnert, W.; Melliand Textilber. **66** (1985) 47-57
- [12] Fiebig, O.; Schulz, G.; Herlinger, H.; Textilpraxis Int. **40** (1989), 855-861
- [13] Abeta, S.; Imada, K.; Harada, N.; Yoshida, T.; Jpn. Text. News **388** (1987), 79-83
- [14] Mrotzek, U.; Deutscher Färbekalender **94** (1990), 101-112
- [15] Abeta, S.; Fujijoka, S.; Dyes Pigm. **3** (1982), 281-294
- [16] Schumacher, C.; Dissertation, Universität Stuttgart, 1992
- [17] Reidl, F.; Dissertation, Universität Stuttgart, 1996
- [18] Sommer, K.; Dissertation, Universität Stuttgart, 1992
- [19] Hartl, H.; Dissertation, Universität Stuttgart, 1990
- [20] Feile, G.; Dissertation, Universität Stuttgart, 1992
- [21] Brassat, C.; unveröffentlichte Dissertation, Universität Stuttgart
- [22] Braun, R.; Diplomarbeit, Universität Stuttgart, 1991
Braun, R.; Dissertation, Universität Stuttgart, 1993
- [23] Lewis, D.M.; Lei, X.P.; J.Soc.Dyers Colour. **107** (1991), 102-109
- [24] Parton, B.; Int.Con. on the Chem. and Appl. of React. Dyes, The University of Leeds (UK), 1989
- [25] Imada, K.; Harada, N.; J.Soc.Dyers Colour. **108** (1992), 210-214
- [26] Hildebrand, D.; Renziehausen, B.; Heilmann, O.; Melliand Textilber. **69** (1988), 895-904
- [27] Szadowski, J.; Niewiadomski, Z.; Dyes Pigm. **21** (1993), 123-133

- [28] Szadowski, J.; Niewiadomski, Z.; 17th IFVTCC Congress, Juni 1996, Wien, 321-322
- [29] Szadowski, J.; Niewiadomski, Z.; *Melliand Textilber.* **76** (1995), 1096-1099
- [30] Koch, W.; Frenkin, G.; *Int. J. Mass. Spectrom. Ion Proc.* **63** (1985), 59-65
- [31] Cross, C.; Bevan, E.; *Researches on Cellulose (1895-1900)*, 34-48
- [32] Brunnschweiler, E.; Siegrist, G.; *Textilveredlung* **19** (1984), 305-309
- [33] Günther, F.; US Patent 1367731, 29.12.1925
- [34] Von Klenck, J.; DRP 721231 (1937)
- [35] Heyna, J.; Schumacher, N.; DE-PS 965902, 12.02.1949
- [36] Patent I.G. Farben DE 541 924, Fortschritte der Teerfarbenfabr. Verw. Industriezweige **18**, 643
- [37] Schünderhütte, K.H.; in Venkatamaran (ed.) „The chemistry of Synthetic Dyes“, Vol. VI, Academic Press, New York, 1972, 211-325
- [38] Wolf, J.; Henk, H.; *Textilveredlung* **25** (1990), 213-218
- [39] Stephen, W.; Rattee, E.; *Chimia* **19** (1965), 261-270
- [40] Siegel, E.; in Venkatamaran VI.; *The Chemistry of Synthetic Dyes*, 1-210, Academic Press, New York 1972
- [41] Beech, W.F.; *Fibre Reactive Dyes*, Logos Press, London 1970
- [42] Luttringer, J.; Dussy, P.; *Melliand Textilber.* **62** (1981), 84-94
- [43] Lehr, F.; *Dyes Pigm.* **14** (1990), 239-263
- [44] Taylor, J.; Renfrew, A.; *J.Soc. Dyers Colour.* **107** (1991), 455-459
- [45] Craft, S.; Lewis, D.; *J.Soc. Dyers Colour.* **108** (1992), 195-199
- [46] Dongzhi, C.; Kunya, G.; *J.Soc.Dyers Colour.* **107** (1991), 455-459
- [47] Yagupolskii, L.; Moklyachuk, L.; *Dyes Pigm.* **27** (1995), 183-190
- [48] Kongliang, X.; Aiquin, H.; *J.Soc. Dyers Colour.* **114** (1998), 20-22
- [49] Halters, M.; *Melliand Textilber.* **61** (1980), 1016-1018
- [50] Von der Eltz, H.-U.; *Textilpraxis Intern.* **37** (1982), 1312-1320
- [51] Milicevic, B.; Eigenmann, B.; *Helv.Chim. Acta* **47** (1964), 1039
- [52] Chavan, R.B.; Venkata, R.; *J.Soc. Dyers Colour.* **99** (1983), 126
- [53] Kogunovskii, A.M.; Lupashku, F.G.; *Colloid. J. USSR Engl. Transl.* **41** (1979), 100
- [54] Duff, D.G.; Kirkwood, D.J.; *J.Soc. Dyers Colour.* **93** (1977), 303-306

