

Mitteilung aus dem wissenschaftlichen Laboratorium der Deutschen Hydrierwerke A.-G., Rodleben bei Roßlau in Anhalt

Über das Wesen der Substantivität

Von Erik Schirm

(Eingegangen am 21. Oktober 1935*)

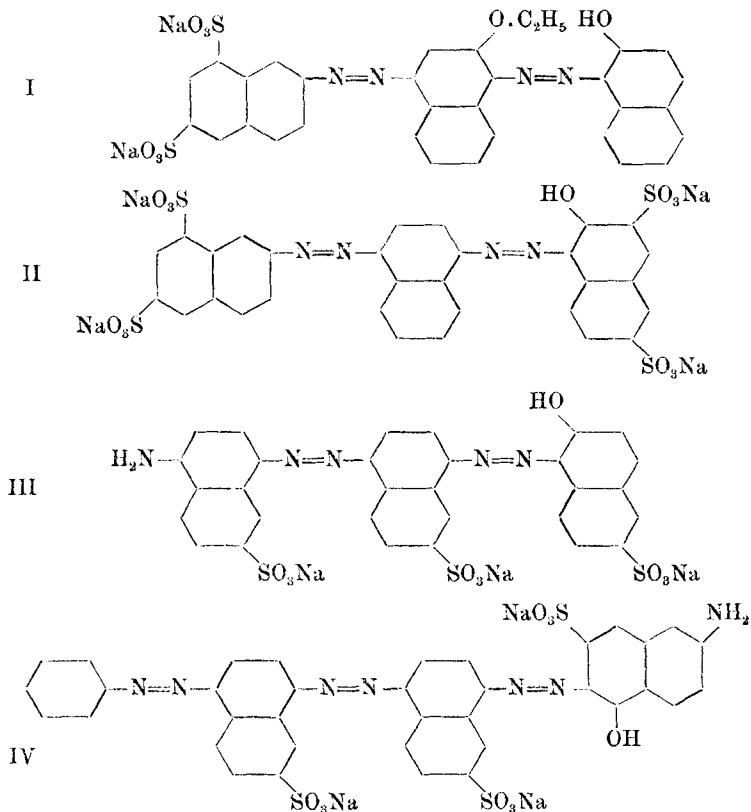
Unter „Substantivität“ versteht man die Eigenschaft gewisser Farbstoffe, Leukofarbstoffe und Farbstoff-Zwischenprodukte, aus wäßriger Lösung auf Cellulose und cellulosehaltiges Fasermaterial wie Baumwolle, Jute, Papierstoff, Viscoseseide oder dergl. „aufzuziehen“, d. h. von diesen Materialien mehr oder weniger aufgenommen und festgehalten zu werden. Die Art der Bindung zwischen substantivem Farbstoff und Cellulose wird heute allgemein als eine Adsorption aufgefaßt, im Gegensatz zur Anfärbung der tierischen Faser, von der heute mit Sicherheit behauptet werden kann, daß sie auf chemischer Bindung beruht.

Alle substantiven Farbstoffe haben bekanntlich die Eigenschaft gemeinsam, kolloide wäßrige Lösungen zu bilden, eine Erscheinung, die zweifellos ihren Grund in der chemischen Konstitution dieser Farbstoffe hat, wie erst kürzlich wieder von W. Schramek und E. Goette¹⁾ betont worden ist. Nun haben zwar die substantiven Farbstoffe durchschnittlich ein höheres Molekulargewicht als die nicht substantiven, es ist aber keineswegs so, daß etwa alle höher molekularen Farbstoffe nun auch kolloid seien und Affinität zur Cellulose besäßen. Von den beiden in ihrem molekularen Bau sehr ähnlichen Farbstoffen, dem Diaminblau 6 G der Formel I [Schultz-

*) Als versiegeltes Schreiben bei der Schriftleitung der Chemiker-Zeitung hinterlegt am 21. Mai 1932; vgl. dies. Journ. [2] 144, 89 (1935).

¹⁾ Schramek u. Goette, Kolloid-Beihefte 34, 218—269; Chem. Zentralbl. 1932, I, 1577.

Julius, Farbstoff-Tabellen (1914), Nr. 271] und dem Naphthol-schwarz B (II) (Sch.-J. Nr. 272), ist nur der erstere substantiv, der zweite dagegen läßt Baumwolle völlig weiß. Hieraus sowie aus einer Reihe analoger Fälle hat man geglaubt, den Schluß ziehen zu müssen, daß ein „bipolarer“ Charakter des Farbstoff-

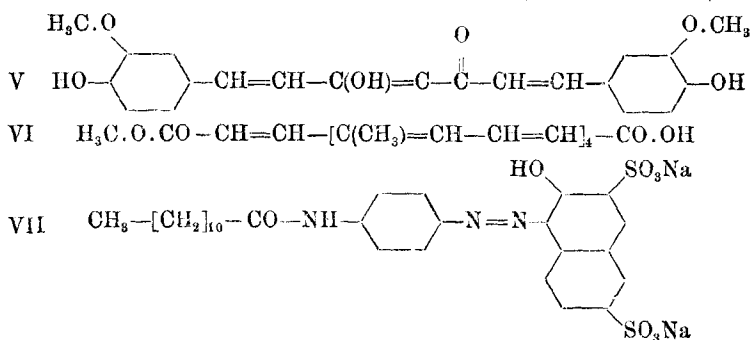


moleküls, Anhäufung der „hydrophilen“ Atomgruppen (im vorliegenden Falle der SO_3Na -Gruppen) an einem Ende des Moleküls für das Auftreten von Substantivität notwendig sei, ähnlich wie bei den capillaraktiven Stoffen, den Seifen, höheren Alkylsulfonsäuren, Schwefelsäure-Halbestern der höheren Fettalkohole²⁾. Dem steht aber gegenüber, daß bei gar nicht in

²⁾ Paul Ruggli u. Arthur Zimmermann, *Helv. chim. Acta* **14**, 101—126; *Chem. Zentralbl.* 1931, I, 3113—3114.

diesem Sinne „bipolar“ konstituierten Farbstoffen, wie z. B. beim Diaminogenblau B B von Cassella (III) [Sch.-J. Nr. 273^{*)}] oder beim Benzolichtblau F R von Bayer (IV) ausgesprochene Substantivität vorhanden ist.

Man hat weiterhin den kettenförmigen Bau des Farbstoffmoleküls für die Substantivität verantwortlich machen wollen³⁾, und in der Tat ist allen substantiven Farbstoffen ein mehr oder weniger langgestrecktes Molekül eigen, wie besonders schön an einer Reihe substantiver Naturfarbstoffe zu sehen ist, von welchen das Curcumin (Formel V zeigt aus gewissen Gründen die Enolform; vgl. unten) (Sch.-J. Nr. 927) und das Bixin (VI)⁴⁾



angeführt seien. Daß aber weder diese Kettenstruktur, noch die Kolloidlöslichkeit, noch die „Bipolarität“ eines Farbstoffs das wirklich Entscheidende für das Auftreten von Substantivität ist, ergibt sich daraus, daß der Farbstoff gemäß Formel VII, den ich durch Kondensation von Laurinsäure mit p-Phenylendiamin, Diazotierung des Lauroyl-p-phenylendiamins und Kupplung mit R-Salz (2-naphthol-3,6-disulfonsaurem Natrium) dargestellt habe, nur schwach substantive Eigenschaften besitzt, trotzdem er nach den bisherigen Vorstellungen sehr stark substantiv sein müßte; denn er ist im höchsten Grade kolloid: Ganz dünne, heiße Lösungen schäumen seifenartig und erstarren beim Abkühlen zu einer Gallerte. Außerdem ist seine Mole-

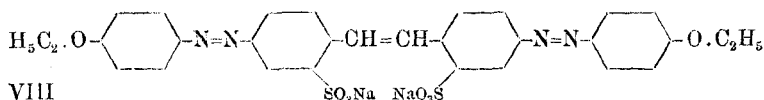
^{*)} Der ähnlich gebaute wichtige schwarze Wollfarbstoff Naphthylaminschwarz D ist nicht substantiv!

