

ANGEWANDTE CHEMIE

HERAUSGEGEBEN VON DER GESELLSCHAFT DEUTSCHER CHEMIKER

66. Jahrgang · Nr. 15 · Seite 429–460 · 7. August 1954

FORTSETZUNG DER ZEITSCHRIFT »DIE CHEMIE«

Zur Entwicklungsgeschichte der Naphtol AS-Farbstoffe

Von Dr. W. KIRST u. Dr. W. NEUMANN

Farbwerke Hoechst A. G., Frankfurt/M.-Höchst

Es wird ein Rückblick auf die vierzigjährige Entwicklung der Naphtol AS-Farbstoffe gegeben, die sich durch eine sehr reichhaltige Palette und große Kombinationsmöglichkeit auszeichnen. Vor allem werden die Besonderheiten ihrer Eigenschaften und deren Variation mit der Art der Substituenten, sowie die Herstellung haltbarer Diazosalze (Echtfärbesalze) behandelt.

Schon vor der Entdeckung der substantiv auf Cellulosefasern ziehenden Farbstoffe durch Böttiger im Jahre 1884 hatten 1880 Graessler¹⁾ bzw. Thomas und Holliday²⁾ angeregt, unlösliche Azofarbstoffe auf der Faser selbst zu erzeugen. Sie trankten Baumwollfasern mit einer alkalischen Lösung von β -Naphtholnatrium und entwickelten den Farbstoff durch Nachbehandlung der Faser mit einer Lösung von diazotiertem β -Naphthylamin. Diese Arbeitsweise scheiterte technisch zunächst an vielen Schwierigkeiten. Die Färbungen mit den von Böttiger vorgeschlagenen löslichen Farbstoffen wiesen ungenügende Naßeigenschaften auf. Erst Koechlin und v. Gallois sowie Ullrich³⁾ gelang es, das Verfahren so weit zu entwickeln, das es in die Technik eingeführt werden konnte. Ihre Arbeiten erstreckten sich vor allem auf das „Pararot“, diazotiertes p-Nitranilin auf β -Naphthol gekuppelt, das wegen seiner Wasch- und Lichtechtheit und der einfachen Anwendungsweise im Zeugdruck zu einem bedeutenden Produkt dieser sog. „Eisfarben-Technik“ wurde.

Die „Eisfarben-Technik“ spielte besonders für den Zeugdruck eine Rolle. Hier war es nicht schwierig, den mit β -Naphtholnatrium-Lösung getränkten Stoff zu trocknen, ihn dann mit angedickter Diazo-Lösung zu bedrucken und das auf dem unbedruckten Anteil zurückgebliebene β -Naphtholnatrium herauszuwaschen.

In der Färberei war es dagegen sehr schwierig, mit β -Naphtholnatrium-Lösung getränkte Garne so zu trocknen, daß gleichmäßige Färbungen durch Entwickeln mit diazotiertem p-Nitranilin erzielt werden konnten.

Entwicklung der Naphtol AS-Produkte

Soweit war die „Eisfarben-Technik“ entwickelt, als 1909 im wissenschaftlichen Laboratorium des Werkes Oehler (Offenbach/Main) der Chemischen Fabrik Griesheim-Elektron, des heutigen Werkes Naphtol-Chemie Offenbach der Farbwerke Hoechst AG., Arbeiten begonnen wurden, die zur Entdeckung der Verbindungen geführt haben, die unter dem Namen „Naphtol AS“-Produkte weitbekannt geworden sind. Dort beschäftigte man sich mit der Herstellung von Farbstoffen, die für die Farblackbereitung geeignet sein sollten. Neben anderen Azofarbstoffen wurden auch solche untersucht, die von der 2,3-Oxynaphthoesäure als Azokomponente ausgingen.

Dabei ergab sich als sehr bemerkenswertes Produkt ein blautichig-roter Farbstoff aus 4-Nitro-2-amino-1-methylbenzol und 2,3-Oxynaphthoesäure, der lichter als Litholrot war. Die Farbstoffe hatten jedoch die unangenehme Eigenschaft, in Gegenwart von Aluminiumhydroxyd beim Anreiben mit Firnis ihre Nuance zu verändern, wodurch ihre technische Verwendung ausgeschlossen wurde. Der Grund für diese Unechtheit, der darin besteht, daß die Carboxyl-Gruppe der 2,3-Oxynaphthoesäure nicht zur Bildung beständiger Aluminiumlacke befähigt ist, konnte bald von A. Zitscher aufgeklärt werden. Es wurden daher Farbstoffe aus funktionellen Derivaten der 2,3-Oxynaphthoesäure hergestellt und auf ihre Verwendbarkeit als Pigmentfarben untersucht. Dabei ergab sich, daß besonders mit dem Anilid der 2,3-Oxynaphthoesäure brillante Pigmente hergestellt werden konnten, welche ausgezeichnete Echtheitseigenschaften aufwiesen und die bei ihrer technischen Anwendung die Nuance nicht mehr änderten. Das erste Patent⁴⁾ in dieser Gruppe beschränkte sich auf die Pigmentfarbenherstellung.

Diese Gruppe wurde im Laufe der Jahre zu einem Sortiment wichtiger Pigmentfarben entwickelt, welche zunächst als „Grela“- später als „Permanent“-Farbstoffe in den Handel kamen. Die Produkte sind sehr farbstark, sehr rein im Ton und zeichnen sich durch gute Lichtechtheiten aus. Sie haben deshalb ein weites Anwendungsgebiet in der graphischen Industrie und Lackindustrie gefunden und sind auch für die Spinnfärbung und Kunststoffindustrie von Bedeutung.

