

Zeitschrift für angewandte Chemie

I. Band, S. 133—140

Aufsatzteil

15. Mai 1917

Zur Theorie der Farblacke.

1. Mitteilung.

Von Dr. OSKAR BAUDISCH aus Hamburg.

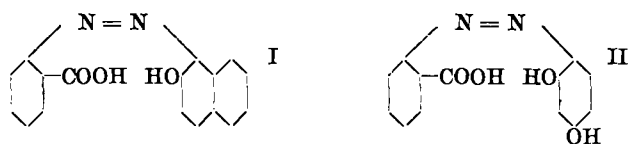
(Eingeg. 27./2. 1917.)

Bekanntlich gibt es in der Reihe der natürlichen und künstlichen Farbstoffe eine große Anzahl von Vertretern, welche mit Metall-oxyden salzartige Verbindungen geben. Man nennt solche Farbstoffe ganz allgemein Beizenfarbstoffe bzw. Lackfarbstoffe oder Pigmentfarbstoffe. In dem Buch von Rupert Staebli: „Die neueren Farbstoffe der Pigmentfarbenindustrie¹⁾ finden wir eine sorgfältige Zusammenstellung der wichtigsten Lackfarben, unter denen ja ganz besonders die Azofarbstoffe eine hervorragende Rolle einnehmen. Über ihre Theorie ist bisher nur sehr wenig bekannt geworden, obwohl gerade die Azolackfarbstoffe in der Pigmentfarbenindustrie einen ganz ersten Platz einnehmen.

Die Theorie der Farblacke im allgemeinen ist im letzten Jahrzehnt von verschiedenen Seiten bearbeitet worden. Von Tschugaeff²⁾ und ganz besonders von A. Werner³⁾ wurde darauf hingewiesen, daß die Beizenfarbstoffe oder wenigstens die große Mehrzahl derselben zu der wichtigen Gruppe der inneren Metallkomplexsalze zu zählen sind, was A. Werner durch folgende Beizenregel erläutert: „Beizenziehende Farbstoffe sind konstitutionell dadurch charakterisiert, daß sich eine salzbildende und eine zur Erzeugung einer koordinativen Bindung mit dem Metallatom befähigte Gruppe in solcher Stellung befinden, daß ein inneres Metallkomplexsalz entstehen kann.“

P. Pfeiffer⁴⁾ hat dann in der Reihe der Oxyketone und der wichtigen beizenziehenden Farbstoffe der Anthrachinone durch seine schönen experimentellen Arbeiten den exakten Beweis erbracht, daß diese Farblacke in der Tat typische innere Metallkomplexsalze sind.

Recht auffallend ist die Erscheinung, daß unter den neueren Arbeiten über Farblacke die Azofarbstoffe nirgends eine Erwähnung finden. Noeltling hat schon vor langer Zeit darauf aufmerksam gemacht, daß z. B. Anthranilsäureazo- β -naphthol (I) und Anthranilsäure-azo-resorcin (II)



ein ausgesprochenes Beizvermögen besitzen. Da diese beiden Farbstoffe in die alte C. Liebermann und St. v. Kostaneckische⁵⁾ Beizenregel, welche sich auf die Konstitution der beizenziehenden Oxyanthrachinone bezieht, nicht hineinpaßten, so gab C. Liebermann⁶⁾ folgende Erklärung: „Noeltlings Erfahrung über das Beizvermögen des Anthranilsäureazoresorcins und des Anthranilsäureazo- β -naphthols lassen sich wohl dahin erklären, daß es sich bei ersterer Verbindung gar nicht um die 1,3-Hydroxylstellung des Resorcins handelt, sondern nur um das eine der OH, und daß in beiden Verbindungstypen die Carboxylgruppe des Anthranilsäurerestes und eines der Hydroxyle die fragliche salzbildende Funktion ausüben. Kommt hierbei mit dem Metall auch kein 5 oder 6 gliedriger Ring zustande, so dürfte sich doch vielleicht, der oben angedeuteten Konfiguration nach, ein Ring mit relativ nicht allzu großer Spannung ergeben, der noch eine gewisse Beizfärberei gestattet.“

Es soll im folgenden gezeigt werden, daß die C. Liebermannsche Annahme nicht mehr aufrecht zu erhalten ist.

