

Es darf aber nicht verschwiegen werden, daß die Substanz bei wiederholtem Umkrystallisieren aus Alkohol Neigung zeigt, ihren Schmelzpunkt zu erhöhen, so daß es nicht ausgeschlossen ist, daß hier ein schwer trennbares Gemisch isomerer Körper vorliegt.

---

### 189. R. Scholl: Kolloidchemische und andere Beobachtungen an der Pyranthron-Küpe.

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Graz.]

(Eingegangen am 20. April 1911.)

Pyranthron (Indanthren-Goldorange des Handels) gibt, wie ich früher mitgeteilt habe, mit heißem alkalischem Natriumhydrosulfid eine fuchsinrote Küpe, aus der man mittels *p*-Brom-benzoylchlorids Di-*p*-brombenzoyl-tetrahydro-pyranthron erhält, in der somit das Natriumsalz des Tetrahydro-pyranthrons angenommen werden darf<sup>1)</sup>.

Die Badische Anilin- und Soda-Fabrik hat mich nun darauf aufmerksam gemacht, daß Pyranthron zwei verschiedenfarbige Küpen gibt, bei gewöhnlicher Temperatur eine schwach gelbstichig kirschrote und erst in der Hitze die fuchsinrote. Sie hat ferner meine Aufmerksamkeit auf eine mir bis dahin unbekannte Eigenschaft der Pyranthron-Färbungen gelenkt, die darin besteht, daß die nicht geseiften Färbungen sowohl aus der kalt als auch aus der heiß bereiteten Küpe, soweit die Erfahrung reicht, dauernd ein röteres Orange aufweisen, als die kochend geseiften Färbungen.

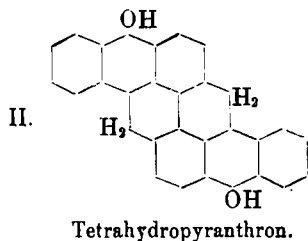
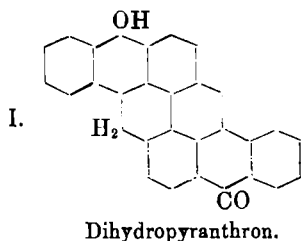
Ich habe diese Angaben bestätigt gefunden und teile im Folgenden das Ergebnis einiger dadurch veranlaßter Versuche und Betrachtungen mit.

Was zunächst die Verschiedenheit der beiden Küpen betrifft, so lag angesichts der Entstehung des Di-*p*-brombenzoyl-derivates aus der heißen fuchsinroten Küpe bezw. des daraus gezogenen Schlusses, daß in dieser Küpe das Natriumsalz des Tetrahydro-pyranthrons (II.) enthalten sei, von vornherein die Annahme nahe, daß die kalt bereitete,

---

<sup>1)</sup> B. 43, 351 [1910].

kirschrote Küpe das Natriumsalz des Dihydro-pyranthrons (I.) enthalte.



Diesen Schluß habe ich durch die Untersuchung der Einwirkung von *p*-Brombenzoylchlorid auf die kalt bereitete Küpe zu prüfen versucht, wobei ich mich der dankenswerten Unterstützung des Hrn. Jul. Potschiwauscheg zu erfreuen hatte.

0.5 g Pyranthron wurden mit 5 g Ätznatron in 100 g Wasser und 2 g wasserfreiem Natriumhydrosulfit in einem wasserstoffgefüllten Kolben bei Zimmertemperatur zusammengebracht, der Kolbeninhalt öfters durchgeschüttelt, nach 3 Stunden filtriert und das Filtrat nach weiterem Zusatz von 1 g Natriumhydrosulfit noch eine Stunde bei Zimmertemperatur weitergeküpt. Nun wurde eine ätherische Lösung von *p*-Brombenzoylchlorid tropfenweise hinzugefügt, bis die kirschrote Lösungsfarbe verschwunden war, vom Niederschlag abfiltriert und dieser mit alkalischem hydrosulfitartigem und schließlich mit reinem Wasser ausgewaschen.

Dieses Produkt unterscheidet sich deutlich von dem früher beschriebenen Di-*p*-brombenzoyl-tetrahydro-pyranthron. Beide werden beim Erwärmen mit 30-prozentigem methylalkoholischem Kali leicht verseift. Aber das neue Produkt gibt dabei eine kirschrote, das alte eine fuchsinrote Lösung.

Überraschender Weise gab aber die Analyse des neuen Produktes selbst in rohem Zustande ziemlich gut auf Di-*p*-brombenzoyl-tetrahydro-pyranthron stimmende Werte für Brom:

0.1134 g Sbst.: 0.0529 g AgBr.

$C_{44}H_{24}O_4Br_2$ . Ber. Br 20.62. Gef. Br 19.85,

und gewann durch wiederholtes Umkrystallisieren aus Nitrobenzol bei sehr geringem Substanzverluste vollkommen die Eigenschaften des aus der heißen Küpe erhaltenen reinen Di-*p*-brombenzoyl-tetrahydro-pyranthrons, gab nun auch bei der Analyse recht gut auf dieses stimmende Werte:

0.1060 g Sbst.: 0.0508 g AgBr.