³⁾ Vgl. z. B. Friedländer, Färberztg. 1912, Heft 20, S. 434; Rev. gén. Mat. color. 1909, 283; Melliands Textilber. 12, Nr. 6, S. 402.

⁴⁾ Richard Kuhn u. Alfred Winterstein, Helv. chim. Acta 11, 427—431; Chem. Zentralbl. 1928, I, 2840.

külstruktur „linear“ (kettenförmig) und in idealer Weise „bipolar“.

Einen bedeutenden Schritt vorwärts in der Erkenntnis des Wesens der Substantivität bildet die Veröffentlichung Kurt H. Meyers: „Cellulosestruktur und substantive Farben“⁵⁾, in welcher der Autor, ausgehend von seiner zusammen mit H. Mark⁶⁾ gegebenen Erklärung des Feinbaus der Cellulose, zum ersten Male mit Nachdruck darauf hinweist, daß die Bindung zwischen Farbstoff und Cellulose nur dadurch zustandekommen kann, daß die freien Partialvalenzen an der Oberfläche der Cellulose-Krystallite durch starke Partialvalenzen der Farbstoffmicellen abgesättigt werden. Kurt H. Meyer verlegt den Ursprung dieser Valenzkräfte in gewisse vielfach in den Farbstoffmolekülen anzutreffende Atomgruppen, wie die Hydroxylgruppe (den Hydroxylgruppen der Cellulose entsprechend!) und vor allem in die Carbonamidgruppe CO—NH, ohne aber damit den Kern der Sache getroffen zu haben. Es gibt nämlich, wie schon länger bekannt, eine Reihe substantiver Farbstoffe, die weder Hydroxyl- noch Carbonamidgruppen enthalten, ja überhaupt keine der sonst meist anzutreffenden „auxochromen“ Gruppen. Hierzu gehören z.B. das Naphthamin gelb N von Kalle (Sch.-J. Nr. 617)⁷⁾, das Chrysophenin G (VIII)



und Diamingoldgelb (Sch.-J. Nr. 304, 431) von Cassella, zwei Farbstoffe, bei denen das Hydroxyl durch Verätherung „verschlossen“ ist, und ferner die Gruppe der sogenannten „Stilbenfarbstoffe“ (Sonnengelb, Mikadogelb usw.; Sch.-J. Nr. 9—18). Der Sitz der substantivierenden Partialvalenzen kann also zum mindesten nicht auf die von Kurt H. Meyer genannten Atomgruppen beschränkt sein. Daß bei der Micellbildung — um bei den Meyer-Markschen Vorstellungen zu bleiben — von Cellulose einerseits, Farbstoff andererseits sowohl, als auch bei der substantiven Anfärbung der Dipolcharakter zum

⁵⁾ Kurt H. Meyer, Melliands Textilber. 9, 573—575 (1928).

⁶⁾ Kurt H. Meyer u. H. Mark, Ber. 61, 593 (1928).

⁷⁾ Fierz-David, Grdleg. Op. d. Farbenchem. (1922), S. 163.

Ausdruck kommt — sich also nicht gleichartige (Hydroxylgruppen), sondern ungleichartige, entgegengesetzte elektrische Ladungen besitzende Atome oder Atomgruppen aneinandertagern — sei nur nebenbei bemerkt. Auch auf die den physikalischen Eigenschaften der Cellulose besser gerecht werdenden Anschauungen H. Staudingers⁸⁾, wonach die Cellulosebausteine keine Micellen, sondern Fadenmoleküle sind, wie sie von Staudinger auch in den „Polyenen“ (Kautschuk usw.) angenommen werden, kann ich hier nicht näher eingehen.

Prüft man den Molekülbau der bekannten substantiven Farbstoffe in ihrer Gesamtheit auf das Vorhandensein eines allen gemeinsamen Merkmales, so findet man, daß sie alle

ein vielgliedriges System konjugierter Doppelbindungen

enthalten, wie wiederum aus der Strukturformel des Curcumins (V) und Bixins (VI) besonders klar ersichtlich ist⁹⁾. Aber ein solches konjugiertes System enthalten auch alle substantiven Azofarbstoffe, wie die in Formel IX gewählte Schreibweise der Struktur des Kongorots deutlich macht. Von der einen zur anderen auxochromen Aminogruppe erstreckt sich ein kettenförmiges System von acht konjugierten Doppelbindungen, die allerdings hier bis auf die beiden Azogruppen aromatischen Ringsystemen angehören. Diese Grundbedingung für das Zustandekommen von Substantivität macht es verständlich, daß die künstlichen substantiven Farbstoffe fast ausschließlich Azofarbstoffe sind, die ja alle eine mehr oder minder kettenförmige Struktur haben. Es ist ganz offenbar, daß die Restvalenzen des ungesättigten Systems, die nach der Thieleschen Regel vorzugsweise an den *Enden* der Kette konjugierter Doppelbindungen wirksam werden, die Ursache der Substantivität sind. Natürlich erreichen diese Nebenvalenzkräfte erst von einer gewissen Kettenlänge

⁸⁾ H. Staudinger, Ber. 64, 2721—2724; Chem. Zentralbl. 1932, I, 214.

⁹⁾ Eine der Doppelbindungen des Curcumins, diejenige der Carbo-nylgruppe, ist eine sogenannte „gekreuzte“ Doppelbindung⁹⁾.

⁹⁾ K. Auwers u. F. Eisenlohr, dies. Journ. [2] 84, 37—121 (1911); Chem. Zentralbl. 1911, II, 521.

des konjugierten Systems ab solche Stärkegrade, daß Substantivität auftritt; sie sind auch als die Ursache der kolloiden Beschaffenheit der wäßrigen Lösungen substantiver Farbstoffe zu betrachten. Die Zahl der das „substantivierende“ System bildenden Doppelbindungen scheint nirgends unter acht hinabzugehen; man prüfe daraufhin die bisher besprochenen und in der Folge angeführten Formeln.

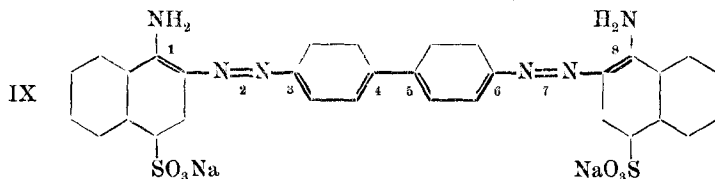
Nach dem soeben Gesagten hat man den Vorgang des substantiven Färbens als eine Aufeinanderfolge zweier Einzelvorgänge aufzufassen. Zunächst wird der Farbstoff vermöge seiner kolloiden Beschaffenheit von der Faser adsorbiert, dann erfolgt festere Bindung durch Betätigung der beiderseitigen Partialvalenzen von Farbstoff und Substrat. Daß in Hinblick auf die langgestreckte Form der Cellulosebausteine eine kettenförmige Gestalt der Farbstoffmoleküle der festen gegenseitigen Bindung durch reihenweise Absättigung der beiderseitigen Partialvalenzen besonders förderlich sein muß, wurde schon von Kurt H. Meyer betont⁵⁾. Eine starke Stütze der Auffassung der substantiven Färbung als einer Betätigung besonders starker Restvalenzen ist die von J. M. Preston¹⁰⁾ aus optischen Erscheinungen abgeleitete orientierte Adsorption der substantiven Farbstoffe durch die Faser.