Textilfärberei

Doch bald wurde die Bedeutung dieser Entdeckung auch für die Textilfärberei erkannt und das grundlegende Patent⁵⁾ des gesamten Naphtol AS-Gebietes 1912 erteilt. Es wurde nämlich beobachtet, daß die 2,3-Oxynaphthoesäure-arylamide eine sehr wesentliche Eigenschaft aufweisen, die dem β -Naphthol fehlt: sie ziehen aus der alkalischen Lösung substantiv auf die Baumwollfaser auf. So fanden A. L. Laska und A. Zitscher im Verfolg ihrer Arbeiten über Farblacke, die mit A. Winther begonnen wurden, eine Farbstoffklasse, deren Bedeutung bis zum heutigen Tag ständig zugenommen hat. Das Anilid der 2,3-Oxynaphthoesäure, das „Naphtol AS“ genannt wurde,

¹⁾ DRP. 14950 [vom 28. 11. 1880].

²⁾ E. P. 2757 [1880], 1638 [1881], 2946 [1882], 2580 [1885].

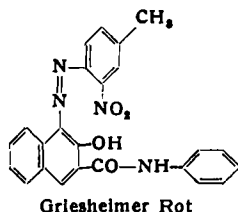
³⁾ L. Diserens: Die neuen Fortschritte in der Anwendung der Farbstoffe, Band I, 4. Kap., S. 304; 2. Aufl. [1946].

⁴⁾ A. Winther, A. L. Laska u. A. Zitscher, DRP. 256999 [vom 4. 7. 1911].

⁵⁾ Dieselben, DRP. 261594 [vom 18. 5. 1912].

hat dieser ganzen Farbstoffklasse den Namen gegeben. Alle späteren Arbeiten auf dem Naphtol AS-Gebiet sind im Prinzip auf A. L. Laska's und A. Zitscher's grundlegende Erfindung, die Herstellung und Verwendung von Farbstoffen aus o-Oxy-arylcarbonsäure-arylamiden, zurückzuführen.

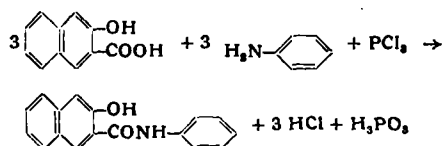
Von besonderem Interesse war die Beobachtung, daß bei der Kombination von o-Dianisidin mit Naphtol AS⁹⁾ ein säureechtes Blau zu erhalten war. Zusammen mit dem ersten roten Farbstoff, dem 1912 erschienenen sog. „Griesheimer Rot“, konnte der beliebte Blau-weiß-rot-Artikel einfach und mit guten Echtheitseigenschaften hergestellt werden.



Das „Griesheimer Rot“ besaß so hohe Echtheiten, daß es das Pararot weitgehend verdrängen konnte.

Für die weitere Entwicklung der neuen Farbstoffklasse, die die alten „Eisfarben“ in ihrer Bedeutung zurückdrängte, waren nicht nur ihre besseren Echtheiten maßgebend, sondern auch die Möglichkeit, mit ihrer Hilfe Garbfärbungen herzustellen. Schon der einfachste Vertreter dieser Reihe der 2,3-Oxy-naphthoesäure-arylamide, das Anilid, besaß eine mäßige Substantivität von etwa 12%. Diese Substantivität, das Haften der 2,3-Oxy-arylcarbonsäure-arylamide auf der Faser, ermöglichte es, auch nicht zwischengetrocknete Grundierungen⁹⁾ mit Diazo-Lösungen zu entwickeln, ohne daß sich die Grundierungen vor der Kupplung von der Faser ablösten. Damit war die Möglichkeit gegeben, Garne sowie Wickelkörper und lose Baumwolle einwandfrei zu färben und der Naphtol AS-Färberei ein weites Anwendungsgebiet zu erschließen. Hiermit war der Alizarin-Färberei eine Konkurrenz erwachsen, die im Laufe der Jahre dazu führen sollte, die Türkischrot-Färberei fast völlig zu verdrängen.

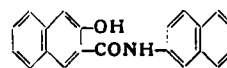
Wesentlich für die schnelle Entwicklung und Einführung der Naphtol AS-Farbstoffe war es, daß es kurz nach ihrer Entdeckung gelang, ein technisches Verfahren⁹⁾ zu entwickeln, nach dem sämtliche 2,3-Oxynaphthoesäure-arylamide hergestellt werden können. Nach der auch heute noch benutzten Methode werden die Arylamide fast analysenrein in ausgezeichneten Ausbeuten erhalten. Die formal einfach verlaufende Reaktion durchschreitet mehrere Stufen.



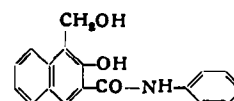
Verbesserung der Luftbeständigkeit

Auch eine andere Schwierigkeit, die die Entwicklung der Naphtol AS-Farbstoffe bedrohte, konnte rasch beseitigt werden. Das Naphtol AS, das Anilid der 2,3-Oxynaphthoesäure, besitzt im Gegensatz zum β-Naphthol eine relativ hohe Luftbeständigkeit, so daß mit seiner

alkalischen Lösung getränkte feuchte Fasern vor der Kupplung längere Zeit der Luft ausgesetzt werden können. Andere Naphthole jedoch, z. B. das erheblich schwerer lösliche Naphtol AS-SW, waren sehr luftempfindlich. Die



Färbungen waren streifig, wenn die mit den Naphtholen grundierte feuchte Ware längere Zeit an der Luft liegen blieb bzw. wenn die grundierten Stränge geschleudert wurden. Die Ursache der verschiedenen hohen Luftbeständigkeit wird u. a. daraus erklärt, daß die Arylamide der 2,3-Oxynaphthoesäure teils als Dinatriumsalz, teils als Mononatriumsalz vorliegen⁹⁾. Aber bald wurde gefunden, daß durch Zusatz von Formaldehyd im Grundierungsbad¹⁰⁾ die Luftbeständigkeit wesentlich verbessert werden konnte. Die endgültige Aufklärung dieser Wirkung gelang erst später¹¹⁾. Danach werden 1-Methylol-Verbindungen gebildet, deren Natriumsalze weniger leicht hydrolysieren als



diejenigen der 2,3-Oxy-naphthoesäure-arylamide. Bei der Kupplung mit diazotierten Farbbasen wird die Methylol-Gruppe wieder abgespalten; die gebildeten Farbstoffe enthalten sie nicht mehr.

