

Äther gewaschen wurden. Sie schmolzen bei 236—237° korr. Die Ausbeute betrug 32 mg. Aus den Mutterlaugen wurde noch eine sehr geringe Menge erhalten, ebenso durch Verkochen der amorphen Bromester-Reste mit Pyridin. Zur Analyse wurde im Hochvakuum frisch sublimiert.

3,750 mg Subst. gaben 10,05 mg CO₂ und 2,71 mg H₂O

C₂₁H₂₈O₄ (344,43) Ber. C 73,22 H 8,19%

Gef. „ 73,08 „ 8,09%

Die spez. Drehung betrug $[\alpha]_D^{19} = +185^{\circ} \pm 2^{\circ}$ (c = 0,495 in Methanol).

(12,556 mg Subst. zu 2,532 cm³; l = 1 dm; $\alpha_D^{10} = +1,83^{\circ} \pm 0,02^{\circ}$).

Der Ester zeigt im U. V. Absorptions-spektrum eine starke Bande bei ca. 240 m μ (vgl. theoretischer Teil).

Versuch zur Umlagerung des Diketo-ätio-cholensäure-methylesters aus Corticosteron.

25 mg des Methylesters der Diketo-ätio-cholensäure aus Corticosteron vom Smp. 178°, dem ebenfalls die Formel (XV) zugeschrieben wird, wurden 5 Stunden mit 2 cm³ Pyridin unter Rückfluss gekocht. Es wurde im Vakuum eingedampft, in Äther gelöst und wie oben neutral gewaschen. Die getrocknete Ätherlösung wurde auf ein kleines Volumen eingedampft, mit Pentan nicht ganz bis zur Trübung versetzt und mit einer sehr geringen Spur des Esters vom Smp. 237° aus Digoxigenin beimpft. Es trat bald Krystallisation ein. Die abgetrennten Körner wurden mit Äther-Pentan gewaschen, sie schmolzen aber bei 176—178° und gaben mit dem Ausgangsmaterial keine Schmelzpunkt-Depression. Es war also keine Umlagerung eingetreten.

Die Mikroanalysen wurden im mikroanalytischen Laboratorium des Instituts (Leitung Priv.-Doz. Dr. M. Furter) ausgeführt.

Laboratorium für organische Chemie der
Eidg. Techn. Hochschule Zürich.

98. Zur Kenntnis der Alizarate

II. Mitteilung

von R. Haller.

(31. V. 38.)

An dieser Stelle¹⁾ wurde vor kurzem über neue Erkenntnisse betreffend den Mechanismus der Alizarinrotfärbung berichtet. Vor allem wurde gefunden, dass nach der Färbung eines normalen Alizarinrotes und vor dem Dämpfen desselben, sowohl Fettsäuren als auch Aluminiumalizarat und Calciumalizarat in Juxtaposition und zu-

¹⁾ Helv. 21, 303 (1938).

nächst noch nicht in chemischer Verbindung als Aluminium-Calciumalizarat vorliegen. Die Vereinigung vollzieht sich erst während des länger dauernden Dämpfprozesses, wobei die polymerisierten Fettsäuren als Dispersionsmittel für das komplexe Alizarat fungieren.

Vor dem Dämpfen lassen sich auch die Alizarate mehr oder weniger vollständig durch geeignete Lösungsmittel, wie beispielsweise Methylalkohol, von der Faser abziehen; die Verbindung mit der Faser selbst ist also in diesem Zustande noch eine lockere, im Gegensatz zu der gedämpften Färbung, welche an das genannte Lösungsmittel nurmehr Spuren von Pigment abgibt.