Wir wollen nunmehr zusehen, ob die soeben aufgestellte Hypothese über das Wesen der Substantivität brauchbar ist, um die substantivierende Wirkung gewisser Azofarbstoff-Zwischenprodukte und gewisser Atomgruppierungen gegenüber anderen zu erklären und womöglich auch über den Grad dieser Wirkung Aufschluß zu geben. Das klassische Beispiel einer substantivierenden Farbstoffkomponente ist das Benzidin; die von ihm sich ableitenden Farbstoffe sind fast sämtlich substantiv. Weitere ähnlich wirkende Zwischenprodukte bzw. Atomgruppierungen sind die vielverwendete 2,5,7-Aminonaphtholsulfonsäure (J-Säure), in geringerem Grade die 2,8,6-Aminonaphtholsulfonsäure (Gamma-Säure), ferner der Oxazol-, Thiazol-, Imidazol- und neuerdings der Cyanurring (Ciba). Auch die Harnstoffbildung zwischen zwei Farbstoff- oder Zwischen-

¹⁰⁾ J. M. Preston, Journ. Soc. Dyers Colourists 47, 312—319; Chem. Zentralbl. 1932, I, 516.

produkt-Molekülen, die eine freie Aminogruppe besitzen, mittels Phosgen¹¹⁾ wurde als Substantivität hervorrufend erkannt, desgleichen die einmalige¹²⁾ oder kettenförmig zweimalige¹³⁾ Aminobenzoylierung der J-Säure oder anderer Zwischenprodukte¹⁴⁾ oder Farbstoffe¹⁵⁾.

Was zunächst das Benzidin betrifft — gleiches gilt von den übrigen Benzidinbasen wie Tolidin, Dianisidin usw. —, so bringt es vier konjugierte Doppelbindungen (außer den beiderseits anschließenden Azogruppen) in das Molekül der Benzidinfarbstoffe hinein (vgl. Formel IX), so daß, wie bereits



oben erwähnt, in den einfachsten Benzidinfarbstoffen bereits acht konjugierte Doppelbindungen zwischen den Auxochromen vorhanden sind. Dem gegenüber liefert das isomere *o, o'*-Diamino-diphenyl nur zwei konjugierte Doppelbindungen; die den Benzidinfarbstoffen analogen Farbstoffe seiner *p, p'*-Disulfonsäure sind nicht substantiv¹⁶⁾, wozu auch noch der „Knick“ im Molekül dieser Farbstoffe wesentlich beitragen mag.

Vergleichen wir dann einmal drei der für die Synthese von Azofarbstoffen wichtigsten Amino-naphthol-sulfonsäuren, die 2,5,7-, die 2,8,6-Aminonaphthol-sulfonsäure und die 1,8,3,6-Aminonaphthol-disulfonsäure (H-Säure) an Hand ihrer Formelbilder. Die erstgenannte, abgekürzt J-Säure genannt (X), substantiviert bekanntlich sehr stark und ist aus diesem Grunde sowohl als solche, wie auch in Form verschiedener Abkömmlinge mit der wichtigste Baustein der neueren substantiven

¹¹⁾ Bayer, D.R.P.P. 116200, 122904, 132511; Frdl. 6, 200, 954, 957.

¹²⁾ Ciba, D.R.P.P. 151017, 170045; Frdl. 7, 439, 8, 174.

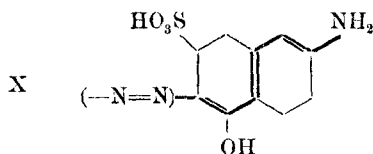
¹³⁾ Bayer, D.R.P. 240827; Frdl. 10, 193.

¹⁴⁾ z. B. Höchster Farb., D.R.P. 208968; Frdl. 9, 391.

¹⁵⁾ z. B. Ciba, Anm. G. 30170; Frdl. 10, 913 oder Du Pont, Am. P. 1739031; Chem.-techn. Übers. 1930, 135; Chem.-Ztg. 55, Fortschrittsber. 5, 77.

¹⁶⁾ J. Feldmann, Helv. chim. Acta 14, 751—778; Chem. Zentralbl. 1931, II, 1279—1280.

Farbstoffe. Bei alkalischer Kupplung (der praktisch wichtigste Fall) einer Diazoniumverbindung führt von der (in der Formel in Klammern beige-setzten) Azogruppe ein System von drei

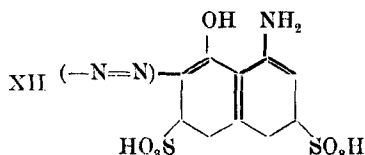
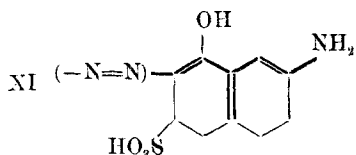


konjugierten Doppelbindungen, das der Deutlichkeit halber in der Formel stark ausgezogen ist, zickzackförmig durch das J-Säuremolekül bis zur Aminogruppe, wodurch das außerhalb des J-Säuremoleküls vorhandene konjugierte System (vgl. z. B. Farbstoff IV) um drei Doppelbindungen vermehrt wird, also nur um eine weniger als beim Benzidin. Dementsprechend ist auch die substantivierende Kraft der J-Säure einzuschätzen, wobei allerdings noch zu berücksichtigen ist, daß die J-Säure im Gegensatz zum Benzidin zwei auxochrome Gruppen enthält, die ohne Zweifel substantivitäts-verstärkend wirken. Ich will hier gleich die Frage beantworten, warum ich das konjugierte System nur bis zur auxochromen Gruppe rechne bzw. bis zu der von der Kupplungsstelle entferntesten auxochromen Gruppe. Ich bin dabei von der Erwägung ausgegangen, daß die auxochrome Gruppe, und zwar in besonderem Maße die Aminogruppe, infolge ihres (nach der Wernerschen Theorie „koordinativ“) ungesättigten Charakters die Partialvalenzen des angeschlossenen konjugierten Systems aufzunehmen und zusammen mit ihren eigenen nach außen wirksam zu machen befähigt ist. Damit soll natürlich nicht gesagt sein, daß die über die auxochrome Gruppe hinausreichenden Doppelbindungen (vgl. Formel IX) unwirksam seien. Für ihre Bewertung dürfte es wohl statthaft sein, das optische Verhalten heranzuziehen und eine Parallelität zwischen substantivierender und bathochromer Wirkung anzunehmen. Dann hätten wir einen Maßstab für die substantivierende Wirkung des nicht substituierten Benzolkernes in der Feststellung, daß derselbe optisch $1\frac{1}{2}$ aliphatischen Doppelbindungen gleichzusetzen ist¹⁷⁾.

¹⁷⁾ R. Kuhn u. A. Winterstein, *Helv. chim. Acta* 12, 899—903; *Chem. Zentralbl.* 1929, II, 2782.

Für den Naphthalinkern liegen derartige Messungen anscheinend noch nicht vor, wären aber von Interesse.

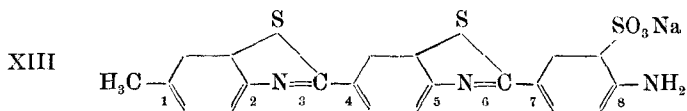
Nach dieser Abschweifung wollen wir nunmehr zur Betrachtung der Gamma-Säure (XI) in ihrer Rolle als Azokomponente übergehen. Bei ihr finden wir, daß das intramolekulare System konjugierter Doppelbindungen von der Azo- zur Aminogruppe ebenfalls aus 3 Doppelbindungen besteht, von denen aber die mittlere „gekreuzt“ ist⁹⁾, während bei der J-Säure die drei Doppelbindungen linear hintereinander geschaltet sind. Die schwächer substantivierende Wirkung der Gammasäure muß durch diesen Strukturunterschied verursacht sein, und zwar offenbar durch die Verringerung der Kettenlänge des konjugierten Systems; denn diese Kettenlänge ist, wie schon oben auseinandergesetzt, von entscheidender Bedeutung für den Grad der Substantivität.