Mit der Einführung der Methylol-Verbindungen in die Naphtol AS-Färberei war der entscheidende Schritt zur Anwendung der Produkte auf Stranggarn, Wickelkörpern und losem Material getan. Wenn auch im Laufe der Entwicklung Produkte gefunden wurden, deren Natriumsalze selbst auf der Faser eine recht gute Luftbeständigkeit zeigen, so wird auch heute noch bei ihnen Formaldehyd-Zusatz angewendet, sei es wegen des zusätzlichen Effektes der Luftbeständigkeit, sei es wegen der deutlichen Erhöhung der Substantivität, die in der Regel die Methylol-Verbindungen zeigen.

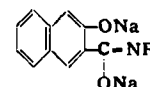
Entwicklung neuer Farbnuancen durch verschiedene Substituenten

Der gute Erfolg, den das Naphtol AS hatte, löste naturgemäß eine intensive Bearbeitung dieses Gebietes aus.

Die fertigen Farbstoffe bestehen aus drei Komponenten, die variiert werden können: der Oxy-arylcarbonsäure, dem Arylamid-Rest und der Farbbase. Systematisch wurde der Einfluß von Substituenten in den drei Komponenten untersucht und auch Oxycarbonsäuren anderer Ringsysteme herangezogen.

Zunächst sollten die Naphthole behandelt und einige ihrer allgemeinen Eigenschaften vorausgeschickt werden.

Zur Lösung der Naphthole der AS-Reihe werden mindestens 2 Mol Natronlauge pro Molekel Oxycarbonsäure-arylamid gebraucht. Das erste Mol NaOH wird an der Hydroxyl-Gruppe gebunden, das zweite am Carbonsäure-Rest:



Die Salze der Naphthole hydrolysieren je nach der Konstitution mehr oder weniger leicht. Daher werden in der Praxis, entsprechend dem graduellen Unterschied ihrer Hydrolysierungstendenz, 2, 4 bis 16 Mol Lauge je Molekel

⁹⁾ A. L. Laska, A. Zitscher u. F. Kunert, DRP. 251 233 [vom 12. 12. 1911], DRP. 260 998 [vom 15. 6. 1912].

¹⁰⁾ A. Winther, A. L. Laska, A. Zitscher u. Acker, DRP. 268 542 [vom 11. 3. 1913].

¹¹⁾ A. Zitscher, DRP. 264 527 [vom 3. 8. 1912], DRP. 293 897 [vom 19. 7. 1913].

¹²⁾ R. Löwenfeld, Melland Textilber. 34, 324 [1953].

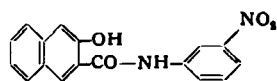
¹³⁾ A. Zitscher, F. Kunert u. Acker, DRP. 279 314 [vom 18. 5. 1913].

¹⁴⁾ Neber u. Kubitzky, Dissert. Kubitzky 1937, Tübingen.

Naphthol angewendet. Dabei sind aber auch das Verhalten des Naphthols auf der grundierten Ware und sein Kuppungsvermögen zu berücksichtigen. Man hat daher für jedes Naphthol das beste Verhältnis Naphthol : Lauge festgelegt. Die Naphthole bilden keine echten, sondern kolloidale Lösungen, die Tyndall-Effekt und Brownsche Bewegung zeigen.

Die leichter löslichen Naphthole geringerer Affinität zur Baumwollfaser können im Zeugdruck angewendet werden. Sie lassen sich aus den Stellen der grundierten Ware, die nicht mit einer Diazo-Lösung bedruckt werden, durch kochende Seifen unter Sodazusatz wieder herauswaschen. Ein Seifprozeß ist sowohl beim Zeugdruck als auch bei der Garnfärberei unbedingt nötig, da dadurch erst die endgültige Nuance erzielt und die Lichtechtheit der Färbung verbessert wird. Bei dem Seifprozeß wandert der kolloidal in der Faser verteilte Farbstoff unter Aggregation zu größeren Teilchen in das Lumen der Faser. Auch die Natronlauge-Kochechtheit der Färbung spielt für bestimmte Fabrikations- bzw. Verwendungszwecke eine wichtige Rolle. Ziel der ersten Arbeiten war daher die Erhöhung der Substantivität, der Echtheiten, besonders der Kochechtheit.

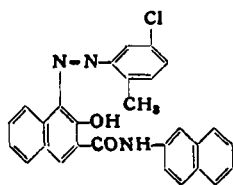
Vor dem 1. Weltkrieg erschien noch das Naphtol AS-BS



das in Kombination mit den damals gebräuchlichen Basen bläuliche Rottöne ergab, die besonders für den Export von Interesse waren.

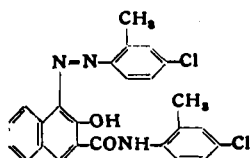
Nach dem 1. Weltkrieg begann eine intensive Bearbeitung auf breiterer Basis auch außerhalb des Erfinderwerkes. Die Ergebnisse finden sich in Hunderten von Patenten, von denen hier nur wenige genannt werden können.