Nun haben weitere Untersuchungen, welche ich in dieser Richtung unternommen habe, besonders eindrucksvoll die Labilität der Pigmentablagerung auf der Faser vor dem Dämpfen erwiesen, aber nicht allein die Labilität, sondern auch die hohe Reaktionsfähigkeit der auf dem Substrat befindlichen Alizarate. Behandelt man nämlich beispielsweise die rotbraune Färbung, wie sie nach der auf S. 303 (loc. cit.) gekennzeichneten Operationsfolge nach dem Färben und vor dem zweiten Ölen und Dämpfen erhalten wird, mit Metallsalzen in wässriger Lösung, bei erhöhter Temperatur, so wird man in allen Fällen eine mehr oder weniger deutlich zutage tretende Farbtonverschiebung feststellen, während mitbehandeltes fertiges Alizarinrot, das die gesamte Behandlungsfolge mitgemacht hat, wenigstens bis zum Avivieren in kochender Seifenlösung, im Farbton vollkommen unbeeinflusst bleibt. Mit Eisen(III)-chlorid, Eisen(II)-sulfat beispielsweise schlägt die Farbe in Schwarzbraun um, mit Zinn(II)-salz entsteht ein blasses Orange, mit Uranylacetat ein Violett, mit Chrom(III)-salzen ein Braunviolett, mit Kupfer(II)-salzen ebenfalls ein Braun. Der Umschlag ist unverkennbar. In allen diesen Fällen bleibt mitbehandeltes, fertiges Alizarinrot unbeeinflusst. Auf der Anwesenheit von überschüssigem Alizarin auf dem Substrat kann das geschilderte Verhalten gegenüber Metallsalzen nicht beruhen, denn ich habe das in Alizarinrot gefärbte Gewebe vor der Vornahme der geschilderten Versuche im *Soxhlet* mit Äther extrahiert. Da auf der von mir gefärbten Ware, wie bekannt, sowohl Aluminiumalizarat als auch Calciumalizarat nebeneinander gelagert sind, habe ich untersucht, wie sich diese beiden Alizarate für sich allein gegen die obengenannten Metallsalze verhalten würden. Zu dem Zweck habe ich geölte Ware in Aluminiumacetat 12° Bé. gebeizt, gedämpft und in Natriumphosphat, statt Kreide fixiert, um jede Möglichkeit der Bildung von Calciumalizarat auszuschalten. Gefärbt wurde diese Probe in einer Suspension von Alizarin in Kondenswasser. Eine zweite Probe wurde analog in Calciumacetat gebeizt, aber in Schlemmkreide fixiert und in Leitungswasser gefärbt.

Beide Proben wurden nun mit verschiedenen Metallsalzen in der Wärme behandelt und überall kräftige Farbtonverschiebungen fest-

gestellt. Jedes Alizarat für sich zeigt also diese Reaktionsfähigkeit Metallsalzen gegenüber.

Nun wurde weiter ein Abschnitt des gefärbten und ungedämpften Gewebes in Eisen(III)-hydroxydsol bei Kochhitze behandelt und dabei konnte festgestellt werden, dass der Farbton sich in keiner Weise änderte. Bei der Wirkung der Eisen(III)-salze auf das ungedämpfte Rot, haben wir es also mit einer ausgesprochenen Ionenreaktion zu tun.

Ich habe nun den Versuch wiederholt, aber nicht mit Alizarat, das auf dem Gewebe fixiert, sondern mit Alizarat, welches nach der Vorschrift von *Liechti* und *Suida*¹⁾ „in vitro“ dargestellt worden war. Dasselbe stellt nach der Extraktion mit Äther, um unverändertes Alizarat wegzulösen, ein schwarzbraunes Pulver dar, welches beim feinen Pulverisieren eine dunkelbordeauxrote Farbe besitzt. Versetzt man eine Suspension dieses Pulvers, aus Aluminiumalizarat bestehend, in Wasser mit einigen Tropfen einer Eisen(III)-chloridlösung, so verändert sich die anfangs bordeauxrote Suspension dieses Aluminiumalizarates in Braun, dann in Braunschwarz und man erhält beim Filtrieren einen schwärzlichen Niederschlag neben einem gelbbraunen Filtrat, das noch überschüssiges Eisen(III)-chlorid enthält. Fällt man dieses Filtrat mit 0,1-n. Natronlauge, so fällt ein blass gelbbrauner, gallertiger Niederschlag aus, der sich mit konz. Natronlauge zum Teil wieder auflöst. Filtrieren ergibt nun ein klares farbloses Filtrat, das beim Neutralisieren mit Ameisensäure eine weisse Gallerte abscheidet, gebildet aus Aluminiumhydroxyd, wiederum löslich in überschüssigem Ätzalkali.