Wenden wir uns schließlich den Bindungsverhältnissen innerhalb des H-Säure-Moleküls (XII) bei ihren alkalisch gekuppelten Azofarbstoffen zu, so sehen wir, daß von den drei Doppelbindungen zwischen Azo- und Aminogruppe nur eine linear ist, die beiden anderen dagegen „gekreuzt“ sind. Gegenüber der Gammasäure ist also das konjugierte System wiederum verkürzt, unter weiterer starker Substantivitäts-Verringerung der entsprechenden Farbstoffe. Störend wirkt hier vielleicht auch noch der Umstand, daß die Aminogruppe winklig zur Azogruppe am Naphthalinkern sitzt, im Gegensatz zu der mehr linearen Anordnung bei der J- und Gamma-Säure. Ob auch die zweite Sulfonsäuregruppe der H-Säure zu deren nicht-substantivem Charakter beiträgt, bleibe dahingestellt im Hinblick darauf, daß auch die der H-Säure konstitutiv sehr ähnliche S-Säure (1,8,4-Aminonaphthol-sulfonsäure) mit nur einer SO_3H -Gruppe nicht substantivierend wirkt.

Wir hätten uns weiterhin mit der Gruppe der den Oxazol-, Thiazol- und Imidazolring enthaltenden substantiven Farbstoffe zu beschäftigen, zu welchen das schon lange be-

kannte Primulin gehört. Seiner unter Nr. XIII gegebenen Formel¹⁸⁾ zufolge*) enthält es ein System von acht konjugierten, linear angeordneten Doppelbindungen, wie wir es bereits oben (Kongorot!) für das Zustandekommen einer ausgesprochenen Substantivität als erforderlich erkannt hatten. Es ist aber anzunehmen, daß auch den Brücken-Schwefelatomen ein gewisser Anteil bei der Bildung der Substantivität zukommt,



wegen ihres, wenn auch nicht sehr ausgeprägten ungesättigten Charakters. Das gleiche gilt für das einfacher gebaute Dehydrothio-toluidin, das zwar nicht selbst substantiv ist, aber substantive Azofarbstoffe liefert. Wie bekannt, kann der Schwefel in den substantiven Thiazolfarbstoffen ohne Einbuße der Substantivität durch Sauerstoff oder die Imidogruppe ersetzt werden. Diese Oxazol- und Imidazolfarbstoffe bringen gegenüber den Thiazolfarbstoffen für unser Thema nichts prinzipiell Neues, so daß sich ein näheres Eingehen auf sie hier erübrigt.

Von den zu Beginn dieses Abschnitts aufgeführten, empirisch aufgefundenen Fällen substantivierender Molekülstrukturen beansprucht die Benzoylierung und ein- oder zweimalige Amino-benzoylierung von Farbstoffen oder Zwischenprodukten im Hinblick sowohl auf die neue Substantivitätshypothese als auch auf die praktische Bedeutung der hierher gehörigen Farbstoffe besonderes Interesse; gleiches gilt von der ebenfalls stark substantivierend wirkenden Harnstoffbildung zwischen zwei Farbstoffmolekülen.

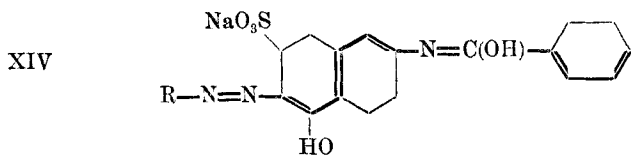
Durch das D.R.P. 127141 von Bayer¹⁹⁾ ist bekannt gegeben worden, daß die Farbstoffe der in der Aminogruppe benzoylierten J-Säure stärker substantiv sind als diejenigen der J-Säure selbst. Diese Tatsache erklärt sich zwanglos mit Hilfe unserer neuen Hypothese, wenn man sich die Carbon-

¹⁸⁾ Fierz-David, a. a. O. S. 160.

*) Nach Schultz-Julius (a. a. O.) Nr. 616 enthält das Primulin drei hintereinander geschaltete Benzothiazolkerne.

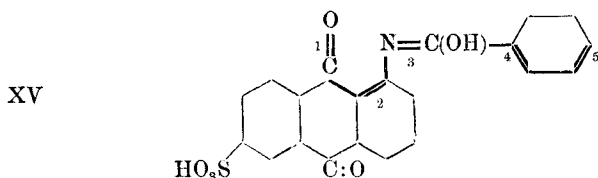
¹⁹⁾ Bayer, Frdl. 6, 952.

amidgruppe CO—NH enolisiert denkt. Die Azofarbstoffe der Benzoyl-*J*-Säure erhalten dann die folgende Strukturformel (XIV), bei der wie früher das System konjugierter



Doppelbindungen hervorgehoben ist. Zu den drei Doppelbindungen im Naphthalinkern der *J*-Säure kommt also noch eine „extranucleare“ (aliphatische), statt der Aminogruppe ist eine Hydroxylgruppe vorhanden und dazu kommt noch ein Benzolkern, dem wir nach einer früher gemachten Annahme die substantivierende Wirkung von $1\frac{1}{2}$ aliphatischen Doppelbindungen zuerteilen können.

Die im Vorstehenden gemachte Voraussetzung einer Enolisierung der Carbonamidgruppe ist durch folgende Tatsache wohl begründet: Nach dem D.R.P. 223069 von Bayer²⁰⁾ sind die Acylamino-anthrachinon-sulfonsäuren sogenannte „saure Wollfarbstoffe“. Auf Grund der erwähnten „Enolhypothese“ der Carbonamidgruppe wäre beispielsweise der 1-Benzoylamino-anthrachinon-6-sulfonsäure die Formel XV zu geben. Dem

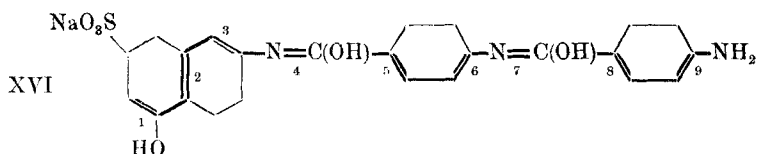


gegenüber sind die Acyl-alkylamino-anthrachinon-sulfonsäuren nach D.R.P. 199713 fast farblose, als Farbstoffe ganz ungeeignete Körper. Sie müssen demnach eine andere Konstitution haben als die nicht alkylierten Acylamino-anthrachinon-sulfonsäuren. Da bei ihnen die Enolform unmöglich ist, liegt es nahe, das Unterscheidungsmerkmal der beiden Körperklassen in der Keto-Enol-Tautomerie zu suchen, also den nicht N-alkylierten Acylamino-anthrachinon-sulfonsäuren die Enolformel zu geben. Diese wird gestützt durch den Farbstoffcharakter der

²⁰⁾ Bayer, Frdl. 10, 607.

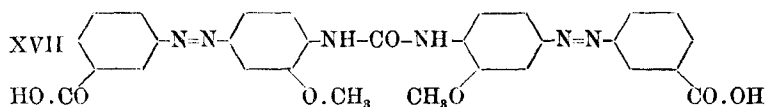
Acylamino-anthrachinon-sulfonsäuren, der durch die fünf in der Formel numerierten konjugierten Doppelbindungen gut erklärt werden kann.

Wirkt, wie wir eben sahen, die Benzoylierung der J-Säure substantivitäts-verstärkend, so ist dies in noch höherem Maße zu erwarten bei Einführung einer Aminogruppe in den Benzoylrest, am besten in Parastellung zur „Carbonylgruppe“ (die aber keine echte Carbonylgruppe ist! ¹²⁾). Führt man in die so erhaltene Aminobenzoyl-J-Säure nochmals den Aminobenzoylrest ein ¹³⁾, so gelangt man zu dem in Formel XVI wiedergegebenen Zwischenprodukt mit neun von einem Auxochrom zum anderen



reichenden konjugierten Doppelbindungen, von denen nur eine (Nr. 1) gekreuzt ist. Auf Grund der neuen Hypothese ist daher ohne weiteres die praktisch bestätigte Tatsache voranzusehen, daß dieser farblose Körper substantiv ist. Er kann wie ein Farbstoff auf Baumwolle „gefärbt“ und die „Färbung“ mit Diazoniumverbindungen zu wirklichen Farbstoffen entwickelt oder aber auf der Faser diazotiert und mit Azokomponenten entwickelt werden.