- [55] Pfleiderer, R.; Diplomarbeit, Universität Stuttgart 1989
Feile, G.; Diplomarbeit, Universität Stuttgart 1990
Meister, W.; Diplomarbeit, Universität Stuttgart 1991
- [56] Weingarten, R.; *Melliand Textilber.* **48** (1967), 301-308
- [57] Baumgarten, U.; *Textilveredlung* **15** (1980), 413-425
- [58] Pugh, D.; Giles, C.H.; *Trans. Faraday Soc.* **67** (1971), 563-573
- [59] Akahori, K.; Tanimura, H.; 11. Int. Farbensymposium, Montreux 1991
- [60] Hamada, K.; Kubota, H.; *Ber. Bunsenges. Phys.Chem.* **89** (1985), 859-863
- [61] Skrabal, P.; Bangerter, F.; *Dyes Pigm.* **8** (1987), 371-374
- [62] Landré, J.-F.; Schaub, A.; *Textilveredlung* **21** (1986), 425-430
- [63] Haelters, M.; *Melliand Textilber.* **61** (1980), 1016-1026
- [64] Zollinger, H.; *Textil-Rundschau* **15** (1960), 75-78
- [65] Sumner, H.H.; Vickerstaff, T.; *Melliand Textilber.* **42** (1961), 1161-1166
- [66] Hildebrand, D.; Beckmann, W.; *Melliand Textilber.* **45** (1964), 1138-1145
- [67] Weingarten, R.; *Textilveredlung* **3** (1968), 151-159
- [68] Capponi, M.; Senn, R.C.; *Chimia* **19** (1965), 271-285
- [69] McGregor, R.; Peters, R.H.; *Trans. Faraday Soc.* **58** (1962)
- [70] Hori, T.; Mizano, M.; *Trans. Faraday Soc.* **58** (1962)
- [71] Williams, M.L.; Landel, R.F.; Ferry, J.D.; *J.Am.Chem.Soc.* **77** (1955),
3701-3707
- [72] Weisz, P.B.; *Trans. Faraday Soc.* **62** (1967), 1801-1807
- [73] Weisz, P.B.; Zollinger, H.; *Melliand Textilber.* **48** (1986), 70-75
- [74] Bredereck, K.; Bader, E.; Schmitt, U.; *Textilveredlung* **24** (1989), 142-150
- [75] Hori, T.; Zollinger, H.; *Text. Chem. Color.* **10** (1986), 19-25
- [76] Kimura, Y.; Ando, J.; *Macrom.Chem. Rapid Commun.* **5** (1984), 301-303
- [77] Sekido, M.; Matsui, K.; *Sen'i-Gakkaishi* **20** (1964), 778-783
- [78] Morita, Z.; Motomura, H.; *J. Appl. Polym. Sci.* **21** (1977), 487-499
- [79] Morita, Z.; Motomura, H.; *Dyes Pigm.* **17** (1991), 241-252
- [80] Rys, P.; Sperb, R.R.; *Textile Research J.* **59** (1989), 643-652
- [81] Zahn, H.; *Textilpraxis Int.* **42** (1987), 36-39
- [82] Nerell, T.P.; Zeronian, S.H. in „Cellulose Chemistry and its Applications“,
Ellis Horwood Ltd., Halsted Press, Chicester, 1985, 22
- [83] Ugbohue, S.C.O.; *Text. Prog.* **20** (1990), 1-43
- [84] Sarko, A.; Southwick, J.; *Macromolecules* **9** (1976), 857-863

