

Über das Beizfärbevermögen der Anthrachinonderivate und die Natur der Farblacke

(I. Teil)

von

G. v. Georgievics.

Aus dem Laboratorium für chemische Technologie organischer Stoffe der k. k. deutschen technischen Hochschule in Prag.

(Vorgelegt in der Sitzung am 2. März 1911.)

Vor etwa 8 Jahren hatte ich mir die Aufgabe gestellt, den Zusammenhang, welcher zwischen der Konstitution eines Farbstoffes und seiner Fähigkeit, mit Beizen Farblacke zu geben, besteht, durch das Studium der Beizenfärbungen der Oxyanthrachinone, bei welchen die Verhältnisse für eine solche Untersuchung am günstigsten schienen, zu ermitteln. Die in zwei Abhandlungen¹ bereits publizierten Resultate sind durch Untersuchung der zwei Monoxyanthrachinone, der 1.3, 1.4, 2.3, 1.5, 1.8, 2.6-Dioxyanthrachinone, der Sulfosäuren dieser Substanzen, weiters der 1.2.3, 1.2.4, 1.2.5, 1.2.6, 1.2.7, 1.2.8, 1.4.5-Trioxyanthrachinone und der 1.2.3.4, 1.2.5.6, 1.2.7.8, 1.3.5.7, 1.4.5.8-Tetraoxyanthrachinone erhalten worden.

In den folgenden Zeilen sollen die Resultate mitgeteilt werden, welche eine gleiche Untersuchung der 1.6, 1.7, 2.7-Dioxyanthrachinone, der 1.2.4.6, 1.2.4.7, 1.2.4.8-Tetraoxyanthrachinone, des 1.2.3.5.6.7-Hexaoxyanthrachinons,

¹ Zeitschrift für Farben- und Textilchemie, I. Jahrg., p. 623 und IV. Jahrg., p. 185.

des Octooxyanthrachinons und einiger Alkyl- und Alkylamino-anthrachinone ergeben hat.

Die meisten dieser Verbindungen verdanke ich der großen Liebenswürdigkeit der Elberfelder Farbenfabriken vormals Friedrich Bayer & Co., welchen ich auch an dieser Stelle herzlichen Dank sage.

Zunächst mögen die Färbbeeigenschaften des 1.4.5.8-Tetraoxyanthrachinons, dessen Untersuchung früher¹ das interessanteste Resultat ergeben hatte, nochmals besprochen werden, weil die Richtigkeit meiner Schlußfolgerungen von Möhlau² bezweifelt worden ist.

Ich hatte nämlich konstatiert, daß das ziemlich stark entwickelte Beizfärbvermögen des Chinizarins (1.4-Dioxyanthrachinon) durch den Eintritt von weiteren Hydroxylgruppen in 5- und 8-Stellung in sehr auffallender Weise abgeschwächt wird, während man doch damals berechtigt war, das Entgegengesetzte zu erwarten. Möhlau glaubt nun gefunden zu haben, daß dieses auffallende Ergebnis »lediglich eine Frage der Löslichkeit ist«. Das in Rede stehende Tetraoxyanthrachinon wäre in Wasser außerordentlich schwer löslich und man könne daher nicht erwarten, daß es beim Färben unter gewöhnlichen Umständen Beizen anfärbe. Er fand, daß diese Substanz aus verdünnter Pyridinlösung die Beizen der Scheurerstreifen sehr kräftig anfärbt und glaubt daraus folgern zu dürfen, daß die Schlüsse, welche ich aus meinen diesbezüglichen Versuchen gezogen hatte, nicht zutreffend sind.

Hierauf habe ich zunächst zu erwidern, daß Pyridin eine Base ist und daß Farbstoffe von saurem Charakter, wie die Oxyanthrachinone, in einer basischen Lösung jedenfalls ein anderes Verhalten als in wässriger Lösung zeigen werden. Darauf deutet schon der Farbwechsel hin, der beim Verdünnen solcher Lösungen mit Wasser eintritt. Es wäre daher ganz gut denkbar, daß gerade jener bisher ganz unbekanntes Umstand, der die Verbindung des 1.4.5.8-Tetraoxyanthrachinons mit Beizen verhindert, durch Auflösen desselben in

¹ L. c., IV. Jahrg., p. 188.

² Vortrag auf der Naturforscherversammlung in Dresden.

der wässerigen Lösung einer Base zum Verschwinden gebracht wird. Bekannt ist jedem Fachmann dieses Gebietes, daß mitunter Färbungen, die in ammoniakalischer Lösung erzeugt werden, ganz anders aussehen wie die in normaler Weise erhaltenen Färbungen desselben Farbstoffes. Ich konnte mich auch überzeugen, daß viele Oxyanthrachinone, in wässriger Pyridinlösung gefärbt, Färbungen geben, die von den normalen recht verschieden sind. Es kann durch das Färben in wässriger Pyridinlösung nicht nur die Nuance, sondern auch die Art und Weise, wie die Verbindung des Farbstoffes mit der Beize zustande kommt, beeinflußt werden. Rufgallol z. B. zeigt, in normaler Weise gefärbt, deutlich eine geringere Verwandtschaft zu Beizen als Anthragallol, während beim Färben in wässriger Pyridinlösung dieser Unterschied verschwindet. Und doch spielt die Löslichkeit hier keine Rolle, denn Rufgallol ist in Wasser mindestens ebenso leicht (beziehungsweise schwer) löslich als Anthragallol. Aber auch in wässriger Pyridinlösung gefärbt, erweist sich das Lackbildungsvermögen des Chinizarins stärker entwickelt als das des 1.4.5.8-Tetraoxyanthrachinons!