Wir stellen nun die eigenartige Tatsache fest, dass das Aluminiumion durch Eisenion im Alizarat ersetzt wird, unter Bildung von Aluminiumchlorid und Eisenalizarat, also eine Verdrängung von Aluminiumion durch Eisenion.

Ich habe nun eine ganze Anzahl von Metallhydroxyden auf geölter Baumwolle niedergeschlagen und zwar Metallhydroxyde, von denen bekannt ist, dass sie mit Alizarin Lacke zu bilden vermögen, also Beizeigenschaften haben.

Zu dem Zweck wurde in einer 20-proz. Lösung von Türkischrot präparierte Ware 2 Stunden bei $\frac{1}{2}$ Atmosphäre gedämpft und dann in folgenden Lösungen imprägniert:

1. Aluminiumacetat 12° Bé.
2. 50 g Eisen(III)-chlorid pro Liter Wasser.
3. Chrom(III)-acetat 12° Bé.
4. 50 g Uranylacetat pro Liter Wasser.
5. 50 g Kupfer(II)-sulfat pro Liter Wasser.
6. 50 g Zink(II)-sulfat pro Liter Wasser.
7. 50 g Nickel(II)-sulfat pro Liter Wasser.

¹⁾ Mitteilungen des technologischen Gewerbemuseums Wien, 1888, II.

8. 50 g Kobalt(II)-nitrat pro Liter Wasser.
9. Calciumacetat 12° Bé.
10. 50 g Zinn(II)-chlorid pro Liter Wasser.

Man trocknet die imprägnierte Ware und fixiert dieselbe durch eine Passage in einer 50° C warmen 10-proz. Lösung von Natriumphosphat. Man wäscht dann gründlich aus und färbt während 1½ Stunden, erst kalt, dann langsam bis zur Kochhitze treibend in einer Suspension von Alizarin (Dioxy-anthrachinon) in destilliertem Wasser.

Man erhält so mit Aluminiumhydroxyd ein sattes, bräunliches Rot, mit Calciumhydroxyd ein helles Violett, mit Eisen(III)-chlorid ein dunkles Schwarzviolett, mit Uranylacetat ein trübes Violett, mit Kupfer(II)-sulfat ein Rotviolett, mit Zinksulfat ein trübes Violett, mit Kobaltnitrat eine ebensolche Nuance, mit Zinn(II)-chlorid ein trübes Rotorange und mit Chrom(III)-acetat ein Violett.

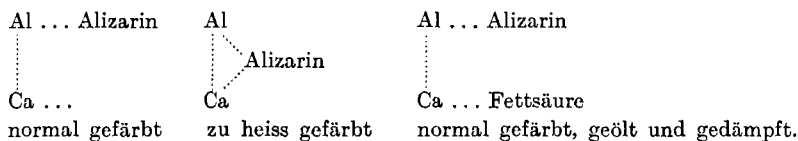
Da wir aus früheren Beobachtungen wissen, dass das Verhalten von beispielsweise Aluminiumalizarat und Calciumalizarat Methylalkohol gegenüber vollkommen verschieden ist, wurden auch diese Färbungen mit siedendem Methylalkohol behandelt, wobei sich die Löslichkeit aus der mehr oder weniger intensiven Färbung des Methylalkohols ergab. Es wurde nun folgendes beobachtet:

1. Der Aluminiumlack löst sich kaum in Methylalkohol, die Lösung wird blassrosa.
2. Der Eisenlack löst sich nur sehr wenig mit violetter Farbe.
3. Der Chromlack ist löslich mit violetter Farbe.
4. Der Uranylack zeigt kräftige Löslichkeit mit intensiv rotvioletter Farbe.
5. Der Kupferlack ist gut löslich mit rotvioletter Farbe.
6. Der Zinklack ist mit rotvioletter Farbe löslich.
7. Der Nickellack ist wenig löslich, ebenso der
8. Kobaltlack.
9. Der Calciumlack löst sich mit violetter Farbe nahezu vollständig.
10. Der Zinnlack ist nahezu unlöslich.

