

4. Affinität von Farbstoff I zu DU PONT-Nylon 66, 68 und 610. – Wie bereits erwähnt³⁾, handelte es sich bei den genannten Fasern um ausserordentlich hochverstreckte Polyamide, deren Farbstoffadsorptionsgleichgewichte sich deshalb nur sehr langsam einstellen. Aus den Daten der Tab. 4 der vorangehenden Mitteilung³⁾ kann man erkennen, dass das wahre Gleichgewicht nach 24 Std. Färbezeit bei DU PONT-Nylon 610 und 68 zu 88% bzw. 86%, bei DU PONT-Nylon 66 jedoch nur zu 79%, erreicht wurde. Zur Berechnung der Affinitäten dienten die F_L korrr.- und F_F korrr.-Werte der Messpunkte 2 der Tab. 5 der vorhergehenden Arbeit³⁾.

SUMMARY

1. A series of ten neutral-dyeing 1:2 chromium and cobalt complexes of some *o,o'*-dihydroxy-monoazo dyes has been investigated with respect to their dyeing characteristics.

2. Partition between liquid phases (water/ethyl ether and water/ethyl acetate) and dyeing behaviour of these dyes run parallel: One group is relatively hydrophobic and follows a solution mechanism in polyamide dyeing. The other group is less soluble in organic solvents and dyes polyamide fibres predominantly through a salt binding mechanism.

3. Affinities are calculated for the salt binding mechanism of 6 dyestuffs and three polyamides (nylon 66, 68 and 610), based on REMINGTON & GLADDING's zwitterion model for polyamides.

4. In partition between an aqueous buffer ($\text{pH}_{20^\circ} = 6,84$) and organic solvents it is the complex acid which is dissolved in the organic phase. In the aqueous phase the dyestuffs form aggregates.

Institut für Farbenchemie Universität Basel

167. Der Färbemechanismus neutralziehender Metallkomplexfarbstoffe: III. Adsorptionsisothermen auf Naturseide und Wolle

4. Mitteilung über textilchemische Untersuchungen¹⁾

von **G. Back** und **Hch. Zollinger**

(4. VI. 59)

Das Färben natürlicher Proteinfasern, wie Naturseide oder vor allem Wolle, ist eingehender als alle anderen färbetheoretischen Probleme untersucht worden²⁾. Die auf thermodynamischen Prinzipien aufgebaute Theorie der sauren Wollfärbung zeigt, dass bei der Applikation anionischer Farbstoffe aus saurem Färbebad auf Wollfasern primär eine elektrostatische Bindung der Farbstoffanionen durch protonierte Aminogruppen der Proteinfaser für den Färbevorgang wesentlich ist (Salzbindungsmecha-

¹⁾ 3. Mitteilung: G. BACK & HCH. ZOLLINGER, *Helv.* **42**, 1526 (1959).

²⁾ C. L. BIRD, *Theory and Practice of Wool Dyeing*, London 1950; P. ALEXANDER & R. F. HUDSON, *Wool, its Chemistry and Physics*, London 1950; T. VICKERSTAFF, *Physical Chemistry of Dyeing*, 2. Aufl., London 1954, Kap. XI und XII; Zusammenfassungen: L. PETERS, *J. Soc. Dyers Col.* **71**, 174, 725 (1955); C. L. BIRD, *Theory and Practice of Wool Dyeing*, 2. Aufl., London 1958.

nismus); zur Wahrung der Elektroneutralität wird eine entsprechende Zahl von Gegenionen gebunden.

Die Affinitäten der verschiedenen Typen von sauren Farbstoffen zu Wolle und Naturseide unterscheiden sich in charakteristischer Weise: Die Farbstoffe können bei um so höheren pH-Werten appliziert werden, je grösser ihre Affinität zum verwendeten Fasermaterial ist.