¹⁾ Berlin, Julius Springer, 1910.

²⁾ J. prakt. Chem. [2] 75, 88 [1907].

³⁾ Ber. 41, 1062 [1908].

⁴⁾ Ber. 44, 2653 [1911]; Liebigs Ann. 398, 137 [1913].

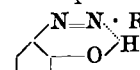
⁵⁾ Liebigs Ann. 240, 245 [1887].

⁶⁾ Ber. 35, 1492.

Eine neuere Beizenregel von R. Möhlau und F. Steimmig⁷⁾ über hydroxylhaltige beizenziehende Farbstoffe sagt folgendes aus: „Wenn in einer hydroxylierten, aromatischen Verbindung eine Hydroxylgruppe in benachbarter (ortho- oder peri-Stellung) zum Chromophor sich befinden, so ist die Verbindung ein Beizenfarbstoff.“

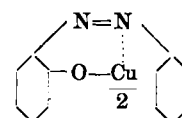
Zu der Gruppe der hydroxylhaltigen, aromatischen Beizenfarbstoffe gehören die o-Oxyazofarbstoffe in erster Linie. Die Theorie dieser Farbstoffgruppe soll in dieser Abhandlung ganz besondere Beachtung finden. Zunächst wollen wir sehen, wie sich diese industriell so bedeutungsvollen Lackfarbstoffe in die A. Wernersche Beizenregel einfügen. Es geht aus meinen Arbeiten über die Oxy-azoxyverbindungen und Nitrosoarylhydroxylamine⁸⁾ hervor, daß

die Gruppe $\begin{array}{c} \text{N} = \text{N} \cdot \text{R} \\ | \\ \text{OH} \end{array}$ zu innerer Komplexbildung befähigt ist und zwar in folgendem Sinne:



Der zur inneren Komplexbildung nötige Ringschluß erfolgt zwischen dem Wasserstoffatom der o-Hydroxylgruppe und dem einen tertiären Stickstoffatom.

So zeigen z. B. die schon von Bamberger⁹⁾ beschriebenen Kupfersalze der o-Monoxo- und Dioxyazobenzole die typischen Eigenschaften innerer Komplexsalze. Die Konstitutionsformel des kaffeebraunen o-Oxyazobenzolkupfers ist auf Grund der erwähnten Arbeiten in folgendem Sinne zu schreiben:



wobei das Kupfer koordinativ an das zweite tertiäre Stickstoffatom gebunden ist.

In früheren Arbeiten über Nitrosoarylhydroxylamine¹⁰⁾ habe ich experimentell bewiesen, daß die innerkomplexe Nitrosoarylhydroxylamingruppe durch Kernsubstitution in verschiedener Weise beeinflusst werden kann. Franz Klaus¹¹⁾ und ich haben vor kurzem in einer „Notiz zur Kenntnis der Beizenfarbstoffe“ darauf hingewiesen, daß die Wernersche Beizenregel sehr erweitert wird, wenn wir die eben angeführten Verhältnisse auf die Gruppe der o-Oxyazofarbstoffe übertragen. Es ist eine bekannte Tatsache, daß bestimmte Substituenten in den o-Oxyazofarbstoffen durch ihre chemische Beschaffenheit und ihre Stellung im Benzol- oder Naphthalinkern die technische Bedeutung der Pigmentfarbstoffe bedingen. Wir werden nun sehen, wie weit sich aus den bisher bekannten Tatsachen die neue Anschauung über die Beeinflussung innerkomplexer Gruppen und innerkomplexer Metallsalze auch in das reiche Gebiet der Lackfarbstoffe und besonders der Azo-Lackfarbstoffe einreihen läßt.

Zu diesem Zwecke sollen die bei den Nitrosoarylhydroxylaminen gemachten Erfahrungen zuvor kurz erwähnt werden.