Untersucht man nun weiter das Verhalten dieser auf Basis der verschiedenen Metallbeizen ausgeführten Färbungen gegenüber Metallsalzen in kochender Lösung, so stellen wir fest, dass Eisen(III)-chlorid die Färbungen aller anderen Metallbeizen intensiv zu beeinflussen vermag, was durch sehr einschneidende Farbtonänderungen ohne weiteres zu erkennen ist. Aluminiumsalze, beispielsweise Aluminiumacetat, übt auf keine der erwähnten Färbungen irgendwelchen Einfluss aus. Während wiederum beispielsweise Kupfersalze auf die ungedämpften Färbungen kaum einen Einfluss ausüben, verändern Uranylsalze die Farbtöne aller oben gekennzeichneten Beizenfärbungen sehr intensiv. Zinn(II)-ion verhält sich wieder anders; die ursprünglich mehr oder weniger rotviolette Färbung auf Basis der zweiwertigen Kationen, Kupfer, Kobalt, Nickel und Zink macht nach dem Kochen in der Zinn(II)-chloridlösung der gelbroten, der eigentlichen Zinnlackfärbung, Platz. Chrom(III)-sulfat beeinflusst die Alu-

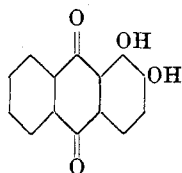
miniumlackfärbung in keiner Weise, ebensowenig die gelbrote Zinnlackfärbung, während die Färbungen auf den anderen Beizensalzen wegen der Gleichartigkeit des Farbtones mit dem der Chromlackfärbung nicht geprüft werden konnten, doch ist anzunehmen, dass auch hier eine Beeinflussung nicht erfolgt.

Dieses Verhalten des ungedämpften Alizarinrotes muss uns lebhaft an eine der ersten Theorien über die Vorgänge beim Alizarinrotprozess erinnern, welche seinerzeit (1903) *Schlieper*¹⁾ aufstellte. Er erklärt, dass falls das Alizarinrot bei niedriger Temperatur oder nur kurze Zeit bei Siedetemperatur gefärbt und darauf rasch abgekühlt worden sei, Aluminiumhydroxyd, Calciumhydroxyd und Farbstoff nebeneinander in unsymmetrischer Lagerung auf dem Substrat vorhanden seien. Werde nun geölt und gedämpft, so träten Ölreste in den Komplex ein, wobei das System eine symmetrische Lagerung der Komponenten zeige. Würden jedoch die Vorsichtsmassregeln der Färbung bei tiefer Temperatur ausser Acht gelassen, so bilde sich von vorneherein ein symmetrisches Gebilde, dem durch keinerlei Mittel mehr Öl einverleibt werden könne. Ein solches Rot könne unter keinen Umständen in das gewünschte feurige Rot übergeführt werden. Folgendes sind drei Stadien der *Schlieper*'schen Auffassung:

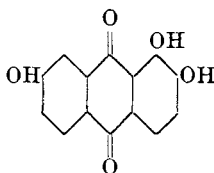


Wir erkennen also schon hier im Rudiment die Reaktionsfähigkeit des ungedämpften Rot und die Stabilität der geölte und gedämpfte Färbung. Diese Theorie ist zwar auf die eigentümliche Technik des *Schlieper*'schen Verfahrens, bei welchem das Öl der Ware erst nach der Färbung zugeführt wird, zugeschnitten, aber trotzdem liegt schon hierin die Erkenntnis von der Reaktionsfähigkeit des ungedämpften Pigmentes im embryonalen Zustande.