- [85] Rowland, S.R.; Howley, P.S.; *Text. Res. J.* **58** (1988), 96-101
- [86] Stamm, O.A.; Habilitationsschrift, Zürich 1963
- [87] Stamm, O.A.; *Helv. Chim. Acta* **46** (1963), 2098-3018
- [88] Wegmann, J.; *Melliand Textilber.* **39** (1958), 1006-1012
- [89] Dawson, T.C.; Preston, C.; Fern, A.S.; *J.Soc. Dyers Colour.* **76** (1960), 210-217
- [90] Bohnert, E.; *Melliand Textilber.* **42** (1961), 1156-1160
- [91] Rath, H.; Pässler, M.; *Melliand Textilber.* **42** (1961), 787-795
- [92] Bredereck, K.; Schick, W.A.; Bader, E.; *Makromol. Chem.* **186** (1985), 1643-1655
- [93] Bredereck, K.; Blüher, B.; *Melliand Textilber.* **73** (1992), 652-662
- [94] Bredereck, K.; Saafan, A.; *Angew. Makromol. Chem.* **95** (1981), 13-33
- [95] Hori, T.; Mizuno, M.; *Colloid. Polym. Sci.* **258** (1980), 1070-1076
- [96] Luttringer, J.P.; Dussy, P.; *Melliand Textilber.* **62** (1981), 84-94
- [97] Zollinger, H.; *Am. Dyest. Rep.* **49** (1960), 142-149
- [98] Sumner, A.; *J. Soc. Dyers Colour.* **76** (1960), 672-678
- [99] Bohnert, E.; Weingarten, R.; *Melliand Textilber.* **40** (1959), 1036-1042
- [100] Preston, C.; Fern, A.S.; *Chimia* **15** (1961), 177-186
- [101] Beckmann, W.; Hildebrand, D.; *Melliand Textilber.* **43** (1962), 1304-1310
- [102] Dolby, P.J.; *Text. Chem. Color* **9**, (1977), 32-36
- [103] Sumner, H.H.; Vickerstaff, T.; *Melliand Textilber.* **42** (1961), 1161-1166
- [104] Danckwerts, P.V.; *Trans. Faraday Soc.* **46** (1950), 300-304
- [105] Gerber, H.; *Textilveredlung* **8** (1973), 224-229
- [106] Wolf, J.; Henk, H.; *Textilveredlung* **25** (1990), 213-218
- [107] Ruf, U.; Egger, W.B.; *Textilveredlung* **13** (1978), 304-308
- [108] Glover, B.; Hughes, J.H.; *J. Soc. Dyers Colour.* **87** (1971), 371-379
- [109] Matsui, M.; Meyer, U.; Zollinger, H.; *J. Soc. Dyers Colour.* **104** (1988), 425-431
- [110] Dietz, E.; Fuchs, O.; *Farbe und Lack* **79** (1973), 1058
- [111] Paulus, E.; Hunger, K.; *Farbe und Lack* **86** (1980), 116-120
- [112] Szadowski, J.; Niewiadomski, Z.; *Dyes and Pigm.* **19** (1992), 41-49
- [113] Herbst, W.; Hunger, K.; „Industrielle Organische Pigmente“, VCH-Verlag, 2. Auflage, 1995, 324-354
- [114] Herbst, W.; Hunger, W.; „Industrielle Organische Pigmente“, VCH-Verlag, 2. Auflage, 1995, 290-324