In meiner ersten Mitteilung über Nitrosoarylhydroxylamine habe ich darauf hingewiesen, daß solche Seitenketten, welche noch Nebenvalenzen betätigen können, ganz besonders intensiv auf die innerkomplexsalzbildende $-\text{N} = \text{N} -$ Gruppe einwirken und ihren



chemischen Charakter verschiedentlich beeinflussen können. Daß die eben erwähnte Nebenvalenzbetätigung der Seitenreste eine hervorragende Rolle zu spielen scheint, möchte ich hier durch folgendes

⁷⁾ Farben- u. Textilchemie 3, 358 [1904].

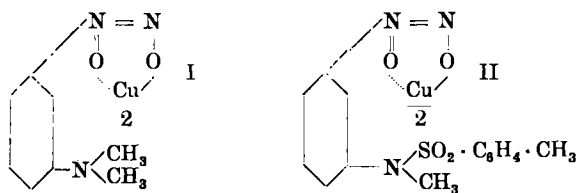
⁸⁾ Zur Kenntnis der Oxy-azoxyverbindungen und der Nitrosoarylhydroxylamine: Ber. 50, 330 [1917].

⁹⁾ Ber. 33, 1939 [1900].

¹⁰⁾ Über den Einfluß von Kernsubstitution auf innerkomplexsalzbildende Gruppen: Ber. 49, 172 [1916] und die folgenden acht Mitteilungen über Nitrosoarylhydroxylamine.

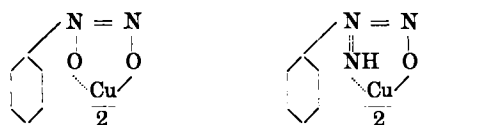
¹¹⁾ Ber. 50, 330 [1917].

Beispiel direkt coloristisch zeigen. Das m-Dimethylaminonitrosophenylhydroxylaminkupfer I und das Kupfersalz des p-Toluolsulfuryl-N-methyl-m-aminonitrosophenylhydroxylamins II



unterscheiden sich nur dadurch, daß in Formel II die eine Methylgruppe durch die $-\text{SO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3$ -Gruppe ersetzt ist. Während das Kupfersalz I zeisiggrün gefärbt ist, ist II graublau.

Bekanntlich wird die Farbe eines inneren Komplexsalzes durch die vom Metallatom ausgehende Nebenvalenz außerordentlich stark beeinflusst, und zwar ist der organische Rest, an welchem die koordinative Bindung tangiert, gewöhnlich maßgebend für die Farbe des Metallsalzes; so ist z. B.:



Nitrosophenylhydroxylaminkupfer graublau, gefärbt.

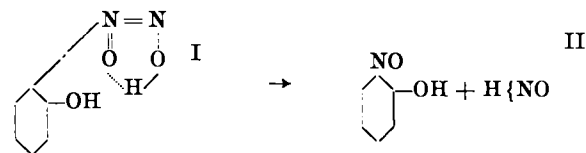
Nitrosophenylhydrazinkupfer tiefrotbraun

Diese Verhältnisse lassen sich vorteilhaft auf die oben angegebenen Kupfersalze I und II übertragen. Im m-Dimethylaminonitrosophenylhydroxylaminkupfer ist das Stickstoffatom noch imstande, Nebenvalenzen auszusenden, was ja mit der bekannten Additionsfähigkeit der $-\text{N}(\text{CH}_3)_2$ -Gruppe in bestem Einklang steht. Durch die koordinative Beeinflussung des Metallatoms wird aber auch die Farbe des Salzes verändert. Denn das gewöhnliche Nitrosophenylhydroxylaminkupfer ist graublau gefärbt ebenso wie das Kupfersalz II, in welchem der Seitenrest $-\text{N}(\text{CH}_3)_2$ nicht mehr die Eigentümlichkeiten des Stickstoffatoms zur Geltung kommen läßt.