$C_{44}H_{24}O_4Br_2$ . Ber. Br 20.62. Gef. Br 20.39.

Danach kann wohl kein Zweifel bestehen, daß die kalt bereitete Pyranthronküpe als wesentlichen Bestandteil dasselbe Tetrahydro-

pyranthron enthält, wie die heiße Küpe, daneben aber eine Verunreinigung, der sie die kirschrote Farbe verdankt, und die in das rohe Brombenzoylderivat mit hinübergeht, um auch in dessen Lösung in methylalkoholischem Kali die kirschrote Farbe hervorzurufen.

Was die Art dieser Verunreinigung betrifft, so handelt es sich wahrscheinlich um nichts anderes als kolloid gelöstes Pyranthron, das mit einem Teil der Küpensubstanz zu einem Kolloidkomplexe zusammentritt. Diese Annahme wird durch folgende Beobachtungen gestützt. Pyranthron gibt auch mit Zinkstaub und Natronlauge in der Hitze eine fuchsinrote, bei Zimmertemperatur dagegen eine kirschrote Küpe. Wird letztere, durch wiederholtes Filtrieren von überschüssigem Zinkstaub völlig befreit, erhitzt, so schlägt die Farbe in fuchsinrot um unter gleichzeitiger Ausflockung von Pyranthron. Es erscheint dies auf den ersten Blick als Folge der Verringerung des Adsorptions-Gleichgewichts durch die Erhöhung der Temperatur. In Wirklichkeit dürfte aber gerade das Gegenteil der Fall sein, Erhöhung der Adsorption des Küpensalzes und dadurch bedingte Ausflockung der Adsorptionsverbindung. Diese Annahme entspricht besser der Zunahme der Adsorption der Pyranthronküpe durch Baumwolle mit steigender Temperatur. Wird die filtrierte kirschrote Zinkstaub-Küpe bei Zimmertemperatur mit Luft durchgeschüttelt, dann entsteht, falls die Küpe sehr verdünnt war, eine bräunlichgelbe kolloide Lösung von Pyranthron. Aus dieser wird der Farbstoff durch Erhitzen nur schwer, sofort dagegen durch einen Tropfen Kochsalzlösung ausgeflockt. Diese Entstehungsweise einer kolloiden Pyranthronlösung durch Luftoxydation seiner Küpe ist ein Beispiel für die häufig zu beobachtende Umwandlung eines Sols in ein anderes auf rein chemischem Wege.

Über die Entstehung der kirschroten, durch kolloides Pyranthron verunreinigten Küpe hat man sich folgende Vorstellung zu bilden.

Das Pyranthron wird durch den Vorgang des Verküpens bei gewöhnlicher Temperatur zum größten Teil zwar reduziert, zu einem kleinen Teile aber ohne chemische Veränderung durch eine Art Zerstäubung in fein disperse Form und kolloide Lösung gebracht, ein Vorgang, der der bekannten Methode zur Darstellung kolloider Lösungen »durch Anätzung« oder »mechanische Auflockerung des festen Stoffes mittels partieller Lösung<sup>1)</sup>« durchaus entspricht. Das kolloid gelöste Pyranthron tritt dann mit einem Teil des fuchsinroten Küpensalzes zu einer Adsorptionsverbindung bezw. einem »Kolloidkomplexe«.

<sup>1)</sup> Siehe W. Ostwald, Grundriß der Kolloidchemie, 1. Aufl. S. 306, 2. [1909].

zusammen und widersteht in dieser Form der Reduktion durch das alkalische Hydrosulfit bei gewöhnlicher Temperatur.

In keinem Zusammenhange mit dem erörterten Farbunterschiede der kalt und heiß bereiteten Pyranthronküpe steht eine andere, hier nicht zu erörternde Erscheinung von ganz allgemeiner Natur, daß nämlich das Licht-Absorptionsvermögen einer heiß bereiteten, also fuchsinroten, Pyranthronküpe beim Abkühlen auf  $0^{\circ}$ , auch in Wasserstoff-Atmosphäre, deutlich zurückgeht<sup>1)</sup>. Während beim Übergang der kirschroten in die fuchsinrote Küpe eine beträchtliche Verschiebung des Spektrums eintritt, beobachtet man im 2. Falle (mit bloßem Auge) lediglich eine Veränderung der Lichtintensität.

Ich wende mich nun zur zweiten der eingangs angeführten auffallenden Tatsachen, nämlich, daß nicht geseifte Pyranthron-Färbungen in trockenem Zustande dauernd ein röteres Orange aufweisen, als die kochend geseiften Färbungen. Ich habe zunächst festgestellt, daß die Aufhellung der Farbe im kochenden Seifenbade ein Oxydationsvorgang ist, denn sie tritt auch ein, wenn man die gefärbten, nicht geseiften Garne 48 Stunden bei Zimmertemperatur in einprozentiger Natronlauge liegen läßt, die 1 % Ferricyankalium enthält, während bei Abwesenheit von Ferricyankalium etwa 8 Tage und in reinem Wasser 8—14 Tage dafür nötig sind, wobei also der Luftsauerstoff oxydierend wirkt.