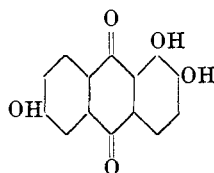
Untersuchen wir das Verhalten der Trioxy-anthrachinone, Anthrapurpurin und Flavopurpurin



Alizarin



Anthrapurpurin



Flavopurpurin

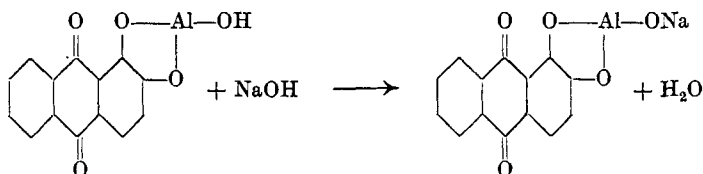
so finden wir, dass das Verhalten der ungedämpften und gedämpften Färbung sehr ähnlich ist den entsprechenden Färbungen des Alizarins,

¹⁾ Bull. Soc. Ind. Mulhouse 1903, 193—207.

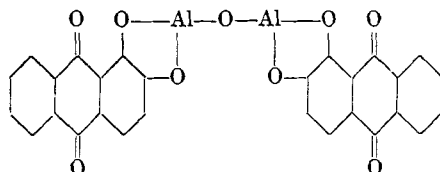
es muss der Ersatz von Aluminiumion durch Eisen(III)-ion offenbar noch leichter vor sich gehen als bei Alizarin, da derselbe schon bei gewöhnlicher Temperatur, nach verhältnismässig kurzer Zeit erfolgt.

Um nun auf die Möglichkeiten der Konstitution des Tonerdelackes des Alizarins zu kommen, möchte ich daran erinnern, was ich in meiner ersten Mitteilung¹⁾ hervorgehoben habe. Vor dem Dämpfen befinden sich Aluminiumalizarat und Calciumalizarat in Juxtaposition nebeneinander, es geht dies aus der Löslichkeit des letzteren Lackes in Methylalkohol hervor, dann aus der Beobachtung, welche in der vorliegenden Abhandlung niedergelegt ist, dass die Lacke in diesem Zustande gegen Metallsalze, besonders Eisen(III)-salze, empfindlich sind, während die gedämpften Lacke diese Reaktionsfähigkeit nicht mehr zeigen.

Ich möchte zur Bekräftigung des Gesagten noch eine kürzlich gemachte Beobachtung heranziehen; gibt man eine Probe ungedämpfter Ware in verdünnte Natronlauge in der Kälte, so färbt sich die Probe sofort blauviolett und beim Kochen nimmt die Lösung eine sehr intensive blauviolette Färbung an. Eine gedämpfte Probe bleibt im Gegensatz dazu in der angewandten Alkalilösung völlig unverändert, ebenso die alkalische Flüssigkeit selbst. Wenn wir nun die mutmassliche Formel für das Aluminiumalizarat beispielsweise ins Auge fassen, so käme zunächst diejenige in Betracht, die seinerzeit *Liebermann*²⁾ seinen Arbeiten zu Grunde legte:



Man könnte allenfalls auch folgende Formel annehmen:



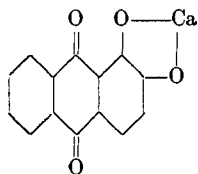
Nachdem aber das Verhalten des ungedämpften Rot gegenüber Natronlauge bekannt geworden ist, dürfte die *Liebermann*'sche Formel die grössere Wahrscheinlichkeit besitzen, da sie die Bildung von Alkali-Aluminium-Alizarat durch die freie Hydroxylgruppe zwanglos ermöglicht, während die zweite Formel mit der Sauerstoffbrücke die Bildung von Alkalializaraten nur unter Spaltung der Molekel gestatten würde. Nachdem die Reaktion mit Ätzkalkali aber schon

¹⁾ Helv. 21, 308 (1938).

²⁾ B. 26, 1574 (1893).