Diesen Umstand hat Möhlau übersehen, weil er es offenbar unterlassen hat, die in Pyridinlösung erhaltenen Färbungen des 1.4.5.8-Tetraoxyanthrachinons mit den auf dieselbe Weise erzeugten Färbungen des Chinizarins zu vergleichen. Führt man diese Untersuchung aus, so ergibt sich folgendes: Chinizarin färbt Scheurerbeizen auch in wässriger Pyridinlösung kräftiger an als das 1.4.5.8-Tetraoxyanthrachinon. Noch deutlicher zeigt sich die größere Verwandtschaft des Chinizarins zu Beizen, wenn man diese Färbungen mit verdünnter, kalter Essigsäure behandelt. Die schön blauen Färbungen des 1.4.5.8-Tetraoxyanthrachinons schlagen hierbei rasch vollkommen um, während die Färbungen des Chinizarins auf Gl , Al , Cu , Cr bei gleicher Behandlung noch erhalten bleiben.

Es drängt sich hier auch die Frage auf, ob man solche Beizfärbungen, wie z. B. die vollen Färbungen, welche die beiden in Rede stehenden Farbstoffe auf Y -Beize geben, im Hinblick auf ihre so geringe Beständigkeit gegen schwache Säuren überhaupt als Farblacke auffassen darf.

Aber auch die Färbungen auf gebeizter Schafwolle in wässriger Pyridinlösung, die Möhlau nicht in Betracht gezogen hat, zeigen, daß das Chinizarin ein stärker entwickeltes Beizfärbevermögen als das 1.4.5.8-Tetraoxyanthrachinon besitzt. Auf Zinnbeize geben beide Farbstoffe vollkommen waschunechte Färbungen, die man als solche gar nicht gelten lassen kann. Auf Aluminiumbeize gibt Chinizarin eine Färbung, die auch nach langem Waschen (wobei viel Farbstoff abgelöst wird) ein volles, schönes Rot darstellt, während man mit 1.4.5.8-Tetraoxyanthrachinon nur ein unscheinbares Grau erhält, da die im Farbbad entstehende graublau Färbung beim Waschen fast ganz von der Faser abgelöst wird. Die besten Färbungen geben beide Farbstoffe auf Chrombeize: Chinizarin gibt ein dunkles rötliches Blau,¹ 1.4.5.8-Tetraoxyanthrachinon ein helles Blau.² Auch hier erweist sich Chinizarin als der bessere Beizenfarbstoff.

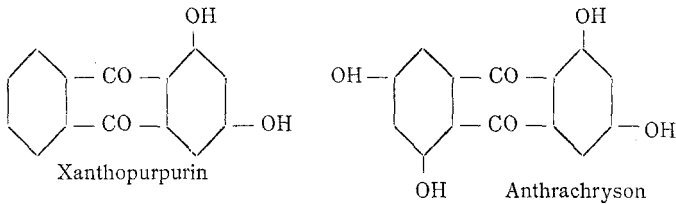
Die oben besprochenen Färbungen sind in folgender Weise erzeugt worden: Reines Kammgarn wurde in üblicher Weise vorgebeizt mit 3 $\frac{0}{10}$ Zinnsalz und 2 $\frac{0}{10}$ Weinstein, 6 $\frac{0}{10}$ Alaun und 4 $\frac{0}{10}$ Weinstein, 3 $\frac{0}{10}$ Kaliumbichromat und 2 $\frac{0}{10}$ Weinstein. Die Farbstoffe wurden in Pyridin aufgelöst und unter allmählichem Erwärmen, unter zeitweiligem Zusatz von Wasser, die Ausfärbungen vorgenommen. Beide Flotten enthielten die gleiche Menge von Calciumacetat. Auch bei längerem Kochen war ein Ausziehen der Farbbäder nicht zu erreichen. Auch war ein Gleichhalten der Bedingungen nicht möglich; es mußte bei den Färbungen mit Chinizarin weniger Pyridin angewendet werden, weil dasselbe sonst durch Wasser nicht ganz ausgefällt wird. Der Farbstoff ist in einer Menge von 2 $\frac{0}{10}$ angewendet worden und war in beiden Fällen im Überschuß vorhanden.