- [115] Paulus, E.; Hunger, K.; *Farbe und Lack* **88** (1982), 453-458
- [116] Paulus, Z. f. Kristallogr. **160** (1982), 235-243
- [117] Szadowski, J.; *Dyes and Pig.* **14** (1990), 217-224
- [118] Schurz, J.; *Lenzinger Berichte* **49** (1980), 15-24
- [119] Kolpak, F.J.; Blackwell, J.; *Macromolecules* **9** (1976), 273-278
- [120] Szadowski, J.; Niewiadomski, Z.; *Dyes and Pigm.* **33** (1997), 97-105
- [121] Bartl, H.; Dissertation, Universität Stuttgart, 1997
- [122] Gardner, K.H.; Blackwell, J.; *Biopolymers* **13** (1974), 1975-2001
- [123] Roberts, R.; Khalaf, A.; (Ed.) *Friedel-Crafts, Alkylation Chemistry*, Dekker Verlag, New York 1984
- [124] Minhas, P.S.; Robertson, A.A.; *Text. Res. J.* **37** (1967), 400-408
- [125] Taylor, J.; „*Elektrophilic Aromatic Substitution*“ John Wiley and Sons, NY, 1990
- [126] Sharman, S.; *J. Am. Chem. Soc.* **84** (1962), 2945-2951
- [127] Roberts, R.M.; Shienghong, D.; *J. Am. Chem. Soc.* **86** (1964), 2851-2857
- [128] Olah, G.A.; Kobayashi, S.; Tashiro, M.; *J. Am. Chem. Soc.* **94** (1972), 7448-7461
- [129] Desos, P.; Schlewer, G.; Wermuth, C.; *Heterocycles* **28** (1989), 1085-1099
- [130] Moureu, J.; *Bull. Soc. Chim. Fr.* **3** (1893), 421-426
- [131] Conoira, L.; Rodriguez, J.G.; *J.Heterocycl. Chem.* **22** (1985), 1511-1518
- [132] Conoira, L.; Rodriguez, J.G.; *J. Chem. Res. Miniprint*, **2** (1988), 646-666
- [133] Jones, K.; Wilkinson, J.; Ewin, R.; *Tetrahedron Lett.* **35** (1994), 7673-7676
- [134] Leclerc, G.; Marciniak, G.; *J. Med. Chem.* **29** (1986), 2433-2438
- [135] Stolle, H.; *J. Prakt. Chem.* **128** (1930), 1-11
- [136] Kistenewatt, J.; *Zh. Obshch. Khim.* **26** (1956), 1169-1171
- [137] Chovin, S.; *Bull. Soc. Chim. Fr.* **5** (1944), 82-90
- [138] Abramovitch, K.; Hey, D.H.; *J. Chem. Soc.* (1954), 1697-1703
- [139] Jackson, A.; Johnston, J.; *J. Chem. Res. Miniprint* **9** (1988), 2017-2063
- [140] Patent: Hoechst Farbwerke; DE 415 096, *Fortschritte der Teerfarbenfabriken Verw. Industriezweige DE*, **15**, 339-343
- [141] Mayer, F.; van Züethpen, L.; Philipps, H.; *Chem. Ber.* **60** (1927), 858-864
- [142] Okawara, T.; Matsuda T.; *Chem. Pharm. Bull.* **30** (1982), 1125-1233
- [143] Sato, S.; Tomita, K.; *Heterocycles* **22** (1984), 1045-1048
- [144] Patent, Eastman Kodak Co., US 2 719 177, 1953
- [145] Lutz, T.; Chong, Y.; *Synthetic Commun.* **8** (1978), 327-333