Mit dem Naphtol AS-SW wurde das erste ausgesprochene substantiv Naphthol gefunden. Es zog aus gebräuchlichen Konzentrationen der Lösung bereits zu 45% auf die Faser auf, während das Naphtol AS nur eine Substantivität von 12% besitzt. Mit Echttrot KB-Base werden ausgezeichnet bleichechte Färbungen erhalten. Das Naphtol AS-Gebiet wurde also um einen wichtigen Schritt vorwärts gebracht¹³⁾.



Naphtol AS-SW / Echttrot KB-Base

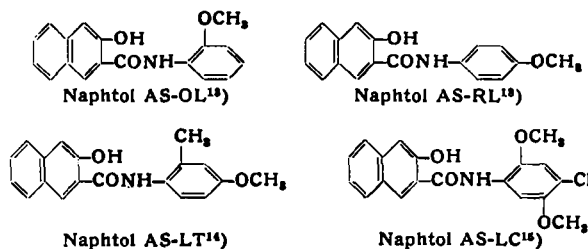
Bestimmte im Arylamid-Rest und auf der Basenseite durch Halogen substituierte Kombinationen ergaben verbesserte Sodakochechtheit. Das Naphtol AS-TR ergibt mit der Echttrot TR-Base eine dem echten Türkschrot identische Nuance.



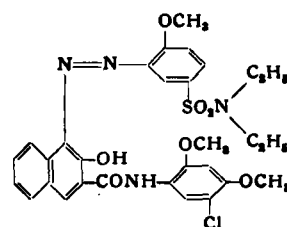
Naphtol AS-TR / Echttrot TR-Base

¹³⁾ A. L. Laska u. A. Zitscher, DRP. 467545 [vom 8. 6. 1924].

Die Lichtechtheiten ließen sich durch Einführung von Alkoxy-Gruppen in den Arylamid-Rest günstig beeinflussen. Als Beispiele können genannt werden:



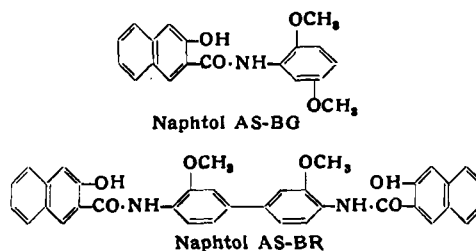
Den Abschluß der Entwicklung zur Erzielung roter Nuancen bildete die Kombination Naphtol AS-ITR / Echttrot ITR-Base¹⁶⁾ mit der sich ein Türkschrot-Ton, das sog.



„Indrarot“, erzielen läßt, der zur Auszeichnung mit dem „Indanthren“-Etikett zugelassen ist.

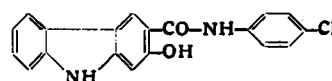
Die Eigenart der „Eisfarben-Technik“ und damit auch der Naphtol AS-Farbstoffe besteht darin, daß die Farbstoffe nicht in den Farbenfabriken fertiggestellt, sondern von den Druckereien selbst in ihren Betrieben aus den Komponenten auf der Faser erzeugt werden. Daraus erwächst das Bedürfnis, durch Kombination von nur einem Naphtol mit möglichst vielen Basen oder auch umgekehrt recht zahlreiche Nuancen zu erhalten.

Die ersten in den Handel gebrachten Naphthole geben mit Basen wie Chloranilinen und Nitroanilinen sowie deren Substitutionsprodukten fast ausschließlich Orange, Rot- und Bordo-Töne. Ausnahmen bilden Naphtol AS-BG und Naphtol AS-BR¹⁷⁾, die beide rotstichige Brauntöne liefern.



Es gelang nicht, durch Varilierung des Arylamid-Restes in Kombination mit diesen Basen zu anderen Nuancen zu gelangen. Erst die o-Oxycarbonsäuren anderer Ringsysteme brachte das gewünschte Ergebnis und der Farbton konnte von Rot nach Braun bis Schwarz verschoben werden.

Für Braundruckungen wurde das Naphtol AS-LB¹⁸⁾ geschaffen, ein Arylamid der Oxycarbazol-carbonsäure,



¹⁴⁾ A. L. Laska u. A. Zitscher, DRP. 385955 [vom 5. 11. 1921].

¹⁵⁾ Dieselben, DRP. 522295 [vom 16. 7. 1928].

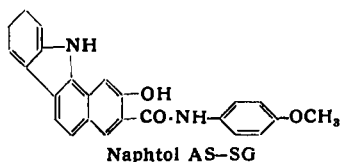
¹⁶⁾ Dieselben, DRP. 520241 [vom 8. 5. 1928].

¹⁷⁾ A. L. Laska, A. Zitscher, W. Neelmeyer u. W. Lamberz, DRP. 552282 [vom 16. 8. 1928], 575216 [vom 9. 9. 1928].

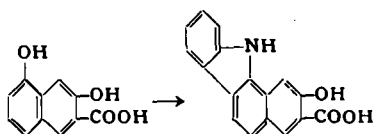
¹⁸⁾ A. Zitscher, DRP. 402868 [vom 13. 1. 1923].

¹⁹⁾ A. Schmelzer, F. Ballauf u. H. Hefner, DRP. 551880 [vom 17. 11. 1928].

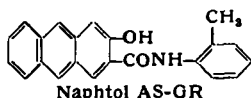
Hochlichtechte, tiefe, gedeckte, rot- und blautichige Schwarztöne wurden mit den Naphtolen AS-SG und AS-SR¹⁹⁾ erhalten, die sich von der Oxybenzo-carbazol-carbonsäure ableiten.



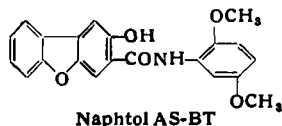
Für die beiden zuletzt genannten Naphtole geht man vom gleichen Produkt wie für Naphtol AS aus, der 2,3-Oxynaphthoesäure, die durch Sulfierung in ein Gemisch der 6 und 8 Sulfosäure übergeführt wird. Aus letzterer stellt man die 2,8-Dioxy-Verbindung her, aus der dann durch Behandlung mit Phenylhydrazin und Natriumsulfit die Oxybenzo-carbazol-carbonsäure entsteht.