Komplizierter aufgebaute, saure Farbstoffe von relativ hohem Molekulargewicht, wie beispielsweise die Walkfarbstoffe, können neben der Salzbindung vermutlich noch weitere Bindungen mit der Proteinfaser eingehen, die vorwiegend unpolarer Natur sein dürften³⁾⁴⁾. Auf Grund ihrer höheren Affinitäten zu Proteinfasern kann mit derartigen Farbstoffen bereits aus neutralem Bad gefärbt werden.

Bisher sind keine quantitativen Untersuchungen über den Färbemechanismus von 1:2-Metallkomplexfarbstoffen auf Naturseide und Wolle (Proteinfasern) bekannt geworden. Aus der Färbekinetik von Irgalan-Farbstoffen hat vor einigen Jahren SCHETTY³⁾ qualitative Rückschlüsse auf das Aufziehvermögen dieser Farbstoffe auf Wolle gezogen.

Mit der vorliegenden Arbeit untersuchen wir, ob sich der Färbemechanismus der neutralziehenden Metallkomplexfarbstoffe auf Wolle ebenfalls wie bei Polyamidfasern aus zwei Teilvorgängen, einem Salzbindungs- und einem Lösungsmechanismus, zusammensetzt. Hierbei übertragen wir die bei Untersuchung der Verhältnisse bei Polyamidfasern¹⁾⁵⁾⁶⁾ erhaltenen, grundlegenden Ergebnisse auf die Färbvorgänge bei den chemisch und physikalisch beträchtlich komplizierteren, natürlichen Proteinfasern.

Die Färbgleichgewichte auf Naturseide und Wolle wurden nach den bereits beschriebenen Methoden⁵⁾ untersucht. Wir verwendeten zwei Metallkomplexfarbstoffe, die beim Färben von Polyamidfasern je einem der beiden formulierten Färbemechanismen bevorzugt folgen, nämlich den als Farbstoff I bezeichneten Chromkomplex für den Salzbindungs- und Farbstoff VI für den Lösungsmechanismus. Die Konstitution dieser Verbindungen findet man in der vorangehenden Veröffentlichung⁶⁾. Die Auswertung der Gleichgewichtsmessungen und die Darstellung der Ergebnisse wurde analog vorgenommen wie bei den früheren Untersuchungen an Polyamidfasern. In den Fig. 1 und 2 sind die Adsorptionsisothermen der Farbstoffe I und VI auf Naturseide bzw. Wolle bei $\text{pH}_{90} = 7,03$ («Puffer A») graphisch dargestellt.

Der Verlauf der Adsorptionsisothermen auf *Naturseide* (Fig. 1) zeigt, dass bei beiden Farbstoffen der Färbvorgang demjenigen auf Polyamidfasern ähnlich ist. Farbstoff VI wird unter den gleichen Versuchsbedingungen in weit grösserer Menge aufgenommen wie Farbstoff I. Wir vermuten daher, dass in diesem Fall neben dem Salzbindungsmechanismus, der von vorneherein zu erwarten war, der Lösungsmechanismus ebenfalls deutlich zur Geltung kommt. Da es nicht gelingt, die Aminogruppen der Naturseide ohne weitgehende Zerstörung des Fasergefüges zu acetylieren, ist es aller-

³⁾ C. SCHETTY, J. Soc. Dyers Col. **71**, 705 (1955); Textil-Rundschau **11**, 216 (1956).

⁴⁾ A. MEGGY, J. Soc. Dyers Col. **66**, 510 (1950); H. GERSTNER, Melliand Textilber. **32**, 388 (1951); C. PRESTON, Hexagon-Digest **11**, 31 (1952); A. N. DERBYSHIRE & R. H. PETERS, J. Soc. Dyers Col. **71**, 530 (1955).

⁵⁾ G. BACK & HCH. ZOLLINGER, Helv. **41**, 2242 (1958).