Meine Schlußfolgerung, daß durch Eintritt von Hydroxylgruppen in die noch freien α -Stellen des Chinizarins eine Abschwächung seines Beizfärbevermögens, beziehungsweise seiner Verwandtschaft zu Beizen eintritt, bleibt also zu Recht bestehen, selbst wenn man die Anwendung von wässriger Pyridinlösung zum Färben als zulässig erklärt, was nach dem oben Gesagten nicht ohneweiters zugestanden werden kann. —

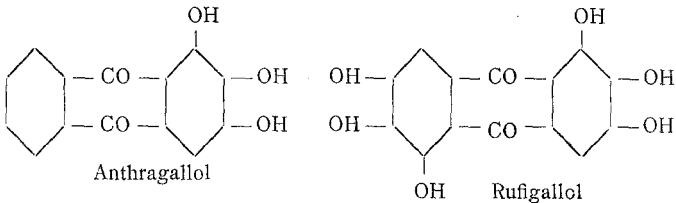
¹ Sie entspricht einer 11 $\frac{1}{2}$ prozentigen Färbung von Gallein konz. (M. L. Br.).

² Diese Färbung hat die Nuance eines matten Küpenblau (auf Wolle).

Rufigallol und Anthragallol. Der Vergleich der Färbungen des Xanthopurpurins mit jenen des Anthrachrysons



zeigt, daß eine Verdopplung der Hydroxylstellungen eine bedeutende Verstärkung des Beizfärbevermögens bewirkt, während in qualitativer Hinsicht keine besondere Änderung stattfindet. Man sollte nun meinen, daß dieselben Verhältnisse auch bei Anthragallol und Rufigallol anzutreffen sein müßten, wie ein Vergleich der Formeln dieser zwei Farbstoffe zeigt:



Das ist nun in qualitativer Hinsicht tatsächlich der Fall, denn die Färbungen, welche diese Farbstoffe auf gebeizten Stoffen geben, sind einander außerordentlich ähnlich. Führt man aber diese Färbungen quantitativ unter gleichen Umständen durch, so findet man, daß entgegen der Erwartung die Rufigallolfärbungen (nach gründlichem Waschen mit Wasser) durchwegs viel weniger kräftig sind als jene des Anthragallols. Die Al-, Cr- und Sn-Lacke des letzteren auf Schafwolle sind etwa doppelt so intensiv als die entsprechenden Färbungen des Rufigallols. Ein ähnliches Resultat ergeben auch die unter gleichen Bedingungen hergestellten Färbungen der beiden Farbstoffe auf Garancin- und Scheurerstreifen.

Für die Herstellung dieser Färbungen ist reines Kammgarn in derselben Weise gebeizt worden, wie es oben beim Chinizarin und dem 1.4.5.8-Tetraoxyanthrachinon beschrieben worden ist. Das Ausfärben geschah in üblicher

Weise. Beide Farbstoffe ziehen gut aus, die Färbungen des Rufigallols verlieren sehr viel beim Waschen.

Das Rufigallol besitzt also trotz der größeren Anzahl von Hydroxylgruppen eine geringere Verwandtschaft zu Beizen als das Anthragallol. Beim Färben in wässriger Pyridinlösung verschwindet dieser Unterschied; Genaueres kann aber hierüber nicht gesagt werden, weil es nicht möglich ist, diese Färbungen unter genau gleichen Umständen durchzuführen. —

Die Abschwächung des Färbevermögens, welche das 1.2.3-Trioxyanthrachinon, das Anthragallol, bei der Einführung von noch drei (OH)-Gruppen in die Stellungen 5.6.7 erfährt, führte zu der Frage, ob man nicht durch Einführung von noch mehr Hydroxylgruppen eine noch weitergehende Abschwächung des Beizfärbevermögens herbeiführen könne. Es war also das Beizfärbevermögen des 1.2.3.4.5.6.7-Heptaoxyanthrachinons, beziehungsweise jenes des vollständig hydroxylierten Anthrachinons, des Octooxyanthrachinons, zu studieren!

Da aber diese Substanzen bisher nicht bekannt waren, so mußte zunächst ein Weg zu ihrer Gewinnung gesucht werden. Die diesbezüglichen Versuche führten zu dem zweiten der genannten Oxyanthrachinone, welches in der folgenden Abhandlung näher beschrieben werden wird. Hier möge nur über die interessanten Färbeeigenschaften dieser Verbindung berichtet werden.

Octooxyanthrachinon. Beim Färben in normaler Weise, also in wässriger Lösung, die mit etwas Calciumacetat versetzt war, wurden folgende Resultate erhalten: Die mit Zinn und mit Aluminium gebeizte Schafwolle (Kammgarn) nahm fast den ganzen Farbstoff aus den Flotten auf; beim Waschen der Färbungen mit Wasser ging aber beinahe aller Farbstoff wieder herunter und es blieben sehr helle Färbungen (Zinnlack—rosa, Aluminiumlack—grauviolett) zurück. Mit Chrom gebeizte Schafwolle zog zwar schlecht aus; die schließlich (nach dem Waschen) erhaltene Färbung, ein Rotviolett,¹ war aber viel intensiver als die oben genannten. Chinizarin gibt, unter

¹ Diese Färbung entspricht ungefähr einer solchen von 1% Alizarin W (By.) auf Eisenbeize; sie ist aber mehr rotstichig und matter.

gleichen Umständen gefärbt,¹ auf Zinnbeize eine ganz helle Färbung, auf Tonerdebeize ein volles, schönes Rot, auf Chrombeize ein mattes Blau. Beim Vergleich der zwei Farbstoffe kommen also die Zinnlacke nicht in Betracht. Der Vergleich der anderen Färbungen ergibt, daß die Chromlacke so ziemlich gleich gut entwickelt sind, während auf Aluminiumbeize das Chinizarin dem Octooxyanthrachinon als Beizenfarbstoff weit überlegen ist.