Das Naphtol AS-GR²⁰⁾ gibt mit Blaubasen blaustichige Grüntöne:

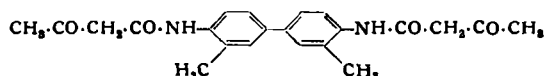


Für die Herstellung tiefer Brauntöne wurde das Naphtol AS-BT²¹⁾ ausgearbeitet:



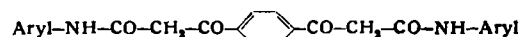
Wurden bisher immer Oxycarbonsäuren zur Herstellung der Naphtole verwendet, welche o-Oxyaryl-carbonsäure-arylamide darstellen, die dieselbe charakteristische Gruppierung der Hydroxyl- und Carboxyl-Gruppe tragen, wie der erste Vertreter, das Naphtol AS, so mußten zur Gewinnung von Grundierungen für Gelbnuancen andere Wege gegangen werden, da sie mit Oxycarbonsäuren dieser Art bisher nicht zu erreichen waren.

Auch die Entwicklung dieser zweiten Gruppe der für die Naphtol AS-Reihe wichtigen Azo-Komponenten geht auf die Initiative von A. L. Laska und A. Zitscher zurück²²⁾. Obwohl diese zweite Gruppe Acetessigester-Derivate sind, wurde die Bezeichnung Naphtol AS auch auf sie angewendet, da sie im Prinzip nach derselben Methode wie die echten Naphtol-Abkömmlinge angewendet werden. Der erste Vertreter dieser Reihe war das Naphtol AS-G, Diacetoacetyl-amino-o-tolidin, das 1924 erschien. Sie sind im

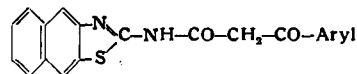


Unterschied zu den Derivaten der Oxyaryl-carbonsäuren schon mit einem geringen über die theoretische Menge hinausgehenden Überschuß an Natronlauge in Lösung zu bringen und sie sind im Gegensatz zu den echten Naphtol-Abkömmlingen in alkalischer Lösung luftbeständig. Formaldehyd reagiert mit ihnen in unerwünschter Richtung, die

Reaktionsprodukte sind nicht kupplungsfähig. Durch Verwendung von Aroylen-bis-essigsäurearylid²³⁾ der allgemeinen Formel und von Acyl-essigsäureamid-Verbindungen



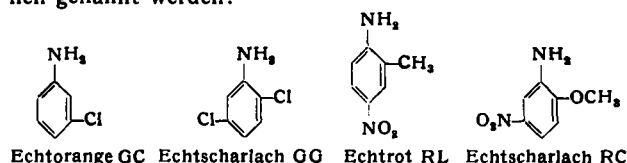
des Benzothiazols²⁴⁾ wurden sehr gute lichtechte Färbungen erzielt, die zum größten Teil mit dem „Indanthren“-Etikett ausgezeichnet werden können.



Diese kurze Darstellung mag für die Beschreibung der Naphtole, der einen Komponente der Naphtol AS-Farbstoffe, genügen. Vom ersten Vertreter, dem Naphtol AS selbst, gelangte man im Laufe der Entwicklung zu immer komplizierteren Verbindungen. Für die Herstellung der Oxycarbonsäuren wurden die verschiedensten aromatischen Ringsysteme zur Vervollständigung des Sortiments herangezogen und auch der Arylamid-Rest vielfältig variiert.

Auf der Basenseite, der anderen Komponente der Naphtol AS-Farbstoffe finden als Echtfarbbasen in der Hauptsache Derivate des Anilins Verwendung. Maßgebend für den färberischen Effekt ist die Art und der Charakter der Substituenten. Anfangs verwendete man noch relativ einfache Amine, die der Farbstoffindustrie schon bekannt waren, als Echtfarbbasen. Mit dem zunehmenden Ausbau des Naphtol AS-Gebietes wurden zur Erzielung erhöhter Echtheiten und weiterer Nuancen auch seither unbekannte Diazokomponenten bearbeitet.

Als einfache Vertreter der Basen aus der ersten Zeit, die zum großen Teil auch noch heute Bedeutung besitzen, können genannt werden:



Diesen chemisch unkomplizierten und daher technisch relativ leicht zugänglichen Basen folgten solche, zu deren Herstellung neue Verfahren ausgearbeitet werden mußten. Im einzelnen kann auf die Vielzahl der Substitutionsmöglichkeiten nicht eingegangen werden. Es sei nur erwähnt, daß die Einführung negativer Gruppen wie -NO₂, -CN, -COX, -SO₂X sowie eine Anhäufung von Halogen, gegebenenfalls neben anderen Substituenten, günstigen Einfluß auf die Lichtechtheit hat. Besonders interessant ist die Wirkung der -CF₃-Gruppe²⁵⁾ als Substituent, die neben ihrem günstigen Einfluß auf die Echtheiten der Farbstoffe eine starke Verschiebung der Nuance nach Gelb verursacht. Allgemein gültige Regeln lassen sich dabei nicht aufstellen.

Zur Erzielung blauer und violetter Nuancen wurden verschiedene Wege erschlossen. Die ursprünglichen Farbstoffe aus o-Dianisidin, der einzigen Blaubase des Sortiments, genügten nicht mehr den Anforderungen, welche an die Echtheiten der Naphtol AS-Farbstoffe gestellt wurden. Es gelang in den Acyl-p-phenylendiamin-Derivaten, welche in 2,5-Stellung Alkoxy-Gruppen enthalten, Basen aufzubauen, welche rotstichige bzw. grünstichige Blautöne von vorzüglicher Natronlauge-Kochechtheit neben anderen guten sonstigen Echtheiten aufweisen. Ersetzt man eine

¹⁹⁾ A. Schmelzer, F. Ballauf u. H. Hefner, DRP. 539 116 [vom 20. 8. 1929].