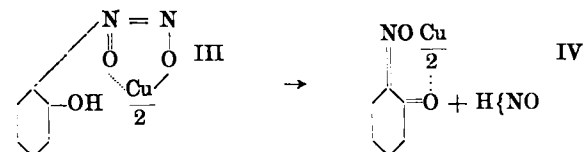
Hier ist höchstwahrscheinlich die $-\text{SO}_2$ -Gruppe mit den doppelt gebundenen Sauerstoffatomen der maßgebende Faktor, denn $-\text{O} \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3$ und die $-\text{C}(\text{O})\text{H}$ -Gruppe verhalten sich ganz analog.

Bei der Beeinflussung einer innerkomplexbildenden Gruppe spielt aber nicht nur die chemische Beschaffenheit der Seitengruppen allein eine hervorragende Rolle, sondern es kommt auch noch ihre Stellung im Benzol- oder Naphthalinkern in Frage.

Diese Verhältnisse wurden an den isomeren Oxynitrosophenylhydroxylaminen näher studiert, und es zeigte sich, daß der Einfluß der $-\text{OH}$ -Gruppe von der ortho- über die meta- zur para-Stellung abnimmt. Während die ortho-Oxyverbindung ganz außergewöhnliche Eigenschaften zeigt, so daß z. B. das o-Oxynitrosophenylhydroxylamin I unter Abspaltung von Stickstoffsäure $\text{H}\{\text{NO}$ in o-Nitrosophenol II übergeht:



oder das Kupfersalz von I in das o-Chinonoximkupfer IV:

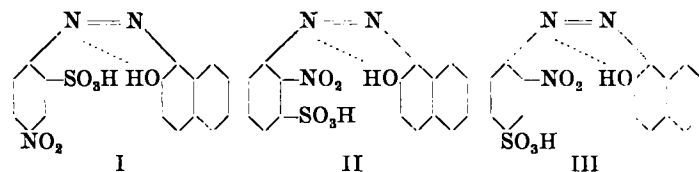


treten diese Reaktionen bei den isomeren m- und p-Verbindungen nicht auf.

¹²⁾ Die Nebenvalenzen der Seitenreste sind durch die Punktierung nur ganz schematisch angedeutet worden.

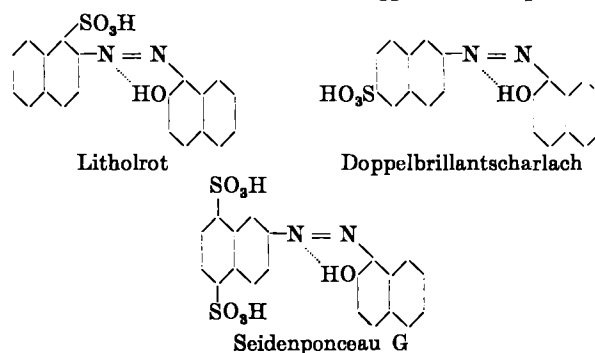
In der ersten Mitteilung über Nitrosoarylhydroxylamine habe ich auch erwähnt, daß die Nitrogruppe $-\text{NO}_2$ im Vergleich zu der Toluolsulfogruppe $-\text{SO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3$ oder Aldehydgruppe $-\text{C}(\text{O})\text{H}$ einen ganz bedeutend geringeren Einfluß ausübt. Ein hierzu passendes Analogon finden wir bei den o-Oxyazofarbstoffen¹³⁾.

So ist z. B. Lackrot P I einer der vorzüglichsten Lackfarbstoffe, während die isomere Verbindung, das Echorange O, III sehr wenig wertvolle Eigenschaften besitzt; das dritte Isomere II dagegen ist fast gleichwertig dem Lackrot P.