Das Beizen und Ausfärben ist wie oben beschrieben vorgenommen worden. Das Octooxyanthrachinon ist durch Auflösen in konzentrierter Schwefelsäure, Fällen mit Wasser und Auswaschen in die für das Färben nötige fein verteilte Form gebracht worden. Auch für die Färbungen auf Baumwolle ist es so vorbereitet worden.

Garancinstreifen werden vom Octooxyanthrachinon fast gar nicht angefärbt, während bekanntlich Chinizarin auch hier seine beizenfärbenden Eigenschaften sehr deutlich zu erkennen gibt. Es mußte aber auch hier der von Möhlau beim 1.4.5.8-Tetraoxyanthrachinon gemachte Einwurf berücksichtigt werden, da auch das Octooxyanthrachinon in Wasser nur spurenweise löslich ist. In der Tat wurden bei Anwendung einer Lösung in Methylalkohol, die mit (sehr wenig) Wasser versetzt worden war, sowohl auf Garancin- wie auch auf Scheurerstreifen fast alle Beizen angefärbt. Diese Färbungen sind aber doch viel schwächer als jene, die das Chinizarin liefert. — Es war nun weiters interessant zu sehen, wie sich das Octooxyanthrachinon beim Färben in wässriger Pyridinlösung verhält. Die diesbezüglichen Versuche² ergaben in der Tat ein unerwartetes Resultat; denn, während beim Färben von gebeizter Wolle in wässriger Lösung der Chromlack des Farbstoffes weitaus am besten zur Entwicklung kam, erhält man beim Färben in wässriger Pyridinlösung auf Chrombeize nur ein ganz unansehnliches mattes Grauviolett, auf Aluminium- und Zinnbeizen dagegen volle Färbungen,

¹ L. c.

² Für diese Versuche dürfen nur verdünnte Lösungen des Farbstoffes in Pyridin angewendet werden, weil derselbe in wässrigen Pyridinlösungen sehr wenig löslich ist und daher nur sehr wenig Wasser zu seiner Fällung angewendet werden durfte.

welche den entsprechenden Chinizarinfärbungen entschieden überlegen sind. Der Aluminiumlack ist ein volles rötliches Blau¹ von guter Waschechtheit, der Zinnlack ein volles, allerdings sehr waschunechtes Rot.² Diese zwei Färbungen besitzen auch eine verhältnismäßig gute Säureechtheit (verdünnte Essigsäure!). Auch das Färben von Garancin- und Scheurerstreifen in wässriger Pyridinlösung ergibt sehr gute Resultate; es werden fast alle Scheurerbeizen, in Nuancen, die zwischen Rotbraun und Blau liegen, kräftig angefärbt (Sn-rot, Al-bordeaux, Cr-bräunlichrot, Fe-bläulichschwarz etc.). Der Vergleich mit anderen Oxyanthrachinonen ergibt, daß das Octooxyanthrachinon in bezug auf Farbe zwischen 1.2.4.5.6.8-Hexaoxyanthrachinon und dem 1.2.3.4-Tetraoxyanthrachinon zu stehen kommt.

Wenn man jene Färbungen, die auf normale Weise in wässriger Lösung entstehen, als maßgebend annimmt, so kann man also sagen, daß das Octooxyanthrachinon hinsichtlich seines Beizfärbevermögens nicht einmal auf jener Stufe steht, die das Chinizarin einnimmt. In wässriger Pyridinlösung gefärbt, zeigt das Octooxyanthrachinon eine größere Verwandtschaft zu Beizen; aber auch in diesen Färbungen reicht es nicht an jene Farbstoffe heran, die als »Alizarinfarben« in der Praxis angewendet werden.

Die Untersuchung der Färbeeigenschaften des Octooxyanthrachinons hat also ein für die ganze Frage nach dem Zusammenhang zwischen Beizfärbevermögen und Konstitution sehr wichtiges Resultat ergeben. Sie brachte zunächst eine Bestätigung des schon früher erhaltenen Resultats,³ daß durch Eintritt von Hydroxylgruppen das Beizfärbevermögen eines Oxyanthrachinons eine Abschwächung erfahren kann. Das mangelhaft entwickelte Beizfärbevermögen des Octooxyanthrachinons zeigt uns aber weiters, daß auch ein solches Oxyanthrachinon, welches Hydroxylgruppen in Orthostellung enthält, unter Umständen keine

¹ Entspricht einer Färbung von 1·6%₀ Gallein konz. (M. L. Br.).