- [146] Houben-Weyl, Band 14, 8. Auflage, S.35-88
- [147] Ito, Y.; Sawamura, M.; *Tetrah.* **44** (1988), 5253-5262
- [148] Hammett, L.P.; *J. Am. Chem. Soc.* **59** (1937), 96-103
- [149] von Rys, P.; Skrabal, P.; Zollinger, H.; *Angew. Chem.* **84** (1972), 921-930
- [150] Friedel, C.; Crafts, J.; *C.R. Acad. Sci* **84** (1877), 1392
- [151] Taylor, R.; *Elektrophilic Aromatic Substitution* **25**, 222 John Wiley & Sons, Chichester (1990)
- [152] Olah, G.A.; (Ed.) *Friedel-Crafts and Related Reactions*, Vol. I-IV, Wiley Interscience, New York, London 1964
- [153] Olah, G.A.; *Friedel-Crafts Chemistry*, Wiley, New York 1973
- [154] Stock, L.M.; Brown, H.C.; *Adv. Phys. Org. Chem.* **1** (1963), 35-44
- [155] Olah, G.A.; *Acc. Chem. Res.* **4** (1971), 240-248
- [156] Effenberger, F.; *Angew. Chem.* **92** (1980), 147-168
- [157] Agranat, I.; Bentor, Y.; Shih, Y.; *J. Am. Chem. Soc.* **99** (1977), 7068-7070
- [158] Roberts, R.M.; Khawaga, A.M.; Sweeney M.K.; El-Zohry, M.F.; *J. Org. Chem.* **52** (1987), 1591-1599
- [159] Al-Ka'bi, H.; Farooqi, J.; *J. Chem. Res.* (1989), 80-91
- [160] Chevrier, B.; Weiss, R.; *Angew. Chem.* **86** (1974), 12-21
- [161] Bigi, F.; Casnati, G.; Sartori, G.; Predieri, G.; *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* (1991), 1319-1321
- [162] Olah, G.A.; Germain, A.; White, A. in *Carbenium Ions*, Bd. 5, 2049 Wiley-Interscience, New York 1976
- [163] Fairbrother, F.; *J. Chem. Soc. 2* (1937), 503-506
- [164] Oulevey, G.; Susz, B.; *Helv. Chim. Acta* **47** (1964), 1828-1832
- [165] Corriu, R.; Dore, M.; *Tetrah.* **27** (1971), 5601-5618
- [166] Corriu, R.; Dore, M.; *Tetrah.* **27** (1971), 5819-5831
- [167] Staudinger, H.; *Chem. Ber.* **50** (1917), 1016-1024
- [168] Lawton, G.; *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* (1987), 877-884
- [169] Ukrainets, J.; *Tetrah.* **50** (1994), 10331-10338
- [170] Ruegheimer, L.; Hoffmann, R.; *Chem. Ber.* **236** (1884), 739-741
- [171] Balbi, A.; *Farmaco Ed. Sci.* **34** (1979), 595-611
- [172] Bhatt, K.N.; *J. Indian Chem. Soc.* **65** (1988), 799-800
- [173] Haller, J.; *Patent I.G. Farben DE 463 140*
- [174] Yamagishi, M.; Yamada, Y.; *J. Med. Chem.* **35** (1992), 2085-2094