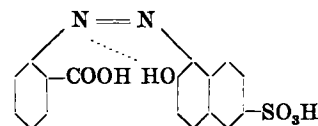
Die Sulfogruppe $-\text{SO}_3\text{H}$ ist hintereinander in ortho-, meta- und para-Stellung zur innerkomplexbildenden Oxyazogruppe in den drei Farbstoffen, deren technische Bedeutung mit dieser Tatsache zusammenfällt. Die Beeinflussung des $-\text{SO}_3\text{H}$ -Seitenrestes ist eben in ortho-Stellung am stärksten, und damit steigen die wertvollen Eigenschaften der innerkomplexen Gruppe bezüglich der Affinität zu den verschiedenen Metallen und in manchen Fällen höchstwahrscheinlich auch zur Faser. Über den Zusammenhang der Konstitution mit der Lichtechtheit der Farbstoffe kann vor der Hand nichts ausgesagt werden.

Über die Bedeutung der Stellung der Sulfogruppe sind folgende drei Farbstoffe noch besonders ausschlaggebende Beispiele:



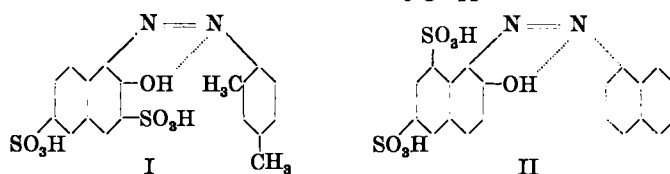
Das Litholrot ist eines der wertvollsten Lackfarbstoffe, während die beiden anderen als Lackfarbstoffe überhaupt keine Rolle spielen. Im Litholrot befindet sich wieder die Sulfogruppe in ortho-Stellung zur innerkomplexbildenden Gruppe.

Ein Lackfarbstoff von ganz besonderer Qualität ist das Pigment-scharlach 3 B:



Hier sitzt eine Carboxylgruppe $-\text{COOH}$ in ortho-Stellung zur Oxyazogruppe, welche im gleichen Sinne wie eine Aldehydgruppe ihren besonderen Einfluß durch freie Nebenvalenzen ausübt. In den bisher erwähnten Beispielen ist immer der maßgebende Seitenrest in der Aminkomponente enthalten. Es wird aus den erwähnten und den folgenden Beispielen der Eindruck erweckt, als ob diejenigen Seitenreste, welche sich in dem Kern befinden, welcher das mit dem Wasserstoff bzw. Metallatom koordinativ verbundene Stickstoffatom enthält, besonders intensive Wirkung auf dasselbe und damit auch auf die ganze innerkomplexe Gruppe ausüben.

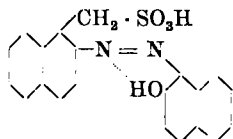
So sind z. B. Ponceau I und Krystallponceau II keine besonders wertvollen Lackfarbstoffe. Die Methylgruppe in ortho-Stellung



¹³⁾ Die Farbstoffmitteilungen sind dem erwähnten Buch von R. Staebble entnommen.

am koordinativ gebundenen Stickstoffatom (I), dürfte — per analogiam — im Gegenteil antireaktiv wirken, während die Sulfogruppen im Phenol- bzw. Naphtholrest in ihrer Beeinflussung auf die innerkomplexe Oxyazogruppe anders zu bewerten sind als bei den früher angegebenen Beispielen, wo diese Seitenreste in der Aminkomponente saßen.

In der Gruppe der o-Oxyazofarbstoffe ist von besonderer Bedeutung die Tatsache, daß die Sulfogruppe nicht direkt am Benzolkernkohlenstoffatome gebunden sein muß. So gibt es z. B. einen wertvollen Pigmentfarbstoff von der Formel:

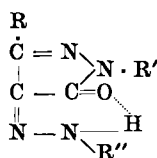


welcher sich besonders durch die Unlöslichkeit der Farblacke in Wasser auszeichnet.

Es könnten noch viele Beispiele aus der reichen Patentliteratur angegeben werden, welche zeigen, daß die Sulfogruppe in ortho-Stellung in der Aminverbindung besonders wertvolle Lackfarbstoffe liefern. Das D. R. P. 151 205 (1903) [A] schützt z. B. die Kupplung der 2,3-Oxynaphthoesäure mit p-substituierten Anilin-o-sulfosäuren vom Typ $\text{NH}_2 \cdot \text{SO}_3\text{H} \cdot x = 1.2.4$, also wieder mit der Sulfogruppe in o-Stellung zur Aminogruppe.