⁶⁾ G. BACK & HCH. ZOLLINGER, Helv. **42**, 1539 (1959).

dings nicht möglich, den Anteil des Salzbindungsmechanismus mit Hilfe einer Adsorptionsisotherme auf entsprechendem acetyliertem Material (ähnlich wie bei Polyamidfasern) zu ermitteln. Der Vergleich der Adsorptionsisothermen der beiden Farbstoffe zeigt jedoch, dass eine weitgehende Analogie der Färbevorgänge auf Polyamidfasern und Naturseide besteht, wenn auch die Farbstoffaufnahmefähigkeit der Naturseide aus chemischen und physikalischen (fasermorphologischen) Gründen weit höher ist.

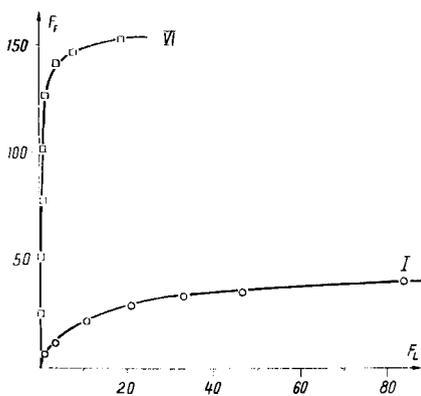


Fig. 1. Adsorptionsisothermen der Farbstoffe I und VI auf Naturseide (100°, $\text{pH}_{90} = 7,03$)

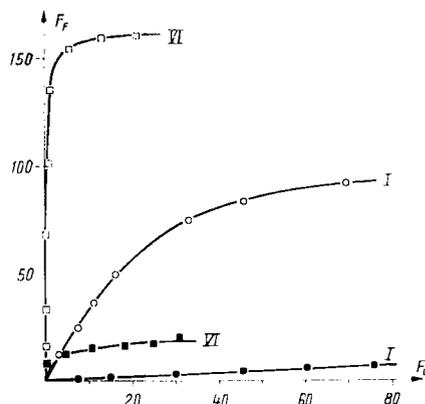


Fig. 2. Adsorptionsisothermen der Farbstoffe I und VI auf Wolle (o, □) und acetylierter Wolle (•, ■) (100°, $\text{pH}_{90} = 7,03$)

Unter vergleichbaren Bedingungen nimmt die *Wollfaser* im Gleichgewicht mehr Farbstoff auf als die Naturseide. Das Verhalten der beiden Farbstoffe entspricht, wie bei Polyamidfasern und Naturseide, der Bevorzugung des Salzbindungs- bzw. des Lösungsmechanismus. Der Verlauf der Konzentrationsisothermen auf acetylierter Wolle lässt uns allerdings vermuten, dass unter den gegebenen Gleichgewichtsbedingungen auch der hydrophobere Farbstoff VI vor allem von denjenigen basischen Gruppierungen der Wollfaser gebunden wird, welche ihrerseits der Acetylierung zugänglich sind. Der Lösungsmechanismus kommt hier kaum mehr zur Geltung. Die grosse Zahl der primären Aminogruppen in der Wollfaser und ihr polarer Charakter begünstigen ein Überwiegen des Salzbindungsmechanismus. Daneben wäre aber auch denkbar, dass der über den Lösungsmechanismus aufgenommene Farbstoff zugleich vom Gehalt der Faser an basischen Gruppen beeinflusst wird. PALMER⁷⁾ hat derartige Zusammenhänge beim Färben von Polyamidfasern nachweisen können.

Unsere Vorstellungen über den Färbemechanismus der neutralziehenden Metallkomplexfarbstoffe auf natürlichen Proteinfasern, denen zufolge auch bei diesem Substrat mit einem Salzbindungs- und einem Lösungsmechanismus zu rechnen ist, stimmen mit den von SCHETTY⁸⁾ in anderem Zusammenhang geäusserten Ansichten über dieses Problem überein. Die Affinität der 1:2-Metallkomplexfarbstoffe zu Proteinfasern nimmt mit dem hydrophoben Charakter der Farbstoffe zu. Dies spricht dafür, dass auch bei den natürlichen Proteinfasern die Möglichkeit zusätzlicher Bindungskräfte zwischen Faser und Farbstoff gegeben ist.