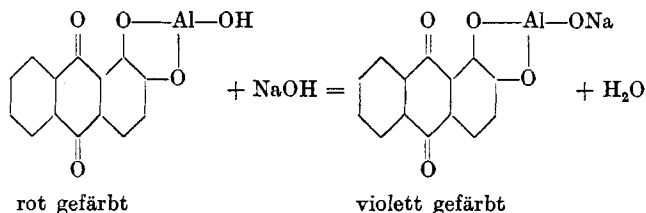
in der Kälte beginnt, ist anzunehmen, dass dem Aluminiumalizarat die erstere Formel zu Grunde liegt.

Zur Unterstützung dieser meiner Anschauung über die Konstitution des Aluminiumalizarates diene die Beobachtung, dass beispielsweise die Färbungen mit Salzen zweiwertiger Metalle, also das Calciumalizarat, das Kupferalizarat, das Zinkalizarat in der alkalischen Lösung keinerlei Farbänderung zeigen, wobei auch die Lösung selbst vollkommen ungefärbt bleibt, während dagegen eine Färbung von Eisen(III)-alizarat das Alkali in der Wärme kräftig violettblau anfärbt. Nimmt man die Formel für Calciumalizarat als auf der folgenden Grundlage aufgebaut an, so erscheint uns das Verhalten plausibel:



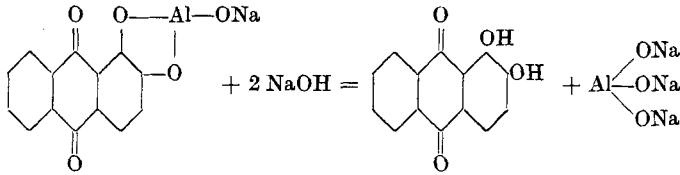
Bemerkenswert ist, dass auch die Färbung auf Basis von Uranyl-salz nicht unbeträchtliche Mengen Alizarat an die alkalische Lösung abgab, während die Chromlackfärbung wieder völlig unverändert blieb.

Würde nun aber die oben angeführte Gleichung für die Einwirkung von Ätzalkalien auf das Aluminiumalizarat auf Grund der *Liebermann'schen* Formel richtig sein, so müsste beim Ansäuern der in der Kälte mit Alkali behandelten Färbung das ursprüngliche Rot wieder regeneriert werden. Es ist dies auch tatsächlich der Fall; behandelt man eine ungedämpfte Färbung in 0,1-n. kalter Natronlauge, so ändert die Farbe in Violett und die alkalische Flüssigkeit nimmt selbst eine solche Farbe an. Neutralisiert man nun vorsichtig, so wird das ursprüngliche Rot wieder völlig regeneriert. Die erste Phase der Einwirkung der Natronlauge in der Kälte wird also nach folgender Gleichung verlaufen:



In der Hitze verläuft die Reaktion wohl anders, denn das ursprüngliche Rot lässt sich durch Neutralisation nicht mehr regene-

rieren. Die Reaktion wird, der Abscheidung von Dioxy-anthrachinon nach zu schliessen, folgendermassen verlaufen:



Es erfolgt also unter diesen Bedingungen völlige Aufspaltung des Aluminiumalizarates unter Regeneration des Dioxy-anthrachinons.

Der Vollständigkeit halber ist ergänzend zu dem oben geschilderten Verhalten sowohl von Aluminiumalizarat, dann auch von Eisen(III)-alizarat in kochender Natronlauge zu bemerken, dass man beim Aluminiumalizarat neben Alizarin auch Aluminiumhydroxyd in dem violetten Extrakte nachweisen kann, während im Falle des Eisen(III)-alizarates, das gebildete Eisen(III)-hydroxyd als in Alkali unlöslich als braune, in Säure lösliche Färbung auf der Faser abgelagert bleibt.