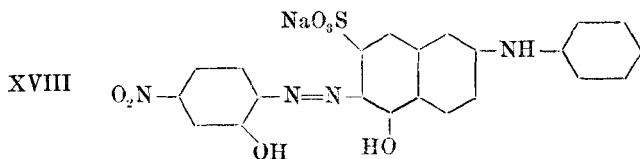
Was nun die substantivierend wirkende Harnstoffbildung zwischen zwei Molekülen eines an sich nicht substantiven Farbstoffs betrifft — als Beispiel sei in Formel XVII das Benzollichtgelb 4 G L von Bayer angeführt ²¹⁾ —, so kann man sich



die Harnstoffgruppe nach dem Vorhergehenden „halbseitig“ enolisiert vorstellen: $R-N=C(OH)-NH-R$. Allerdings hindert hier die rechts bestehenbleibende NH-Gruppe die Bildung eines geschlossenen Systems konjugierter Doppelbindungen von der einen Farbstoffhälfte zur anderen; aber die Erfahrung

²¹⁾ F. Ullmann, Enzyklop. techn. Chem., 2. Aufl., 2, 36 (1928).

lehrt, daß eine solche in die Kette der Doppelbindungen eingeschobene Iminogruppe die Substantivität nicht aufhebt. Als Beweis hierfür seien beispielsweise die substantiven Azofarbstoffe aus *p,p'*-Diamino-diphenylamin erwähnt (z. B. das Diphenylechtschwarz von Geigy; Sch.-J. Nr. 295), die man sich aus den entsprechenden Benzinfarbstoffen durch Einschiebung der NH-Gruppe zwischen die Benzolkerne des Benzinrestes entstanden denken kann. Im Chlorantilichtviolett BLN der Ciba²³⁾ (XVIII) übt der in die Aminogruppe der *J*-Säure

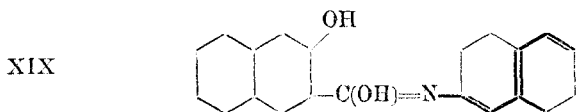


eingeführte Phenylrest eine deutlich substantivierende Wirkung aus. Die einfachen, nicht phenylierten Monoazofarbstoffe der *J*-Säure sind für praktische Zwecke nicht substantiv genug. Einen weiteren Fall werden wir später in den substantiven Hydrazonfarbstoffen (vgl. Formel XXVIII) kennen lernen. Diese Befunde erklären sich aus dem koordinativ ungesättigten Charakter der Iminogruppe; auf sie übertragen sich in ähnlicher Weise, wie dies oben für die Aminogruppe ausgeführt worden war, die Restvalenzen der beiderseitig anschließenden konjugierten Systeme. Im Gegensatz hierzu sind die analog gebauten Disazofarbstoffe des *p,p'*-Diamino-diphenylmethans nicht substantiv. Die Methylengruppe zwischen den beiden Benzolkernen ist eben gesättigt und verhindert damit vollkommen eine gegenseitige Verstärkung der in den beiden Farbstoffhälften vorhandenen Partialvalenzen. Ähnlich liegen die Dinge bei den *p,p'*-Diamino-dibenzylfarbstoffen²²⁾ und bei dem später zu besprechenden Farbstoff der Formel XXIV. Stark substantiv sind aber wiederum die Disazofarbstoffe des *p,p'*-Diamino-stilbens — vgl. z. B. das wichtige Chrysophenin G (VIII) — infolge der ungesättigten Äthylenbrücke zwischen den beiden Benzolkernen, die ein geschlossenes, langkettiges System konjugierter Doppelbindungen herstellt.

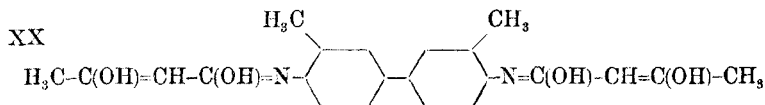
²²⁾ F. Ullmann, Enzyklop. techn. Chem., 2. Aufl., 2, 39 (1928).

²³⁾ Fierz-David, a. a. O., S. 146.

Interessante und praktisch wichtige Fälle unterschiedlicher Substantivität liegen noch vor in der „Naphthol AS“-Gruppe der sogenannten „Eisfarben“. Für die Erzielung einer möglichst innigen Bindung des Farbstoffs an die Faser und damit einer guten Reibechtheit der Färbung ist es wichtig, daß das mit der sogenannten „Grundierung“ zunächst auf die Faser gebrachte „Naphthol“ substantiv ist. Dem Fachmann sind die deutlich merkbaren Unterschiede in der Substantivität der verschiedenen „Naphthole“ wohlbekannt. Das ursprüngliche „Naphthol AS“ von Griesheim-Elektron, das Beta-oxynaphthoesäureanilid, ist nur wenig substantiv, desgleichen das „Naphthol ASBO“, das Beta-oxynaphthoesäure-alpha-naphthalid. Dagegen zeigt das „Naphthol ASSW“ (XIX), das



Beta-naphthalid der Beta-oxynaphthoesäure, eine deutlich erhöhte Substantivität, ohne Zweifel eine Folge davon, daß beim Beta-naphthylamin zum Unterschiede vom Alpha-naphthylamin von der Aminogruppe aus drei lineare konjugierte Doppelbindungen quer durch den Naphthalinkern führen, ähnlich wie wir es oben bei der J-Säure sahen. Ganz allgemein gilt überhaupt die Regel, daß Beta-naphthylamin-Derivate substantiver sind als die Derivate des Alpha-naphthylamins. Daß schließlich das „Naphthol ASG“ (XX; Enolform!) eine ausgesprochene Substantivität besitzen muß, ergibt sich nach der neuen Hypothese unmittelbar aus der Formel.

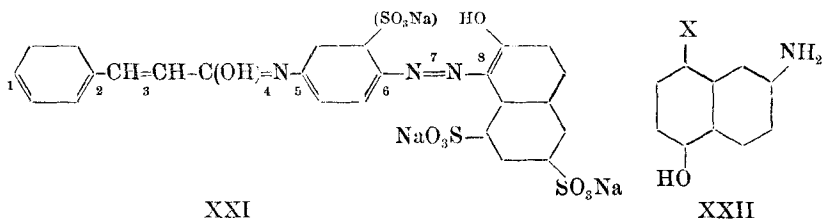


Konnten wir in dem vorhergehenden Abschnitt nachweisen, daß das Auftreten oder Nicht-Auftreten und die mannigfachen Abstufungen der Substantivität bei einer ganzen Reihe von Farbstoffen und Zwischenprodukten gut mit Hilfe der neuen Hypothese erklärbar sind, so haben wir uns jetzt noch mit der eingangs erwähnten Erscheinung auseinanderzusetzen, daß von zwei beinahe gleich aufgebauten Farbstoffen mit dem gleichen