Da, wie ich einer Privatmitteilung der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik entnehme, Pyranthron verschiedener Herstellungsweise beim Färben stets dasselbe Verhalten zeigt, da ferner der Farbstoff in Substanz durch die Mittel, welche die ungesiiften Färbungen aufhellen, nicht verändert wird und da die durch Seifen aufgehellten Färbungen durch alkalisches Hydrosulfit bei Zimmertemperatur langsam, beim Erwärmen rasch wieder den Farbton der ungesiiften erhalten, steht fest, daß die Ursache der Erscheinung nicht in einer Verunreinigung der zum Färben benutzten Ware, sondern im Vorgange des Färbens selbst, bzw. also in der Küpe gesucht werden muß. Und da auch die heiße Küpe selbst bei längerem Verweilen im Wasserstoffstrome nachgewiesenermaßen nur Tetrahydro-pyranthron enthält, so kann der dunkle Farbton der ungesiiften Färbungen nur entweder durch Tetrahydro-pyranthron oder nach dem Färben an der Luft daraus entstandenes Dihydro-pyranthron verursacht sein.

<sup>1)</sup> Vergl. das betr. Kapitel in Kaysers Handbuch der Spektroskopie III, 94 [1905] und die neuere Literatur. Die Erscheinung findet sich bei den Küpen der Anthrachinonreihe, auch bei der Indigoküpe, im allgemeinen stärker ausgeprägt als sonst. Man vergl. K. H. Meyer, A. 379, 55 [1911], sowie Schlenk und Weickel, B. 44, 1188 [1911].

Auf alle Fälle ist die Erscheinung ein Hinweis auf eine verhältnismäßig große Beständigkeit des hydrierten Pyranthrons und gab Veranlassung, die Küpensäure des Pyranthrons in Substanz darzustellen und zu untersuchen.

Die heiße Hydrosulfitküpe des Pyranthrons wurde nach dem Erkalten im wasserstoffgefüllten Kolben mit verdünnter Essigsäure angesäuert, der dunkle Niederschlag auf ein Nutschfilter gebracht und rasch mit Wasser ausgewaschen. (Eine mit Essigsäure angesäuerte Vergleichslösung von reinem, alkalischem Natriumhydrosulfit schied während dieser Zeit keinen Schwefel aus.) Über Schwefelsäure bei Zimmertemperatur getrocknet, ist der Niederschlag gelbrot, löst sich in Natronlauge fuchsinrot und stellt also Tetrahydro-pyranthron dar. Nach einigen Stunden (über Nacht) dunkelt er aber, wird rotbraun und löst sich nun in sehr verdünnter, ausgekochter, heißer Natronlauge nur noch zum kleinen Teil und zwar braun mit schwacher, dunkelbrauner Opalescenz, ein Hinweis auf die kolloide Natur der Lösung. Mit Luft durchgeschüttelt, wird die Lösung gelb unter Bildung von Pyranthron, mit Natriumhydrosulfit fuchsinrot unter Bildung von Tetrahydro-pyranthron. Sie enthält also offenbar Dihydro-pyranthron. Der in Lauge unlösliche Teil ist, nach der blauen Lösungsfarbe in konzentrierter Schwefelsäure zu schließen, Pyranthron. Von Analysen mußte natürlich abgesehen werden, auch deshalb, weil die mehrere Prozente betragende Asche nicht ohne gleichzeitige totale Oxydation des Produktes zu Pyranthron hätte entfernt werden können.

Die Beobachtungen machen es höchst wahrscheinlich, daß der dunkle Ton der nicht geseiften Pyranthron-Färbungen verursacht sei durch Dihydro-pyranthron, und zwar — wegen der Unveränderlichkeit der Färbungen gegen kalte Natronlauge — durch Dihydro-pyranthron in der pseudoaciden Form. Dieses verdankt seine Luftbeständigkeit auf der trocknen Faser im Gegensatz zu seiner Luftempfindlichkeit in Substanz jedenfalls dem Umstande, daß es im ersten Falle als Adsorptionsverbindung mit der Faser vorliegt<sup>1)</sup>.

Diese relative Beständigkeit des hydrierten Pyranthrons, verglichen mit der Unbeständigkeit der Hydroverbindungen des Indanthrens und Flavanthrens, deren Hydroverbindungen auch auf der Faser nicht beständig sind, muß auf das Fehlen basischer Gruppen beim Pyranthron zurückgeführt werden, die bekanntlich den Chinontypus beständig, den Hydrochinontypus unbeständig machen.

<sup>1)</sup> Vergl. damit z. B. die Widerstandsfähigkeit der Färbungen von Wolle und Seide durch kolloides Silber. Lüppo-Cramer, Z. f. Ch. u. Ind. d. Kolloide 8, 42, 97 [1911].