Betrachten wir nun weiter die Azofarbstoffe mit Pyrazolonderivaten als zweite Komponente, so ergibt sich eine weitere Bestätigung der hier angeführten Verhältnisse.

Die Pyrazolonfarbstoffe werden im Sinne der Wernerschen Koordinationslehre folgendermaßen zu schreiben sein:

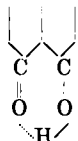


Auch hier spielt die Kernsubstitution eine ebenso wichtige Rolle wie bei den o-Oxyazofarbstoffen. Wir wollen diesbezüglich die Worte von R. Staebble hören: „Die neueren Pyrazolonazofarbstoffe betreffenden Patente lassen sich in zwei Hauptgruppen scheiden. Die erste ist dadurch charakterisiert, daß das mit einem der oben genannten Pyrazolonderivate kombinierte Amin (meist eine Aminosulfosäure) entweder die Sulfogruppe in ortho-Stellung zur Azogruppe trägt oder aber statt der Sulfogruppe andere negative Substituenten (Cl, NO_2); die Sulfogruppe steht dann meist in meta-Stellung zur Azogruppe.

Bei der zweiten Hauptgruppe ist auch der am Pyrazolonkern hängende Phenylrest weiter substituiert, vorwiegend negativ oder durch Alkyl.“

Schließlich sollen auch noch die Farblacke der Anthrachinonreihe in die hier gegebenen Betrachtungen der kernsubstituierten inneren Komplexsalze eingezogen werden. P. Pfeiffer hat in seinen Arbeiten: „Zur Theorie der Farblacke II“¹⁴⁾ bei den Farbstoffen der Anthrachinone die Vermutung ausgesprochen, daß die gemischten Lacke hydroxylhaltiger Farbstoffe, die von Möhlau¹⁵⁾ in wichtigen Arbeiten beschrieben wurden, durch die meta-Hydroxyle bedingt sind. Er bleibt dabei — wie Pfeiffer schreibt — die Frage offen, warum gerade diejenigen Farbstoffe der Anthrachinonreihe besonders wertvoll sind, welche m-Hydroxyle und o-Hydroxyle in Nachbarstellung zueinander enthalten.

Auf Grund der experimentellen Ergebnisse über den Einfluß von Hydroxylgruppen auf die innerkomplexbildende Nitrosohydroxylamingruppe ist es nicht ausgeschlossen, daß auch bei den Farbstoffen der Anthrachinonreihe das salzbildende metaständige Hydroxyl mit der innerkomplexbildenden Gruppe noch einen



besonderen, die komplexbildende Kraft verstärkenden Einfluß ausübt. Damit würde man einer Erklärung näherkommen, warum gerade die Nachbarstellung der beiden Hydroxylgruppen so bedeutungsvoll für die Lackbildung ist. Nachdem aber mit der

innerkomplexbildenden Nitrosoarylhydroxylamingruppe und den dazu gehörigen Seitenresten auch das Molekülbindungsvermögen der Metallsalze im Einklang steht, wird auch die noch ungelöste Frage der gemischten Lacke¹⁶⁾ und die Addition von Fettsäuren bei Beizenfarbstoffen dem Verständnis näher gebracht und der experimentellen Prüfung auf einem neuen Wege zugänglich.

Es soll dabei jedoch nicht außer acht gelassen werden, daß bei der direkten Beizenfärbung auf der Faser in manchen Fällen noch die lockere chemische Bindung des Farbstoffes an die tierische oder pflanzliche Faser besondere Beachtung erfahren muß. Darüber geben uns ja — wenigstens was die tierische Faser anbetrifft — einige histologische Färbungen willkommenen Aufschluß. So können wir z. B. mit einem und demselben Farbstoff und verschiedenen Beizen differenzierte Färbungen in einer und derselben Zelle hervorgerufen, was auf eine selektive Auswahl des Beizenfarbstoffes oder der angewandten Beizen hinweist.