²⁰⁾ S. Gassner u. W. Meiser, DRP. 549 983 [vom 23. 10. 1930].

²¹⁾ F. Muth, DRP. 594 326 [vom 6. 10. 1932].

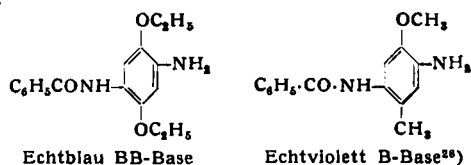
²²⁾ A. L. Laska u. A. Zitscher, DRP. 386 054 [vom 14. 12. 1921].

²³⁾ F. Henle u. H. Kracker, DRP. 556 479 [vom 10. 9. 1930].

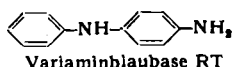
²⁴⁾ G. Schrader u. W. Zerweck, DRP. 600 101 [vom 10. 9. 1932].

²⁵⁾ E. Hoffa u. F. Müller, DRP. 551 882 [vom 11. 10. 1930].

dieser Alkoxy-Gruppen durch eine Methyl-Gruppe, so kommt man zu violetten Farbstoffen von gleichen Echtheiten:

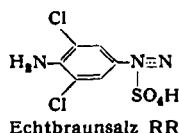


Die weitere Entwicklung auf dem Blaugebiet wurde durch das Auffinden von anderen Abkömmlingen des p-Phenylendiamins erheblich vorwärts getrieben. Die sog. Variaminblaubasen²⁷⁾ sind Derivate des 4-Aminodiphenylamins, welches selbst als Variaminblau RT im Handel ist:

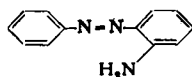


Mit Variaminblaubasen lassen sich hervorragend echte und schöne Töne von rotstichigem bis grünstichigem Blau erhalten. Eine besondere Eigenart der Diazo-Verbindungen dieser Basen ist ihr Unvermögen in saurer Lösung zu kupfeln, was ihnen ein weites Anwendungsgebiet in der Zeugdruckerei erschloß. Dieses Verhalten der Variaminblaubasen bei der Kupplung gestattet es, auf einfachste Art weiße und bunte Effekte auf echtem blauen Grund mit Hilfe von Aluminiumsulfat-Reserven zu erzeugen²⁸⁾. Der Blaudruck wurde damit eine Domäne des sog. Variaminblaubereserve-Artikels, der den Indigo-ätz- und Küpenblaudruck fast völlig verdrängte.

Die Herstellung brauner Nuancen aus 2,3-Oxynaphthoesäure-arylamiden mit Hilfe von Spezialbasen machte erhebliche Schwierigkeiten. Zum ersten Mal wurden mit dem Echtbraunsalz RR auf 2,3-Oxynaphthoesäure-arylamiden ausgesprochene Brauntöne erhalten²⁹⁾.

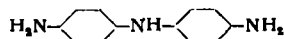


Besonders Naphtol AS-OL liefert ein rotstichiges, weiß-ätzbares Braun. Etwa zu gleicher Zeit wurde beobachtet, daß substituierte Abkömmlinge des o-Aminoazobenzols mit



Rotnaphtholen echte braune Färbungen geben. Chemisch ist die o-Stellung der Amino-Gruppe zur Azo-Gruppe interessant. Für die Praxis bedeuten diese Braunbasen einen erheblichen Fortschritt, da nun mit einer Naphthol-Grundierung weitere Nuancen erzielt werden konnten.

Zu beachtlicher Höhe wurde auch das Gebiet der Schwarzbasen bzw. deren Färbesalze entwickelt. Als erste Komponente für Schwarz erschien die Echtschwarz B-Base, deren Kombinationen aber nicht in allen Fällen



den an die Naphtol AS-Farbstoffe zu stellenden Anforderungen genügten. In der Reihe der Aminoazo-Verbin-

dungen fanden sich dann Basen, die Schwarztöne in den üblichen Echtheiten lieferten. Die Entwicklung läuft hier über die Echtschwarzsalze K³⁰⁾ und G³¹⁾ zu dem erst vor kurzer Zeit erschienenen Echtschwarzsalz ANS. Wie schon aus der Bezeichnung hervorgeht, befinden sich diese Produkte wegen der Schwierigkeit ihrer Diazotierung nicht als Basen, sondern nur als Färbesalze im Handel.

Diese kurze Übersicht läßt erkennen, welche Fülle von Kombinationsmöglichkeiten zwischen Naphtholen und Basen vorhanden sind.

Herstellung von Diazosalzen

Das Gebiet der Naphtol AS-Farbstoffe stellte aber auch eine chemisch und technisch schwierig zu lösende Aufgabe: die Herstellung von haltbaren und in der Handhabung ungefährlichen Diazosalzen, den bereits erwähnten Echtfärbesalzen. Die Lösung dieses Problems, die entscheidend zur Verarbeitung und Anwendung der Naphtol-AS-Produkte beitrug, gelang in Offenbach. Sie bedarf einer besonderen Würdigung.