² Dasselbe entspricht ungefähr einer Färbung von 2%₀ Trioxyanthrachinon 1.2.5 auf Aluminiumbeize.

³ L. c.

größere, ja eine geringere Verwandtschaft zu Beizen besitzen kann als etwa das Chinizarin, bei welchem eine Orthostellung von Hydroxylgruppen gar nicht vorhanden ist. Damit hat aber die Beizfärberegeln von Liebermann und Kostanecki ihre Gültigkeit fast völlig verloren (siehe auch weiter unten), während sie bis heute, wenigstens in der eingeschränkten Form, die ich ihr in meinem Lehrbuch der Farbenchemie gegeben hatte,¹ als zutreffend angesehen werden konnte. —

1.6, 1.7, 2.7-Dioxyanthrachinone. In einer früheren Mitteilung² sind die Färbeeigenschaften der Dioxyanthrachinone 1.3, 1.4, 2.3, 1.5, 1.8 und 2.6 beschrieben worden; als Ergänzung dieser Untersuchungen sollen nun auch die Resultate mitgeteilt werden, welche die Prüfung der in der Überschrift genannten Dioxyanthrachinone auf ihr Beizfärbevermögen gegeben haben.

So wie bei den früheren Versuchen wurde Schafwolle als reines Kammgarn vorgebeizt (siehe oben) und in üblicher Weise (in wässriger Lösung) unter Zusatz von Calciumcarbonat mit je 2% Farbstoff ausgefärbt. Auf mit Zinn gebeizter Schafwolle ziehen alle drei Dioxyanthrachinone sehr schlecht und liefern waschunechte Färbungen. Am besten färbt noch das 1.6-Dioxyanthrachinon, dessen Färbung etwa jener entspricht, welche man mit 0.3% Alizarin gelb R (M) auf Chrombeize erhält. Dann folgt jene des 2.7-Dioxyanthrachinons; sie hat ungefähr die gleiche Nuance, ist aber — trotz besserer Waschechtheit — viel heller. Beim 1.7-Dioxyanthrachinon ließ sich fast die ganze (hellgelbe) Färbung mit Wasser abwaschen. Auf mit Aluminium gebeizter Schafwolle ziehen alle drei Dioxyanthrachinone sehr schlecht. Auch hier gibt das 1.6-Derivat die vollste Färbung. Dieselbe ist dunkler, sonst aber von gleicher Nuance wie der Zinnlack dieses Farbstoffes. Der Aluminiumlack des 1.7-Dioxyanthrachinons, der ungefähr einer 0.4prozentigen Färbung von Echtgelb (M) entspricht, ist viel besser entwickelt, als der entsprechende Lack des 2.7-Dioxyanthrachinons, der den Namen einer Färbung kaum noch

¹ III. Aufl., p. 186.

² L. c., I. Jahrg., p. 625.

verdient. Die besten Färbungen erhält man mit 1.6- und 1.7-Dioxyanthrachinon auf Wolle, die mit Chrom gebeizt ist, während das 2.7-Isomere auch hier nur sehr schwach (rötlich-braun) anfärbt. Die vollste Färbung liefert das 1.6-Dioxyanthrachinon, ein bräunliches, gut walkechtes Rot von der Nuance des Alizarin S-Chromlacks. Dasselbe entspricht fast vollkommen einer 2prozentigen Ausfärbung von Hystazarin auf mit Chrom gebeizter Schafwolle. Etwas weniger voll, aber noch immer kräftig entwickelt ist der Chromlack des 1.7-Dioxyanthrachinons, der etwa einer 2prozentigen Ausfärbung von Naphtylaminbraun entspricht.¹ Seine Walkechtheit ist geringer als die des 1.6-Dioxyanthrachinon-Chromlacks. Endlich sei noch erwähnt, daß auch die Ausfärbungen auf mit Kupfer gebeizter Schafwolle erkennen lassen, daß unter den drei in Rede stehenden Dioxyanthrachinonen das 1.6-Derivat das am meisten entwickelte Beizfärbevermögen besitzt.

Die Färbungen dieser drei Farbstoffe auf Garancin- und Scheurerstreifen² lassen einen Unterschied zwischen 1.6- und 1.7-Dioxyanthrachinon kaum erkennen. Die ersteren werden so gut wie gar nicht, von den Scheurerbeizen werden Th, Zr, Y, Gl, Cr, Cu in rötlichbraunen Tönen, ähnlich jenen, die das Erythroxyanthrachinon liefert, angefärbt. Das 1.6-Dioxyanthrachinon färbt etwas rötlicher als das 1.7-Isomere, während das 2.7-Dioxyanthrachinon fast gar nicht färbt.

Es hat sich also, entgegen einer früher³ ausgesprochenen Vermutung, ergeben, daß die Dioxyanthrachinone 1.6 und 1.7 ein viel stärker entwickeltes Beizfärbevermögen besitzen als die beiden Monoxyanthrachinone und die Dioxyanthrachinone 1.5, 1.8 und 2.6. Sie stehen in dieser Beziehung nicht viel tiefer als das Chinizarin, und zwar hat das 1.6-Dioxyanthrachinon etwas mehr Verwandtschaft zu Beizen als das 1.7-Isomere. Das 2.7-Dioxyanthrachinon, dessen Färbungen sehr an jene des Metaoxyanthrachinons erinnern, hat ein sehr geringes

¹ Siehe Lehne, s. Tabellen Nr. 60.