⁷⁾ H. PALMER, Zeits. ges. Text. Ind. **57**, 603 (1955).

Von Interesse wäre der Vergleich der Affinitäten dieser Komplexfarbstoffe auf Naturseide und Wolle mit der Affinität auf Polyamiden, über deren Berechnung wir in der vorangehenden Arbeit⁸⁾ berichtet haben. Da aber die Interpretation von Färbeisothermen auf Wolle und Naturseide oberhalb des isoelektrischen Punktes dieser Fasern noch mancherlei Unsicherheiten prinzipieller Natur enthält⁸⁾, haben wir von der Berechnung von $-\Delta\mu^\circ$ für Farbstoff I abgesehen. Die Echtheitsproben (z. B. Waschechtheiten) der neutralziehenden Komplexfarbstoffe unterscheiden sich auf Wolle und Seide einerseits, Polyamidfasern andererseits nicht so stark, als dass man sichere qualitative Schlüsse auf Affinitätsdifferenzen auf verschiedenen Substraten ziehen könnte. Ausserdem muss immer wieder darauf hingewiesen werden, dass bei den Echtheitsproben der Gleichgewichtszustand nicht erreicht wird, so dass die Echtheitsbewertung kein reines Mass für die Affinität ist, sondern eine Grösse darstellt, in der noch kinetische Faktoren enthalten sind.

Experimenteller Teil

1. Fasermaterialien. – *Naturseide.* Entbastetes, unerschwertes Seidengarn wurde im Soxhlet zuerst mit Alkohol, dann mit Äther je 6 Std. extrahiert, nach Entfernung der Lösungsmittel mit Wasser angefeuchtet, in Stücke von 1 cm Länge geschnitten, 24 Std. bei 70° getrocknet und in einer Schliffflasche aufbewahrt.

Wolle. Gewaschenes, neutral eingestelltes Wollgarn wurde in derselben Weise wie Naturseide extrahiert, geschnitten, getrocknet und aufbewahrt.

*Acetylierung von Wolle nach dem CASSELLA-Verfahren*⁹⁾. 12 g Wollgarn wurden 2 Std. bei 105° vorgetrocknet, darauf in einer Mischung aus 46,8 g Acetanhydrid, 120 g Eisessig, 4,5 g konzentrierter Schwefelsäure und 2,5 g Diäthylamin 1½ Std. bei 58° digeriert. Die Fasern wurden abfiltriert, mit Alkohol und dest. Wasser gründlich gewaschen, 12 Std. lang in einer Ammoniaklösung von pH 8 liegengelassen, in fließendem Wasser einige Std. gespült, bei 70° getrocknet und wie die obigen Fasersorten aufbewahrt. Die acetylierte Wolle war geruchfrei, jedoch gelblich verfärbt.

Wir verzichteten, wie früher bei Polyamidfasern, auch bei den natürlichen Proteinfasern Naturseide und Wolle auf eine Berücksichtigung des Feuchtigkeitsgehaltes; durch sofortiges Abfüllen der nach dem Trocknen noch warmen Fasern in dicht schliessende Schliffflaschen konnte der Feuchtigkeitsgehalt niedrig und für unsere Zwecke ausreichend konstant gehalten werden.

2. Färbegleichgewichte. – Wir wendeten die früher eingehend beschriebene⁵⁾ Methodik zur Bestimmung der Färbegleichgewichte an. Zeit-Adsorptionsisothermen des Farbstoffs I bei pH 7,03 (Puffer A)⁶⁾ und 100° auf Naturseide und Wolle zeigten, dass eine Färbezeit von 6 Std. zur Einstellung der Färbegleichgewichte bei beiden Fasertypen genügte. Im Vergleich zu Polyamidfasern verwendeten wir jedoch erheblich höhere Farbstoffeinwaagen, da Naturseide und besonders Wolle ein mehrfach grösseres Aufnahmevermögen für derartige Farbstoffe aufweisen.