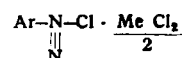
Schon bei den alten Eisfarben bereitete die Diazotierung den Färbereien Schwierigkeiten, obwohl sie mit den dort verfügbaren Mitteln noch einigermaßen befriedigend möglich war. Schon in der Pararotfärberei waren die ersten Ansätze gemacht worden, Diazo-Präparate in den Handel zu bringen, aber außer dem Nitrazol³²⁾, einer Diazo-Verbindung des p-Nitranilins, hatte sich kein Produkt richtig einführen können. Mit dem fortschreitenden Ausbau des Naphtol AS-Gebietes gelangten stark negativ substituierte und komplizierte Basen in den Handel, deren Diazotierung besondere Maßnahmen erforderten, die nicht immer in der Praxis möglich waren. Für den Export der Naphtol AS-Produkte nach technisch wenig entwickelten Ländern kamen nur Diazo-Verbindungen in Frage, denn dort bestanden überhaupt keine Möglichkeiten zur Diazotierung.

Für die Diazotierung selbst lagen die Erfahrungen von der Herstellung der Azofarbstoffe vor. Es mußten nun Verfahren gefunden werden, die gelösten Diazonium-Verbindungen möglichst restlos, rein, gut filtrierbar und handhabungssicher abzuscheiden. Gefordert wurde eine haltbare, trockene Ware, die auch unter Tropenbedingungen beständig ist.

Bekannt war, daß Diazonium-Verbindungen mit Metallsalzen Doppelsalze bilden. Auch einige Chlorzink-Doppelsalze, wie das des diazotierten α -Naphthylamins, waren früher schon zeitweilig im Handel.

Als Stabilisatoren und Abscheidungsreagenzien für die Echtfärbesalze kommen in Frage:

1) Metallchloride wie ZnCl₂³³⁾, CoCl₂³⁴⁾, MnCl₂³⁵⁾, die sich mit der Diazo-Verbindung als Komplex aus der wäßrigen Lösung abscheiden lassen:



Zinkchlorid ist der am meisten angewendete Stabilisator dieser Gruppe.

2) Aromatische Sulfosäuren, die als freie Säuren oder auch als Alkalisalze benutzt werden können und mit den Diazonium-Verbindungen echte Salze bilden:



²⁶⁾ E. Glötenberg, W. Neelmeier u. E. Rimele, DRP. 486190 [vom 11. 1. 1928].

²⁷⁾ E. Hoffa u. E. Thoma, DRP. 532685 [vom 3. 3. 1927]; A. L. Laska u. A. Zitscher, DRP. 588782 [vom 1. 3. 1927], DRP. 620460 [vom 18. 10. 1928].

²⁸⁾ K. Jellinek, DRP. 534639 [vom 29. 1. 1929]; F. Streng u. K. Schöll, DRP. 531474 [vom 30. 3. 1929], DRP. 534643 [vom 3. 4. 1929].

²⁹⁾ K. Schnitzspahn u. H. Koch, DRP. 591549 [vom 18. 6. 1932].

³⁰⁾ A. L. Laska u. A. Zitscher, DRP. 392077 [vom 3. 2. 1923].

³¹⁾ A. L. Laska u. A. Zitscher, DRP. 390740 [vom 28. 5. 1922].

³²⁾ DRP. 97933 [vom 22. 6. 1897].

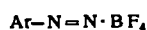
³³⁾ F. Günther u. F. Lange, DRP. 454894 [vom 28. 7. 1923].

³⁴⁾ F. Keller, DRP. 723629 [vom 2. 2. 1938].

³⁵⁾ DRP. 670019.

Disulfosäuren³⁶⁾ der Naphthalin-Reihe finden weitgehend Verwendung.

3) Borfluorwasserstoffsäure³⁷⁾ bildet ebenfalls mit Diazo-Verbindungen haltbare echte Salze:



4) In manchen Fällen lassen sich auch die Diazoniumchloride oder sauren Sulfate³⁸⁾ selbst abscheiden.

5) Acylamino-arylsulfosäuren³⁹⁾, wie Acetyl-sulfanilsäure, werden in Spezialfällen verwendet.

Das unter bestimmten Bedingungen ausgeschiedene Diazosalz wird isoliert und meist nach einem geeigneten Waschprozeß weitgehend von den Mutterlaugen befreit. Mit den Mutterlaugen werden alle die Verunreinigungen entfernt, die die Haltbarkeit der Diazo-Verbindungen beeinträchtigen. Die Lösungen der Färbesalze sind daher reiner als die der diazotierten Basen, wie sie in den Färbereien hergestellt werden können.

Für die Haltbarkeit der Färbesalze ist ihre vollkommene Trockenheit Voraussetzung. Es bereitete anfangs erhebliche Schwierigkeiten, die feucht abgeschiedenen Diazosalze gefahrlos und schnell ohne Verschlechterung ihrer Qualität zu trocknen. Je nach dem Verhalten und den Eigenschaften der Diazosalze kommen dafür zwei Wege in Betracht:

a) Trocknung der feuchten Diazosalze in Kanalöfen bei niedrigen Temperaturen, wobei besonders empfindliche und gefährliche Produkte vor der Trocknung mit anorganischen Salzen verdünnt werden.

b) Trocknung durch Zumischen von entwässerten oder tellentwässerten anorganischen Salzen, wie Aluminiumsulfat, Magnesiumsulfat⁴⁰⁾ u. a., die das den Diazosalzen anhaftende Wasser als Kristallwasser binden.

c) Beide Methoden können auch in geeigneter Form kombiniert werden.

Für jedes Färbesalz mußten die geeigneten Stabilisatoren und Stellmittel gefunden werden, die die Haltbarkeit der Präparate garantieren und auf den Färbeprozess nicht störend wirken dürfen.

Für die Drucktechnik war es von besonderem Interesse, auch Mischungen von Naphtholen und Diazo-Verbindungen direkt verwenden zu können, ohne die Ware erst grundieren zu müssen. Es mußten Diazo-Präparate geschaffen werden, die erst unter bestimmten Bedingungen mit Naphtholen Farbstoffe bilden. Dieses Bedürfnis führte zur Entwicklung der Rapidechtfarben, der Rapidazole und Rapidogene. Dadurch wurde es möglich, Naphtol AS-Farbstoffe gleichzeitig mit Farbstoffen anderer Klassen zu verwenden.