System konjugierter Doppelbindungen der eine (I) substantiv, der andere nicht-substantiv ist (II). Nun hat Nr. II zu den zwei Sulfonsäuregruppen der Anfangskomponente, die beiden Farbstoffen gemeinsam ist, noch zwei weitere Sulfonsäuregruppen im Naphtholrest, denen somit die Schuld an dem Verschwinden der Substantivität bei II zugeschrieben werden muß. Daß Sulfonsäuregruppen (wie auch Nitrogruppen) der Substantivität abträglich sind, ist zwar schon länger bekannt, aber man ist dieser Tatsache nicht weiter nachgegangen. Insbesondere hat man sich bisher keine Rechenschaft darüber gegeben, warum in bestimmten Fällen die Sulfonsäuregruppen substantivitätshemmend wirken, in anderen Fällen nicht. Da die große Mehrzahl der substantiven Farbstoffe ihre Wasserlöslichkeit den in ihrem Molekül vorhandenen Sulfonsäuregruppen verdankt, handelt es sich hier offenbar um ein wichtiges Problem. Vergleichen wir nun die substantiven Farbstoffe I und III hinsichtlich der Stellung der Sulfonsäuregruppen mit dem nicht substantiven Farbstoff II, so finden wir, daß bei I und III keine Sulfonsäuregruppen an denjenigen Kohlenstoffringen stehen, welche zusammen mit den Azogruppen und Auxochromen das substantivierende System der konjugierten Doppelbindungen bilden, während dies bei II der Fall ist. Für diese Regel gibt es viele weitere Beispiele; ich will hier aber nur noch eines anführen, das ich bei meinen eigenen Arbeiten auffand, und das damit den Anstoß zur Aufstellung obiger Regel gab. Ich hatte aus weiter unten erörterten Gründen den Farbstoff Cinnamoyl-phenylendiamin \longrightarrow G-Salz (XXI) dargestellt, der sich meiner Erwartung gemäß als stark substantiv erwies, aber für normale Färbungen zu schwer löslich war. Als ich dann, um ihn löslicher zu machen, die eingeklammerte Sulfonsäuregruppe einführte, war der Farbstoff zwar gut löslich geworden, hatte aber seine Substantivität fast ganz eingebüßt.

Die eben gegebene Regel ist nun nicht etwa so zu verstehen, daß Sulfonsäuregruppen in den zum konjugierten System gehörenden Ringen überhaupt nicht vorkommen dürfen (vgl. z. B. IV, IX, XIII, XVIII!), sondern nur in dem Sinne, daß bei jedem substantiven Farbstoff ein gewisser Teil des Komplexes konjugierter Doppelbindungen frei von „störenden“

Gruppen bleiben muß, wobei unter störenden Gruppen vornehmlich Sulfonsäuregruppen zu verstehen sind, aber unter Umständen auch andere Gruppen, z. B. Nitrogruppen, oder bei Benzidinfarbstoffen Substituenten in Meta-Stellung zu den Azogruppen des Benzidinrestes²⁴⁾. Im Hinblick darauf, daß



substantive Farbstoffe in wäßriger Lösung stets kolloid sind, andererseits bei dem nicht-substantiven Farbstoff 2,2'-Dimethylbenzidin-disazo-Naphthionsäure (dem Meta-Isomeren des substantiven Benzopurpins 4 B S) nachgewiesen worden ist, daß er in Lösung nur geringe Molekülassoziation zeigt²⁴⁾, muß man annehmen, daß die störenden Gruppen die Zusammenlagerung vieler Moleküle zu Micellen hemmen, sei es, daß eine Art von „sterischer Hinderung“ vorliegt, wie bei den Farbstoffen des Meta-substituierten Benzidins angenommen werden kann, sei es, daß Heteropolarität (Nitrogruppen!) oder hydrophiler Charakter mit Neigung zur Solvatbildung (Sulfonsäuregruppen!) die Moleküle voneinander getrennt hält. Bei der J-Säure stört die Sulfonsäuregruppe in 7-Stellung scheinbar nicht; immerhin wäre es denkbar, daß Aminonaphthole etwa der Formel XXII, wobei X beispielsweise gleich CH_3 oder O.CH_3 sein könnte, noch stärker substantivierende Azokomponenten sein würden als die J-Säure. Dagegen liegen Beobachtungen vor, nach welchen das Alpha-naphthylamin als „Mittelkomponente“ substantiver Dis- und Tris-azofarbstoffe manchmal besser durch die Clevesäuren vertreten wird²⁵⁾, wofür die Farbstoffe III und IV Beispiele bieten. Danach scheint ein möglichst gleichförmig über die ganze Kettenlänge

²⁴⁾ Conmar Robinson u. Harold A. T. Mills, *Proceed. Roy. Soc., London, Serie A* 131, 576—595, 596—611 (1931); *Chem. Zentralbl.* 1932, I, 584—585.

²⁵⁾ *Farbw. Leonhardt, D.R.P.* 121667; *Frdl.* 6, 996; Cassella, *D.R.P.* 127362; *Frdl.* 6, 997; vgl. auch *Frdl.* 6, 838.

verteilter Dipolcharakter des Farbstoffmoleküls quer zu seiner Längsachse für die Substantivität günstig zu sein. Dies wird verständlich, wenn man annimmt, daß bei der Zusammenlagerung langkettiger Moleküle (z. B. Fettsäuren) zu Micellen Dipolmomente innerhalb der einzelnen Kettenglieder (z. B. innerhalb der Methylengruppen des Fettsäureradikals) wirksam werden, wie bereits eingangs kurz angedeutet, also in der Querrichtung der Kette.

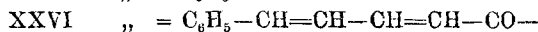
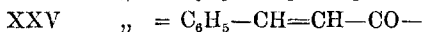
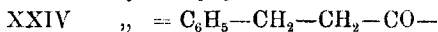
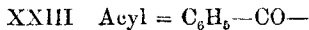
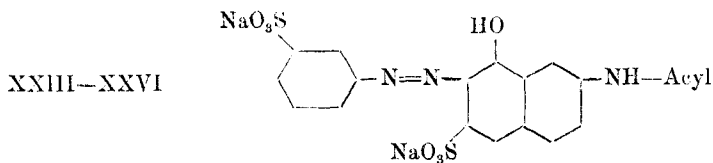
Die neue Hypothese als „Arbeitshypothese“

Eine Hypothese ist für den reinen Wissenschaftler an sich reizvoll; für den Praktiker aber hat sie nur dann Interesse, wenn sie als „Arbeitshypothese“ dienen kann, also den Weg zur Auffindung neuer, praktisch verwertbarer Stoffe zeigt. Diese Fähigkeit wohnt der neuen Substantivitätshypothese zweifellos inne. Sie kann mannigfache Anregungen zum weiteren Ausbau des auch heute noch wichtigen Gebiets der substantiven Farbstoffe geben und seine Bearbeitung systematischer gestalten. Ich will hier nicht die verschiedenen sich eröffnenden Möglichkeiten andeuten, geschweige denn näher auf sie eingehen; nur eine derselben möchte ich herausgreifen, da sie mir von allgemeinerem Interesse zu sein scheint.

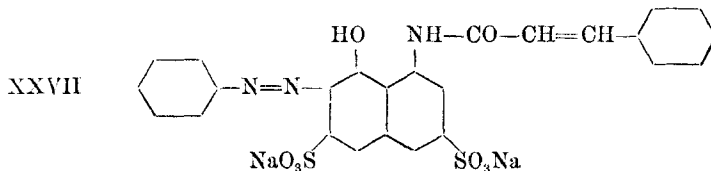
Wenn wir die künstlichen substantiven Farbstoffe mit den natürlichen vergleichen, fällt uns auf, daß bei letzteren (z. B. V oder VI) das konjugierte System ganz oder doch überwiegend aus aliphatischen Doppelbindungen besteht, während bei den Azofarbstoffen außer den Azo- und (enolisierten) Carbonamidgruppen aliphatische Doppelbindungen nur vereinzelt vorkommen (vgl. VIII). Nun wäre es zwar verfehlt, die natürlichen Farbstoffe für die Synthese als Vorbild zu nehmen, wegen ihrer meist mangelhaften Echtheitseigenschaften; aber eine bewußte Einführung der aliphatischen Doppelbindung als substantivierenden Faktors in die künstlichen Farbstoffe könnte doch von Nutzen sein*), in Hinblick auf die zu erwartende starke Wirkung, die man aus der früher angegebenen Gleichung: Benzolkern = $1\frac{1}{2}$ aliphatische Doppelbindung in optischer Beziehung¹⁷⁾, ableiten kann. Zur experimentellen Prüfung der

*) Patent angemeldet.