² Gefärbt unter Zusatz von Calciumcarbonat. Diese Färbungen konnten nicht quantitativ durchgeführt werden.

³ L. c., I. Jahrg., p. 627, siehe auch Möhlau, ib., III. Jahrg., p. 365.

Beizfärbevermögen. Sein Zinnlack auf Schafwolle stellt es aber als Beizenfarbstoff doch über das 2.6-Isomere und das genannte Monoxyanthrachinon.¹

Es sei gestattet, an dieser Stelle eine Erfahrung mitzuteilen, die ich schon früher und jetzt wieder bei der Verwendung von Garancin- und Scheurerstreifen gemacht habe. Es zeigte sich nämlich, daß man bei Anwendung dieser zur Ermittlung des Beizfärbevermögens ein unvollkommenes, ja sogar ein irreführendes Resultat erhalten kann, und daß daher solche Untersuchungen immer auch mit gebeizter Schafwolle gemacht werden sollten. Bei den 1.6- und 1.7-Dioxyanthrachinonen z. B. wäre es ohne Berücksichtigung ihrer Schafwollfärbungen nicht möglich gewesen zu finden, daß sie, namentlich das 1.6-Derivat, ein fast so gut entwickeltes Beizfärbevermögen besitzen wie das Chinizarin. Bemerkenswert ist hier der Umstand, daß diese Farbstoffe einzelne der gewöhnlichen Beizen auf Baumwolle, und zwar Aluminium- und Zinnbeizen, kaum anfärben. Aber auch in qualitativer Hinsicht ergeben Färberversuche auf Scheurerstreifen speziell bei solchen Farbstoffen, die ein mangelhaft entwickeltes Beizfärbevermögen besitzen, keine sicheren Resultate, ein Umstand, der bei der Verwendung solcher Streifen zur Identifizierung von Farbstoffen wohl berücksichtigt werden sollte.

1.2.4.6-, 1.2.4.7- und 1.2.4.8-Tetraoxyanthrachinon.

Alle diese drei (noch nicht beschriebenen) Farbstoffe enthalten drei Hydroxylgruppen in derselben Stellung wie das Purpurin; es sollte daher die Untersuchung ihrer Färbungen ergeben, in welcher Art das Beizfärbevermögen und die Nuance der Farblacke des Purpurins durch den Eintritt einer vierten Hydroxylgruppe in 6, 7 und 8 verändert wird.

Die Färbungen auf gebeizter Schafwolle (siehe oben) ergaben, daß alle drei Tetraoxyanthrachinone ein mindestens ebenso stark, wenn nicht noch besser entwickeltes Beizfärbevermögen besitzen wie das Purpurin. Die echtsten Lacke (speziell gegen Säuren) liefert das 1.2.4.8-Derivat. In bezug

¹ Siehe auch Möhlau und Steimmig, l. c., p. 366.

auf die Farbe ihrer Lacke läßt sich folgendes sagen: Sie sind alle den entsprechenden Lacken des Purpurins sehr ähnlich. Das 1.2.4.6-Derivat liefert die gelbstichigsten, das 1.2.4.8-Isomere die blautichigsten Färbungen. Es führt also auch hier, wie beim Alizarin, der Eintritt eines Hydroxyls in die 6-Stellung zu dem gelbstichigsten Farbstoff. Die Färbungen dieses 1.2.4.6-Tetraoxyanthrachinons stimmen übrigens hinsichtlich ihrer Nuance so gut wie vollkommen mit jenen des Purpurins überein.

Alkyl- und Alkylaminoanthrachinone. Vor etwa drei Jahren hatte ich angegeben,¹ daß auch Alkyl- oder Alkylaminoanthrachinone, also Verbindungen, welche keine Hydroxylgruppen enthalten, beizenfärbende Eigenschaften besitzen können; ich glaubte dies aus einigen Angaben der Patentliteratur schließen zu dürfen. Erst vor kurzem war es mir aber möglich geworden, eine größere Anzahl solcher Verbindungen auf ihr Beizfärbevermögen zu untersuchen; es waren dies folgende: 1-Mono- und Dimethylaminoanthrachinon, symmetrisches 1.4- und 1.5-Dimethyldiaminoanthrachinon, 1.5- und 1.8-Tetramethyldiaminoanthrachinon, 1-*p*-Toluidoanthrachinon, 1.4-, 1.5- und 1.8-Di-*p*-Toluidoanthrachinon, 1.5-Di-*p*-Toluido-4.8-dioxyanthrachinon und 1.4.5.8-Tetra-*p*-Toluidoanthrachinon.

Mit diesen zwölf Farbstoffen wurden sowohl Garancin- und Scheurerstreifen wie auch Schafwolle, die mit Zinn, Aluminium und Chrom gebeizt worden war, zu färben versucht.