Wenn wir eingehend von der Erzeugung des Alizarates auf der vegetabilischen Faser gesprochen haben, so findet merkwürdigerweise die Erzeugung desselben Pigmentes auf der animalischen Faser keinerlei besondere Beachtung. Wenn auch die Echtheitseigenschaften des auf Wolle gefärbten Alizarinrot nicht an die auf Baumwolle heranreichen, so hat doch das Rot auf der animalischen Faser und seine Bildung ein besonderes Interesse, da die Genesis vollkommen abweicht von dem bisher Bekannten. Wir haben gesehen, wie bedeutungsvoll der Dämpfprozess bei dem auf Baumwolle gefärbten Rot in Bezug auf die Widerstandsfähigkeit des fertigen Pigmentes ist, dass weiter das Öl ein zwar nicht chemisch bedingtes, aber unentbehrliches Glied in der Kette der Rotkomponenten darstellt und dass zuletzt die Anwesenheit des Kalkes, trotz der absolut geringen Echtheit des Calciumalizarates, für die aussergewöhnliche Echtheit des Rot von grundsätzlicher Bedeutung ist. Alle diese Bedingungen brauchen beim Rot auf animalischer Grundlage nicht erfüllt zu sein. Die Anwesenheit von Kalk ist bei der Wolle nicht erforderlich, trotzdem dieser als Zusatz zum Färbebad empfohlen wird¹⁾. Jedemfalls erhält man bei der Färbung bei Anwendung von Alizarin SW als saure Vorfärbung und Nachbehandlung mit Aluminiumion allein ein lebhaftes Scharlach, mit einem Gemisch von Alaun und Calciumacetat ein trübes Violetrot. Mit Calciumion allein resultiert auf saurer Vorfärbung ein lebhaftes Violett. Ein Ölen der zu färbenden Ware ist völlig entbehrlich und infolgedessen auch das bei der Baumwolle unentbehrliche Dämpfen. Die Färbung des roten

¹⁾ Hummel-Knecht, Färberei und Bleicherei, 1891, S. 336.

Pigmentes auf Wolle vollzieht sich völlig im Rahmen der Färbung der üblichen Beizenfarbstoffe auf animalischem Material.

Während die ungedämpfte Baumwollfärbung in kochendem Eisessig nahezu völlig abgezogen wird, es bleibt nurmehr eine blasse Rosafärbung erhalten, die gedämpfte Färbung aber nahezu intakt bleibt, wird die in Alizarin auf Aluminiumhydroxydbeize gefärbte Wolle gelborange, vermutlich durch Spaltung des Lackes unter Freiwerden des Alizarins.

Nun hat sich Herr *Fierz-David*¹⁾ zu meiner in dieser Zeitschrift²⁾ veröffentlichten Arbeit geäußert. Er glaubt, dass der von mir beschriebene Mechanismus nicht dem Verlauf des Alizarinfärbeprozesses entspricht, obwohl am Schluss der Notiz doch die Meinung vertreten wird, dass der rote Komplex sich im Dampf bilde, was auch meine Ansicht ist. Wie sich dieser rote Komplex bildet, darüber sagt Herr *Fierz* nichts.

Die Meinung aber, dass zur Bildung des leuchtenden Rot Fettsäuren nicht nötig seien, ist unrichtig. Auf fettsäurefreien, mit Aluminiumhydroxyd und Calciumhydroxyd in der üblichen Weise vorbereiteten Ware erhält man im Färbebad eine ganze ungenügende Pigmentierung, die durch den normalen Dämpfprozess von 1—2 Stunden bei $\frac{1}{2}$ Atmosphäre kein „leuchtendes Alizarinrot“, sondern ein stumpfes, mageres Bordeaux ergibt. Es wäre wohl auch sehr verwunderlich gewesen, wenn die Operation des Ölens der Gewebe oder Gespinste, die viele Jahre „conditio sine qua non“ für das leuchtende Rot bildete, sich als überflüssig erwiesen hätte. Weglassung der zeitraubenden Ölbehandlung ist, solange als man Alizarinrot färbt, immer wieder versucht worden, ohne dass es je gelang, so das normale Alizarinrot zu erhalten³⁾.