Frage bin ich von dem natürlich keine Spur von Substantivität zeigenden Farbstoff Metanilsäure \rightarrow Gamma-Säure, alkalisch gekuppelt, ausgegangen, habe also eine nur mäßig substantivierende Azokomponente gewählt, um die bei Acylierung der Aminogruppe mittels verschiedener Carbonsäurechloride auftretenden Substantivitätsunterschiede deutlicher erkennbar zu machen. Für die Acylierung wurde Benzoylchlorid, Hydrocinnamoylchlorid, Cinnamoylchlorid und Cinnamal-acetylchlorid verwendet und es wurden so in derselben Reihenfolge die Farbstoffe XXIII—XXVI gewonnen, die sich in der Nuance, einem



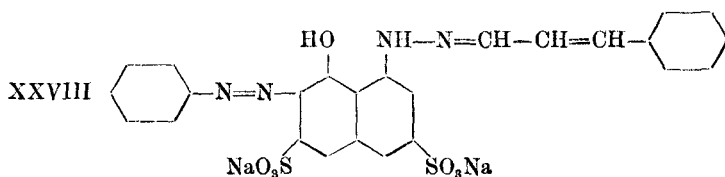
Scharlachrot, kaum unterscheiden. Um so größere Unterschiede zeigen sie in ihrem Verhalten gegen Baumwolle. Während XXV und XXVI gut auf Baumwolle ziehen, ist XXIII nur spurenweise substantiv; XXIV dagegen läßt die Baumwolle völlig weiß. Dieses Ergebnis entspricht ganz den Erwartungen; charakteristisch ist besonders, daß XXIII, bei dem der Benzolkern durch die Carbonamidgruppe an das konjugierte System des Farbstoffhauptteils angeschlossen ist, immerhin ein wenig substantiv ist, gegenüber XXIV, dem jede Substantivität mangelt, weil der Benzolkern durch die gesättigte CH_2-CH_2 -Brücke isoliert ist und nicht zur Wirksamkeit kommen kann. Der weiterhin von mir dargestellte Farbstoff XXVII beweist, daß



sogar die noch schwächer als die Gamma-Säure substantivierende H-Säure durch Cinnamoylierung in der Aminogruppe

befähigt wird, substantive Mono-azofarbstoffe, im vorliegenden Fall mit Benzoldiazoniumchlorid, zu liefern. XXVII ist ein klares, säureechtes und gut egalisiertes blautichiges Rot. Die Cinnamoyl-H-Säure übertrifft an substantivierender Kraft die „berühmte“ J-Säure, gewiß ein bemerkenswertes und auch praktisch bedeutsames Ergebnis.

Auch substantive Hydrazonefarbstoffe, die allerdings technisch wertlos sind, kann man, wie ich gefunden habe, darstellen, indem man bei dem Verfahren nach dem D.R.P. 94632 der Ciba²⁶⁾ statt der dort vorgeschlagenen Aldehyde Zimtaldehyd, Benzalaceton oder andere ungesättigte Carbonylverbindungen anwendet. Ein Beispiel aus dieser Gruppe ist der Farbstoff XXVIII, der Baumwolle graublau anfärbt.



Nachdem so experimentell bestätigt werden konnte, daß die aliphatische Doppelbindung stark substantiviert, eröffnen sich interessante Ausblicke auf mannigfaltige Synthesen substantiver Farbstoffe aller Klassen — also nicht bloß von Azofarbstoffen — durch Einführung ungesättigter aliphatischer, alicyclischer oder fettaromatischer Reste in das Farbstoffmolekül. Führt man das Zimtsäure-, Cinnamalacetyl- oder sonstige ungesättigte Carbonsäureradikale in die freien Aminogruppen basischer Farbstoffe ein (Rosanilin, Safranin, Acridin-farbstoffe oder basische Phthaleine, Chrysoidin usw.) eventuell unter gleichzeitiger Löslichmachung durch Sulfonsäure- oder Carbonsäuregruppen, so erzielt man gleichzeitig mit der Substantivierung gute Säure- und Alkaliechtheit. Hierbei kann man sich auch zweibasischer Säureradikale bedienen (Fumarsäure, Muconsäure usw.) und mit ihnen zwei Farbstoffmoleküle aneinander ketten, ähnlich wie man dies bereits mittels des Phosgens ausgeführt hat (vgl. Farbstoff XVII), nur ist auf dem neuen Wege eine höhere Substantivität zu erzielen. Auch auf

²⁶⁾ Ciba, Frdl. 4, 619.

dem Gebiet der durch ihre hervorragende Lichtechtheit und klaren Farbtöne ausgezeichneten sauren Wollfarbstoffe der Anthrachinonreihe sind durch „Substantivierung“ nach dem neuen Prinzip wertvolle Ergebnisse zu erwarten. Aus der Fülle der sonstigen Möglichkeiten nur auf diesem einzigen Gebiet — Substantivierung durch die aliphatische Doppelbindung — seien nur noch als Beispiele erwähnt: Die Kondensation von Zimtaldehyd (statt Benzaldehyd und seine Substitutionsprodukte) mit sauer gekuppelten Azofarbstoffen der J-, Gamma- oder H-Säure gemäß D.R.P. 180031²⁷⁾ oder von Zimtaldehyd und Alkalipolysulfiden mit den gleichen Aminonaphthol-sulfonsäuren gemäß D.R.P. 165126²⁸⁾ zu Thiazolderivaten oder von Zimtsäurechlorid oder Cinnamal-acetylchlorid mit 1,2-Diamino-5- (oder 8-)oxynaphthalin-7- (bzw. 6-)sulfonsäure nach D.R.P. 172319²⁹⁾ oder schließlich die Kondensation derselben Diaminoxy-naphthalin-sulfonsäuren mit Cinnamal- oder Furalbrenztraubensäure zu Chinoxalinderivaten*). Sämtliche so erhaltenen Zwischenprodukte können dann durch alkalische Kupplung mit Diazoniumverbindungen in stark substantive Azofarbstoffe umgewandelt werden.

Neben der aliphatischen Doppelbindung haben aber auch die meisten heterocyclischen Ringsysteme — es sei besonders an den Furan- und Pyrrolring erinnert — einen weniger stabilen und ungesättigteren Charakter als der Benzolring. Es ist daher nicht überraschend, daß auch sie bei Einführung in Farbstoffe stärker substantivierend wirken als aromatische Ringsysteme; so substantiviert beispielsweise Brenzschleimsäure stärker als Benzoesäure, Furfurol stärker als Benzaldehyd*).

Zusammenfassung

Ausgehend von den bisherigen Vorstellungen über das Wesen der Substantivität, die als unzureichend und teilweise irrig nachgewiesen werden, und fußend auf der Erkenntnis, daß Restvalenzen ungesättigter Atomgruppen die Ursache der Sub-

²⁷⁾ Cassella, Frdl. 8, 183.

²⁸⁾ Bayer, Frdl. 8, 186.

²⁹⁾ Bayer, Frdl. 8, 178 Anm.; Chem. Zentralbl. 1906, II, 644.

*) Patent angemeldet.

stantivität sein müssen, wird eine neue Hypothese aufgestellt, die besagt, daß bei allen substantiven Farbstoffen und Zwischenprodukten ein vielgliedriges System konjugierter Doppelbindungen vorhanden ist, dessen Restvalenzen zusammen mit denen etwa vorhandener auxochromer Gruppen die Substantivität verursachen. Die Richtigkeit dieser Hypothese wird an Hand typischer substantiver Farbstoffe und substantivierender Zwischenprodukte nachgewiesen. Anschließend wird die Schwächung und Vernichtung der Substantivität durch „störende“ Gruppen erörtert und zuletzt gezeigt, daß die neue Hypothese auch als „Arbeitshypothese“ nützlich sein kann, was durch eigene Versuche belegt wird.