Tritt also zu einer Beizenfärbung noch der chemische Einfluß des Fasermaterials hinzu, so wird sich eine Erklärung des Färbvorganges erst dann exakt geben lassen, wenn wir über den chemischen Aufbau des Fasermaterials besser orientiert sein werden.

Es ist zu erhoffen, daß die hier gegebenen theoretischen Anschauungen befruchtend auf die Darstellung neuer, technisch wertvoller Pigmentfarbstoffe wirken werden. [A. 23.]

Über die Elastikumreaktion der Wolle.

Von Dr. K. NAUMANN, Höchst a. Main.

(Mittellung aus der Versuchsfärberei der Farbwerke vorm. Meister Lucius und Brüning, Höchst a. M.)

Der Hinweis von Dr. P. Kraus in Nr. 25 dieser Zeitschrift¹⁾ auf die noch unaufgeklärte Unsicherheit der Elastikumreaktion veranlaßt mich, die Resultate von Untersuchungen über diese interessante von Dr. v. Allwörden²⁾ entdeckte Reaktion zu veröffentlichen, die ich im vorigen Jahre bald nach Erscheinen des von Allwördenschen Artikels begonnen habe. Die Versuche wurden damals zu einem vorläufigen Abschluß gebracht und mußten dann aus äußeren Gründen abgebrochen werden. Ich hoffe, sie in nächster Zeit fortsetzen zu können, möchte aber doch inzwischen meine früheren Befunde mitteilen, da sie vielleicht manchem, der auch über diesen Gegenstand arbeitet, von Nutzen sein können.

Bekanntlich teilte K. l. v. Allwörden im vorigen Jahre in dieser Zeitschrift mit³⁾, daß er in der Wolle ein bis dahin unbekanntes Kohlenhydrat, das er „Elastikum“ nannte, gefunden habe, und daß er annehme, daß die guten Eigenschaften der Wolle auf dem Gehalt an diesem Elastikum beruhen. Er gab dann eine einfache mikroskopische Untersuchungsmethode zur Erkennung des Elastikumgehaltes der Wolle an. Bei der Nachprüfung dieser Methode erhielt ich aber — und nach der oben angeführten Mitteilung von Dr. P. Kraus erging es anscheinend anderen auch so — zunächst keine eindeutigen Resultate. Es kam mir deshalb vor allem darauf an, die experimentelle Unsicherheit der Reaktion zu beseitigen und die Gründe aufzufinden, warum die Reaktion das eine Mal eintritt, das andere Mal nicht. Soweit Wolle von einer und derselben Sorte in Betracht kommt, scheint mir das gelungen zu sein, wie die unten angegebenen Versuche zeigen sollen.

Über die praktische Bedeutung der Elastikumreaktion ein Urteil abzugeben, scheint mir noch verfrüht aus Gründen, die am Schlusse der Untersuchung erörtert werden sollen. Andererseits wäre die Möglichkeit, eine derartig einfach durchzuführende Untersuchungsmethode für Wolle zu besitzen, von so großer Bedeutung, daß ein eingehenderes Studium der Reaktion wohl lohnend wäre.

Über die experimentelle Ausführung der Versuche sei zunächst auf die oben angeführte Veröffentlichung v. Allwördens verwiesen. Ich möchte nur über das dabei zu verwendende Chlorwasser einige Worte hinzufügen: ich habe Chlorwasser verwandt, das bei gewöhnlicher Temperatur gesättigt war. Dasselbe wurde wegen der raschen Zersetzlichkeit am Licht immer in einer dunklen Flasche aufbewahrt und nach je einer Woche erneuert. An jedem Morgen, bei Beginn der Versuche, wurden gleiche Teile dieses Chlorwassers

¹⁶⁾ Siehe dazu die bedeutungsvollen Arbeiten von R. F. Weinland und Karl Binder, Über Salze einer Alizarinferrisäure (Ber. 47, 977 [1914].)

¹⁾ Angew. Chem. 30, I, 85 [1917].

²⁾ Angew. Chem. 29, I, 77 [1916].