Tabelle 1. Färbegleichgewichte auf Naturseide

Messpunkt	Farbstoff			
	I		VI	
	F _L	F _F	F _L	F _F
1	1,22	7,04	0,07	25,5
2	3,72	12,8	0,17	51,2
3	10,8	21,7	0,30	76,8
4	20,8	28,9	0,54	102,0
5	33,6	32,8	0,83	127,5
6	46,7	35,2	4,00	141,5
7	83,0	41,4	7,70	146,0
8	123,0	42,8	18,8	152,0

⁸⁾ Vgl. z. B. B. BENSON & P. LAROSE, *Canad. J. Res.* **F 28**, 238 (1950), und besonders A. B. MEGGY, *J. Soc. Dyers Col.* **66**, 510 (1950).

⁹⁾ CASSELLA, *DRP.* 390 994.

Tabelle 2. Färbegleichgewichte auf Wolle und acetylierter Wolle

Messpunkt	Farbstoff							
	I				VI			
	Wolle		acetylierte Wolle		Wolle		acetylierte Wolle	
	F _L	F _F	F _L	F _F	F _L	F _F	F _L	F _F
1	3,66	12,5	7,30	0,99	0,00	17,1	0,32	8,22
2	7,38	25,0	15,1	1,52	0,10	34,1	5,72	12,8
3	10,8	37,8	30,2	2,99	0,34	68,1	11,0	15,9
4	15,9	49,0	45,5	4,32	0,68	102,0	18,0	16,2
5	23,5	62,3	60,6	5,80	1,19	135,5	24,5	17,5
6	33,2	74,6	76,0	7,00	5,68	154,0	31,2	20,0
7	45,8	83,0			13,0	159,0		
8	69,2	91,8			21,0	161,5		

SUMMARY

1. Adsorption isotherms of two neutral dyeing 1:2 chromium complex dyes without ionized substituents on wool, acetylated wool and silk have been determined.

2. In principle, the dyeing mechanism of these dyes on these fibres shows the same characteristics as on polyamides investigated in former papers: two processes, namely salt formation with basic groups of the fibre and a solution mechanism, proceed simultaneously. On wool, the solution mechanism is of minor importance.

3. The affinity of one of these dyes for wool *via* the salt binding mechanism has been calculated. It is lower than its affinity for nylon 66.

Institut für Farbenchemie, Universität Basel

168. Psilocybin und Psilocin, zwei psychotrope Wirkstoffe aus mexikanischen Rauschpilzen¹⁾

von A. Hofmann, R. Heim, A. Brack, H. Kobel, A. Frey, H. Ott,
Th. Petrzilka und F. Troxler

(11. VI. 59)

Eine besonders faszinierende Gruppe unter den Zauberdrogen bilden die mexikanischen Rauschpilze. Ihre Geschichte ist in dem prächtig illustrierten zweibändigen Werk «Mushrooms Russia and History» des Ehepaares VALENTINA PAVLOVNA und R. GORDON WASSON²⁾ und in der soeben erschienenen Monographie von R. HEIM und

¹⁾ Auszugsweise vorgetragen (A. H.) am "International Meeting of Neuro-Psycho-Pharmacology", Rom, 8.-13. September 1958, und am Symposium der Königl. Niederländ. Vereinigung für Biochemie, Amsterdam, 7. November 1958. – Vorläufige Mitteilungen: A. HOFMANN, R. HEIM, A. BRACK & H. KOBEL, *Experientia* **14**, 107 (1958); A. HOFMANN, A. FREY, H. OTT, TH. PETRZILKA & F. TROXLER, *ibid.* **14**, 397 (1958); A. HOFMANN & F. TROXLER, *ibid.* **15**, 101 (1959). Diese vorläufigen Mitteilungen wurden in den Sammelband «Les Champignons hallucinogènes du Mexique» (vgl. Fussnote ²⁾) übernommen.

²⁾ Pantheon Books, New York 1957.