Nachtrag

Die Veröffentlichung der vorstehenden Abhandlung über eine neue Substantivitäts-Hypothese war aus Gründen des Erfindungsschutzes bis heute unterblieben. Nachdem aber H. Krzikalla und B. Eistert³⁰⁾ in ihrer Arbeit: „Untersuchungen über Zusammenhänge zwischen der Konstitution und der Substantivität baumwollaffiner „Naphthole“ den Grundgedanken meiner Substantivitäts-Hypothese, wenn auch nur in bezug auf ein Teilgebiet der Substantivitäts-Erscheinungen, ausgesprochen haben, bringe ich zur Wahrung meiner Priorität die vorstehende Abhandlung zur Veröffentlichung.

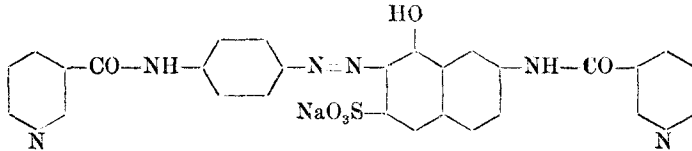
Es mögen bei dieser Gelegenheit noch einige Ergänzungen zu der Hypothese folgen, die sich inzwischen ergeben haben.

Die Zahl der konjugierten Doppelbindungen, die zur Erzielung einer ausgesprochenen Affinität zur Cellulosefaser erforderlich ist, schwankt beträchtlich mit der besonderen Beschaffenheit des konjugierten Systems und mit der Art der den Farbstoff wasserlöslich machenden Atomgruppen. In das konjugierte System eingeschobene Stickstoffatome wirken stärker substantivierend als Kohlenstoffatome. So ist beispielsweise das Indoinblau (der Azofarbstoff Safranin \rightarrow β -Naphthol) stark substantiv, trotz verhältnismäßiger Kürze der Kette konjugierter Doppelbindungen in seinem Molekül. Der Grund dafür ist zweifellos die Anhäufung von zumeist koordinativ

³⁰⁾ H. Krzikalla u. B. Eistert, dies. Journ. [2] 143, 50—58 (1935); Chem. Zentralbl. 1935, II, 923—925.

ungesättigten Stickstoffatomen im Molekül des Indoinblaus. Die Einführung der Reste der Pyridincarbonsäuren in Aminogruppen von Farbstoffen erhöht deren Substantivität bedeutend mehr als entsprechende Benzoylierung. Gleichzeitig wird die Löslichkeit erhöht, während Benzoylierung sie herabdrückt. So ist der Farbstoff

Nicotoyl-p-phenylendiamin \longrightarrow Nicotoyl- γ -Säure
der Konstitution:



wie ich gefunden habe, nicht nur wesentlich substantiver als der analoge Farbstoff

Benzoyl-p-phenylendiamin \longrightarrow Benzoyl- γ -Säure,
sondern auch von praktisch durchaus genügender Löslichkeit, während der letztere Farbstoff viel zu schwer löslich ist.

Basische wasserlöslichmachende Atomgruppen, wie die Amino- oder die quartäre Ammoniumgruppe, begünstigen die Substantivität, während saure Gruppen, wie die Sulfo- oder Carboxylgruppe, sie verschlechtern.

Die günstige Wirkung basischer Atomgruppierungen auf die Substantivität ist durch den wenn auch nur schwach ausgeprägten sauren Charakter der Cellulose (Natroncellulose!) bedingt. Das Bestehen einer wenigstens zum Teil salzartigen Bindung substantiver Verbindungen an die Cellulosefaser ist demnach nicht von der Hand zu weisen.

Die in vorstehender Abhandlung vertretene Auffassung der Aroyl-arylamide (z. B. Benzanilid) als „Oxy-arylideneamine“ (Enolform!) wird weiterhin gestützt durch eine Arbeit von A. Hantzsch³¹⁾.

Für die mangelnde Substantivität der am Diphenylrest in 2,2'-Stellung substituierten Benzidinfarbstoffe hat H. H. Hodgson³²⁾

³¹⁾ A. Hantzsch, Ber. 64, 661—667; Chem. Zentralbl. 1931, I, 3459.

³²⁾ H. H. Hodgson, J. Soc. Dyers Colourists 49, 213—216; Chem. Zentralbl. 1933, II, 2004.

eine plausible Erklärung gegeben. Substantivität soll nur dann vorhanden sein, wenn die beiden Ringe des Diphenyls frei drehbar sind und sich in ein und dieselbe Ebene lagern können (was ohne Zweifel auch die Anlagerung an die Cellulosefaser erleichtert! Der Verf.). Dies ist der Fall bei den 3,3'-Derivaten des Benzidins, nicht aber bei den 2,2'-Derivaten.

Schließlich möchte ich noch kurz auf zwei interessante Abhandlungen von P. Ruggli und O. Braun³³⁾ und P. Ruggli³⁴⁾ eingehen. In der ersten Arbeit wird u. a. festgestellt, daß der Farbstoff

2,4-Dibromclevesäure-1,7 \rightarrow J-Säure \rightarrow J-Säure \rightarrow J-Säure

substantiv ist, während die entsprechenden Farbstoffe mit nur zwei oder mit vier J-Säuremolekülen der Substantivität ermangeln. Zwei mögliche Ursachen möchte ich hierfür anführen: Entweder liegt bei den Farbstoffen mit zwei und vier I-Säuremolekülen eine Art „sterische Hinderung“ der Substantivität vor, indem die aufeinander folgenden J-Säurereste abwechselnd räumlich verschieden gelagert sind, wobei die damit ebenfalls in wechselnde Lagen kommenden Sulfogruppen stören, während beim Farbstoff mit drei J-Säureresten die substantivierende Wirkung von zweien derselben überwiegt; oder aber der Farbstoff mit zwei J-Säureresten ist noch zu niedrigmolekular, der mit vier solchen Resten dagegen schon zu hochmolekular.

Auch in der zweiten zitierten Abhandlung wird betont, daß eine Vergrößerung des Moleküls substantiver Farbstoffe keineswegs immer eine erhöhte Substantivität bewirkt. Die natürliche Erklärung hierfür scheint mir die folgende zu sein: Bei den sogenannten „Naphtholeu“ mit ihrer verhältnismäßig kurzen konjugierten Atomkette ist nur bei niedrigerer Temperatur Substantivität zu beobachten; bei höherer Temperatur sind die „Naphthole“ molekulardispers gelöst. Die eigentlichen substantiven Farbstoffe mit bereits erheblich verlängertem konju-

³³⁾ P. Ruggli u. O. Braun, *Helv. chim. Acta* **16**, 858—884; *Chem. Zentralbl.* **1933**, II, 1346—1348.

³⁴⁾ P. Ruggli, *Kolloid-Z.* **63**, 129—138; *Chem. Zentralbl.* **1933**, II, 2059.

giertem System zeigen ein Optimum der Substantivität bei etwa 60—100 ° C; darunter sind sie noch zu grob dispers, um in das Innere der Faser eindringen zu können. Was wird nun geschehen, wenn man die Kette der konjugierten Doppelbindungen noch weiter verlängert? Logischerweise sollte man annehmen, daß derartige Farbstoffe auch bei Kochtemperatur noch zu grob-dispers für eine substantive Färbung sein würden, daß man sie also bei über 100° färben müßte (im Autoklaven!). Vielleicht gehören einige der Rugglischen Farbstoffe in diese Klasse, die man als „super-substantive Farbstoffe“ bezeichnen könnte. Nebenbei bemerkt, würden solche Farbstoffe auch von Interesse für die Färbereipraxis sein, da sie vermutlich waschechtere oder zum mindesten wasserechtere Färbungen geben müßten als die gewöhnlichen substantiven Farbstoffe.