Die Farbstoffe wurden zur Herstellung der Farbflotten in Alkohol aufgelöst und mit Wasser gefällt. Nur beim 1.5-Di-*p*-Toluido-4.8-dioxyanthrachinon wurde wegen seiner geringen Löslichkeit in Alkohol auch etwas Pyridin zum Auflösen angewendet.

Das Resultat dieser Versuche war ein durchaus negatives. Gebeizte Baumwolle wurde gar nicht, gebeizte Schafwolle nur in geringem Maße und nicht anders als in ungebeiztem Zustande angefärbt. Alkyl- und Alkylaminoanthrachinone besitzen daher kein Beizfärbevermögen.

¹ Lehrbuch der Farbenchemie, III. Aufl., p. 12.

Etwas anders verhalten sich Sulfosäuren dieser Verbindungen. Die Sulfosäure des 1.4-Di-*p*-Toluidioanthrachinons, sowie die des 1.4.5.8-Tetratoluidioanthrachinons¹ färben sowohl ungebeizte wie gebeizte Schafwolle in gleicher Weise (grünblau) an (die erstere stärker als die zweite). Zum Unterschied von den oben besprochenen, nicht sulfurierten Farbstoffen färben sie aber auch gebeizte Baumwolle, und zwar nur in einer Farbe (grün) an. Namentlich die Sulfosäure des 1.4-Di-*p*-Toluidioanthrachinons gibt recht kräftige Färbungen auf Th, Zr, Y, Gl, Al, Cr, die auch im allgemeinen gegen verdünnte Essigsäure verhältnismäßig recht gut haltbar sind.

Schlußfolgerungen.

Die Schlüsse, die man aus dem Verhalten der Oxyanthrachinone in bezug auf den Einfluß, den die Anzahl und die Stellung der Hydroxylgruppen auf Farbe und Beizfärbevermögen ausübt, ziehen kann, haben natürlich einen nur beschränkten Wert, da zurzeit nur 34 Oxyanthrachinone bekannt sind, während die Theorie deren 75 voraussehen läßt.

Was zunächst den Einfluß betrifft, den die Hydroxylgruppe auf die Farbe der Oxyanthrachinone (beziehungsweise die ihrer Lacke) ausübt, so kann man heute darüber folgendes sagen:²

Die α -Stellung bedingt Rot- bis Blaufärbung, die β -Stellung Gelb- bis Braunfärbung;³ manchmal überwiegt der Einfluß des α -ständigen Hydroxyls, in anderen Fällen der des Hydroxyls in β . Es ist also mit anderen Worten auch die Stellung der Hydroxyle zueinander in manchen Fällen von entscheidendem Einfluß, namentlich dann, wenn sie sich in einem Kern befinden. Wenn man z. B. in das Molekül des Alizarins ein Hydroxyl in den nicht substituierten Kern einführt, so tritt eine nur unwesentliche Änderung der Farbe ein: In 5 und 8 bedingt es eine Veränderung gegen Blau zu, in 6 und 7 hat es eine gilbende Wirkung. Führt man es aber in den substituierten

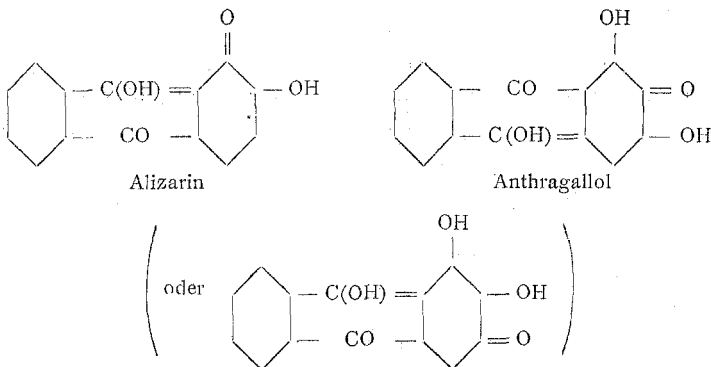
¹ Andere Sulfosäuren sind nicht untersucht worden.

² Es werden hier auch die schon früher publizierten Untersuchungen berücksichtigt (l. c.).

³ Es ist hier und im folgenden immer nur die Farbe der Lacke gemeint.

Kern in β -Stellung ein, so tritt ein vollkommener Farbumschlag nach Braun ein. Bei dem hierbei entstehenden Anthragallol wird die vom Alizarin (und allen übrigen Monoxyalizarinen) so sehr verschiedene Farbe in erster Linie durch die Stellung der Hydroxyle zueinander bedingt. Farbgebend wirkt hier nicht die im Alizarin vorhandene Atomgruppierung, sondern jene, die im 1.3- und 2.3-Dioxyanthrachinon enthalten ist; die Farbe der Lacke des Anthragallols liegt zwischen jenen, die dem Xanthopurpurin einerseits und dem Hystazarin andererseits eigen sind. Führt man in das Molekül des Anthragallols ein viertes Hydroxyl in den bereits substituierten Kern ein, so äußert sich wieder der Einfluß dieser α -ständigen Hydroxylgruppe im Sinne der oben genannten Regel: Es wird die Farbe gegen Rot verändert (1.2.3.4-Tetraoxyanthrachinon), während der Eintritt eines Hydroxyls in eine der β -Stellen des nicht substituierten Kernes im Anthragallol (β -Oxyanthragallol) so gut wie keine Änderung der Farbe hervorruft.