- [175] Höger, A.; Patent BASF DE 105102
- [176] Mussone, L.; Ruposito C.; J.Chem. Soc. Perkin Trans. 1, **22** (1922), 3125-3128
- [177] Greene, W.; Wuts, P.; „Protective Groups in Organic Synthesis“; Second Edition, John Wiley & Sons. Inc., New York 1991
- [178] Zollinger, H.; Szele, J.; Topics Curr. Chem. **112** (1983), 1-66
- [179] Zollinger, H.; Chemie der Azofarbstoffe, Birkhäuser, Basel (1958)
- [180] Allan, Z.Y.; Podstata, J.; Coll. Czech. Chem. Commun. **26** (1961), 1862-1875
- [181] Venkataraman, J.; The Chemistry of Synthetic Dyes, Academic Press, New York (1952)
- [182] Panchartek, J.; Sterba, V.; Coll. Czech. Chem. Commun. **34** (1969), 2791-2981
- [183] Zollinger, H.; Helv. Chim. Acta **38** (1955), 1597-1631
- [184] Snykers, F.; Zollinger, H.; Helv. Chim. Acta **53** (1960), 1294-1311
- [185] Stamm, O.A.; Zollinger, H.; Helv. Chim. Acta **40** (1957), 1955-1978
- [186] Demian, B.A.; Exner, O.; Sallo, A.; Coll. Czech. Chem. Commun, **48** (1983), 748-754
- [187] Bredereck, K.; Gülec, B.; Helfrich, B.; Dyes Pigm. **8** (1987), 265-279
- [188] Bredereck, K.; Gülec, B.; Helfrich, B.; Karaca, S.; Dyes Pigm. **9** (1988), 153-163
- [189] Sekido, M.; Matsui, K.; Sen'i-Gakkaishi **20** (1964), 778-783
- [190] Baumgarten, U.; Wegerle, D.; Melliand Textilber. **67** (1986), 567-572
- [191] Kramer, H.; Chimia **40** (1986), 160-169
- [192] Koizumi, M.; Usui, Y.; Mol. Photochem. **4** (1972), 57-92
- [193] Siribiladse, K.J.; Vig, A.; Dyes Pigm. **14** (1990), 23-24
- [194] Van Beek, H.; Heertjes, P.M.; J. Soc. Dyers Colour. **79** (1963), 661-670
- [195] Ball, P.; Nicholls, C.H.; Dyes Pigm. **5** (1984), 437-446
- [196] Griffiths, J.; Hawkins, C.; J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2 (1977), 747-752
- [197] Okada, Y.; Morita, Z.; Dyes Pigm. **17** (1991), 253-267
- [198] Okada, Y.; Hirose, M.; Dyes Pigm. **14** (1990), 113-127
- [199] Kuramoto, N.; Kitao, T.; J. Soc. Dyers Colour. **98** (1982), 334-340
- [200] Becker, H.G.O.; Franze, J.; J. Prakt. Chemie **323** (1981), 957-964
- [201] Kienle, R.H.; Stearns, E.I.; J. Phys. Chem. **50** (1946), 363-373
- [202] Cumming, J.W.; Gilles, C.H.; J. Soc. Dyers Colour. **72** (1956), 373-381
- [203] Ahmed, M.; Mallet, V.; J. Soc. Dyers Colour. **84** (1968), 313-314

- [204] Ingamells, W.; J. Soc. Dyers Colour. **73** (1957), 127-160
- [205] Shah, C.D.; Srinivasan, R.; J. Appl. Chem. Biotechnol. **27** (1977), 429-486
- [206] Kissa, E.; Text. Res. J. **41** (1971), 715-719
- [207] Sramek, J.; Textil, Prague, **27** (1972), 328-332
- [208] Datyner, A.; Nicholls, C.H.; J. Soc. Dyers Colour. **93** (1977), 213-216
- [209] Achwal, W.B., Habbu, V.G.; Man-Made Textiles in India **29** (1986), 286-291
- [210] Deutsche Industrie Norm (DIN) 54004, Ausgabedatum 10.04.1964
- [211] Pivsa-Art, S.; Okuro, K.; Miura, M.; J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1 (1994), 1703-1710
- [212] Olah, G.A.; Germain, A.; J. Am. Chem. Soc. **97** (1975), 2928-2929
- [213] Jensen, F.R.; Marino, G.; J. Am. Chem. Soc. **81** (1959), 3303-3307
- [214] Hoonart, G.; Sloomakers, P.; Bull. Soc. Chem. Belg. **78** (1969) 245-251
- [215] Cremashi, P.; Simonetta, M.; Theor. Chem. Acta **43** (1977), 351-355
- [216] Hartz, N.; Rasul, G.; Olah, G.A.; J. Am. Chem. Soc. **115** (1993), 1277-1285

Lebenslauf

Persönliche Daten

Name	Axel Ritter
Geburtsdatum	26.09.1967
Geburtsort	Waiblingen

Schulbildung

1974-1978	Grundschule Kleinheppach
1978-1987	Salier-Gymnasium Waiblingen
Mai 1987	Allgemeine Hochschulreife

Studium

Oktober 1988	Beginn des Studiums der Diplom-Chemie an der Universität Stuttgart
Juni 1995	Abschluß der Diplomhauptprüfung
Juli 1995	Beginn der Diplomarbeit an der Universität Stuttgart Institut für Organische Chemie unter der Leitung von Priv.Doiz. Dr. T. Ziegler
Mai 1996	Beginn der Dissertation an der Universität Stuttgart Institut für Textil- und Faserchemie unter der Leitung von Prof. Dr. K. Bredereck