Die zuerst erschienenen Rapidechtfarben⁴¹⁾ sind Mischungen aus Antidiazotaten und Naphtholen. Entsprechende Produkte mit β -Naphtol als Azo-Komponente sind bereits früher zeitweise im Handel gewesen, sie konnten sich aber nicht durchsetzen. Man wendet solche Produkte an durch Aufdruck der alkalisch reagierenden Mischung von Naphthol und Antidiazotat auf das Gewebe und Entwicklung des Farbstoffes durch saure Nachbehandlung.

³⁶⁾ F. Keller u. K. Schnitzspahn, DRP. 499294 [vom 20. 1. 1925].

³⁷⁾ E. Hoffa u. C. Seib, DRP. 478031 [vom 14. 6. 1927].

³⁸⁾ K. Schnitzspahn u. R. Jung, DRP. 586354 [vom 20. 5. 1932].

³⁹⁾ A. Ossenbeck u. E. Tietze, DRP. 593260 [vom 14. 2. 1932].

⁴⁰⁾ F. Keller u. K. Schnitzspahn, DRP. 448728 [vom 31. 1. 1925].

⁴¹⁾ F. Kunert u. Acker, DRP. 287086 [vom 26. 8. 1913], 291076 [vom 15. 11. 1914].

Als organische Ergänzung der Rapidechtfarbstoffe zur Erzeugung blauer und schwarzer Nuancen können die Rapidazole⁴²⁾ betrachtet werden. Sie sind Mischungen von Diazosulfosäuren der p-Amino-diphenylamin-Reihe mit Naphtholen, welche sich durch einfaches Dämpfen entwickeln lassen.

Eine weitere Gruppe solcher Rapidfarben sind die Rapidogene⁴³⁾. Sie enthalten Diazoamino-Verbindungen, die durch Einwirkung von Diazonium-Verbindungen auf sek. Amine, welche wasserlöslichmachende Gruppen enthalten, wie z. B. Sarkosin und Methyltaurin, entstehen. Die Drucke werden durch eine Säuredampfbehandlung entwickelt. In neuerer Zeit wurden auch Rapidogene, welche im neutralen Dampf entwickelt werden können, in den Handel gebracht.

Produkte ähnlicher Art sind die Neutrogene⁴⁴⁾, die als Stabilisator Phenylglycin-carbonsäure enthalten.

Als weitere Stabilisatoren wurden u. a. noch vorgeschlagen: sek. Zuckeramine⁴⁵⁾, z. B. Methylglukamin, ferner Biguanidine⁴⁶⁾ bzw. Guanidylsulfosäuren⁴⁷⁾.

Es hat auch nicht an Versuchen gefehlt, die Naphtol AS-Pigmentfarben durch Reaktion mit geeigneten Verbindungen in eine reversible wasserlösliche Form überzuführen. Die wasserlöslich machenden Gruppen werden nach dem Färben wieder abgespalten und der Farbstoff auf diese Weise in unlöslicher Form auf der Faser fixiert. Handelsprodukte dieser Art sind die Neocotone⁴⁸⁾.

In letzter Zeit sind unter der Bezeichnung Ofna-perl-Salze neuartig stabilisierte Diazo-Verbindungen erschienen, die als wasserunlösliche Produkte in alkalischer Naphtol AS-Lösung in Suspension gebracht werden können und gleichzeitig mit den Naphtholaten auf Polyamid-, Polyvinylalkohol- und Acetylcellulose-Fasern ziehen und durch Behandlung mit verd. Säuren entwickelt werden.

Ausblick

Mit diesem kurzen Überblick, der nur einen Ausschnitt geben kann, soll die Entwicklung der Naphtol AS-Farbstoffe geschildert und gewürdigt werden. Annähernd 30% der zur Auszeichnung mit dem „Indanthren“-Etikett zugelassenen Farbstoffe sind Naphtol AS-Kombinationen. Neben dem Erfinderwerk, der heutigen Naphtol-Chemie Offenbach, das bis zur Gegenwart bedeutende Beiträge für den Aufbau dieser Farbstoffklasse leistete, beteiligten sich an der Weiterentwicklung auch andere chemische Werke.

Wenn man heute die weltweite Bedeutung der Naphtol AS-Produkte überblickt, die nach dem Wegfall des Patentschutzes auch in vielen anderen Staaten, wie Belgien, England, Frankreich, Italien, Japan, Indien, Polen, Schweiz, Tschechoslowakei, USA und USSR fabriziert werden, so wird man den wirtschaftlichen und wissenschaftlichen Wert der vor 43 Jahren von A. L. Laska und A. Zitscher gefundenen neuen Klasse der Naphtol AS-Farbstoffe erst richtig ermessen können.

Eingeg. am 28. Juni 1954 [A 600]

⁴²⁾ A. Zitscher, W. Seidenfaden u. K. Jellinek, DRP. 560797 [vom 5. 9. 1930].

⁴³⁾ E. Glietenberg, J. Haller u. W. Neelmeyer, DRP. 532562 [vom 8. 5. 1928].

⁴⁴⁾ Petitcolas, Richard, Roe u. Develotte, F. P. 1042356 [vom 21. 9. 1951].

⁴⁵⁾ Dahlen u. Zwilgmeyer, A. P. 1968878 [vom 7. 8. 1934].

⁴⁶⁾ Lecher, A. P. 2125509 [vom 2. 8. 1938].

⁴⁷⁾ Lecher, Adams u. Orem, A. P. 2185152 [vom 26. 12. 1939].

⁴⁸⁾ Helv. Chlm. Acta. 24, 40s — 71s [1941].