Ich habe übrigens eine solche fettsäurefreie Färbung hergestellt und ihr Verhalten gegenüber einer normalen untersucht. Die Reaktionen der gedämpften Probe stimmen mit der auf dem üblichen Wege dargestellten und gedämpften vollkommen überein. Eisessig greift das Rot bei erhöhter Temperatur nur langsam an, ungedämpfte Proben werden rasch entfärbt, 0,1-n. Natronlauge verändert selbst bei Siedehitze kaum und Eisen(III)-salze sind ohne Wirkung. Das Dämpfen hat also auch bei der fettsäurefreien Probe zur Bildung des Aluminium-Calcium-Alizarates geführt. Zur Bildung des leuchtenden Alizarinrotes fehlte aber lediglich die Dispergierung des komplexen

¹⁾ Helv. 21, 432 (1938). ²⁾ loc. cit.

³⁾ Herr *Fierz-David* erwähnt, dass man zur Herstellung des festen Pigmentes (ich nehme an, dass er hier den in der Malerei vielfach verwendeten Krapplack meint) keinerlei Fettsäure brauche. Ich verweise diesbezüglich auf einige Darstellungsvorschriften derartiger Pigmente, wie sie in der *Ullmann'schen Encyclopädie der technischen Chemie* 1914, Bd. V, S. 276 niedergelegt sind, und bei welchen durchwegs ein Zusatz von Türkischrotöl erfolgt.

Lackes, weil das Dispergierungsmittel, die Fettsäure, nicht beteiligt war. Die von mir früher gemachten Beobachtungen werden durch diese Feststellung wiederholt bestätigt.

Nun habe ich noch versucht, die ungeölte Färbung, nachdem sie nachträglich geölt wurde, durch Dämpfen in die normale Alizarinrotfärbung überzuführen, aber ohne Erfolg: die Färbung wurde eher bläulich, war aber weit entfernt von der auf normalem Wege erzeugten Pigmentierung. Es ist dies deswegen auffallend, weil es tatsächlich Verfahren gibt, wie beispielsweise das *Schlieper-Baum'sche* Alizarinrotverfahren, bei welchen das Öl nach dem Färbeprozess auf die Ware gebracht wird. Allerdings wird gerade bei diesen Verfahren Wert darauf gelegt, dass die Färbung bei nicht zu hoher Temperatur, oder dann nur sehr kurz und dass die Trocknung ebenfalls nicht bei zu hoher Temperatur, oder auch dann nur sehr kurz durchgeführt wird, da sonst die symmetrische „Form“ des Komplexes entsteht, welche jede Ölwirkung illusorisch macht. Wir finden hier wiederum die Bestätigung einer schon verhältnismässig alten Beobachtung, welche in der *Schlieper'schen* Theorie des Alizarinrotfärbeprozesses ihren Niederschlag gefunden hat.

Daraus ist zu entnehmen, dass in der Tat der Art der Färbung und wohl auch der darauf folgenden Trocknung, wenn das Öl erst nach der Färbung appliziert wird, für den guten Ausfall der Färbung grosse Bedeutung zukommt. Die beiden Alizarate, Aluminiumalizarat einerseits und Calciumalizarat andererseits sind in einem gemeinsamen labilen Zustande auf der Faser und es braucht zur Vereinigung beider reaktionsfähigen Substanzen nur den Anstoss durch bestimmte Temperatureinwirkung, um sie zum sehr stabilen reaktionsträgen Komplex zu vereinigen. Zweifellos scheint aber das günstigste Medium für diesen Zusammentritt beider zum symmetrisch aufgebauten Komplex die Dispersion der einzelnen Komponenten im schmelzenden Öl zu sein. Damit erhält die alte primitive Erklärung *Schlieper's* die ihr gebührende Bestätigung.

Riehen bei Basel, den 21. Mai 1938.

99. Über Onocerin¹⁾

von J. Zimmermann.

(1. VI. 38.)

Gelegentlich der Auffindung des Erythrodiols in den Cocafrüchten¹⁾ zeigte es sich bei der Literaturdurchsicht, dass es von Interesse wäre, die dort unter „zweiwertige Phytosterine“ genannten

¹⁾ 3. Mitteilung über Triterpen-diole. 2. Mitt. Helv. 19, 247 (1936), 1. Mitt. R. 51, 1200 (1932).