Das Alizarin und die sich von ihm ableitenden rotfärbenden Trioxyanthrachinone sind nun in bezug auf die Farbe ihrer Lacke vom Anthragallol und den anderen gelb- bis braunfärbenden Oxyanthrachinonen so sehr verschieden, daß man zu der Annahme gedrängt wird, es müsse auch die die Farbe bedingende Atomgruppierung in diesen Farbstoffen eine verschiedene sein. Versucht man dies mit Hilfe der Chinontheorie der Farbstoffe zum Ausdruck zu bringen, so gelangen wir zu folgenden Formelbildern:



Diesem zufolge würde das Alizarin orthochinoïd, das Anthragallol parachinoïd konstituiert sein. Diese Annahme, welche für das Alizarin schon vor längerer Zeit von A. G. Perkin gemacht worden ist, würde sowohl die Tatsache, daß die Amidierung beim Alizarin in 1, beim Anthragallol in 2 stattfindet, wie auch die Bildung des β -Alkyläthers beim Alkylieren des Alizarins in alkalischer Lösung begreiflich erscheinen lassen und die Annahme einer sterischen Hinderung¹ bei der letzteren Reaktion überflüssig machen.

Die Oxyanthrachinone wären daher in zwei Gruppen zu teilen; in der ersten wäre die Tendenz zur Bildung einer parachinoïden, in der zweiten die zur Entstehung einer orthochinoïden Struktur vorherrschend. In die erste Gruppe würden die gelb- bis braunfärbenden Oxyanthrachinone gehören, also: Xanthopurpurin, Anthrachryson, Anthragallol, β -Oxyanthragallol, Rufigallol, 1·6, 1·7-Dioxyanthrachinon und — wenn man die nur schwach färbenden Oxyanthrachinone berücksichtigen will, auch noch das *m*-Oxyanthrachinon und das 2·6- und 2·7-Dioxyanthrachinon. Alle übrigen rot- bis blaufärbenden Oxyanthrachinone gehören zur zweiten Gruppe, mit Ausnahme des Hystazarins, dem eine Mittelstellung zukäme. Die Tendenz zur Bildung der einen oder der anderen chinoïden Form, oder die Beständigkeit derselben, könnte bei den einzelnen Oxyanthrachinonen verschieden groß sein, so daß es auch möglich erschiene, daß ein und derselbe Farbstoff in einem seiner Lacke als Orthochinon, in einem anderen als Parachinonderivat auftreten könnte. Auf diese Art würde man sich z. B. erklären können, daß der Chromlack des sonst nur gelb- bis braunfärbenden 1·6-Dioxyanthrachinons eine stark rotstichige Nuance besitzt.

Über den Einfluß, welchen die Stellung der Hydroxylgruppen auf das Lackbildungsvermögen ausübt, hat die Untersuchung folgendes ergeben:

Durch den Eintritt einer Hydroxylgruppe in ein Oxyanthrachinon kann sein Lackbildungsvermögen sowohl gesteigert wie auch vermindert werden. 1·2·8-Trioxyanthra-

¹ H. Decker und Ed. Laube, Ber. 1906, p. 112.

chinon z. B. bildet leichter Lacke als Alizarin, dessen Beizfärbvermögen nicht so vollkommen ist, wie man meist annimmt.¹ Daß der Eintritt eines Hydroxyls auch eine Herabsetzung des Beizfärbvermögens bewirken kann, ist schon früher beim 1.4.5-Trioxo- und dem 1.4.5.8-Tetraoxyanthrachinon konstatiert worden.²

Endlich hat die Untersuchung eines neuen Anthrachinonfarbstoffes, des Octooxyanthrachinons, ergeben, daß auch ein solches Oxyanthrachinon, welches Hydroxylgruppen in Orthostellung enthält, nicht immer ein guter Beizenfarbstoff zu sein braucht, da das Beizfärbvermögen des Octooxyanthrachinons kaum stärker entwickelt ist als etwa jenes des Chinizarins, bei welchen keine Orthostellung von Hydroxylgruppen vorhanden ist. Die Beizfärbregel von Liebermann und v. Kostanecki verliert damit ihre Gültigkeit, nachdem sie schon früher durch den Nachweis, daß auch die Dioxyanthrachinone 1.4, 2.3, 1.3, und das 1.3.5.7-Tetraoxyanthrachinon Beizfärbvermögen besitzen,³ erheblich eingeschränkt werden mußte. Von bleibendem Wert ist aber meines Erachtens nach doch die von Liebermann und v. Kostanecki gefundene Tatsache, daß zwischen Beizfärbvermögen und der Orthostellung zweier Hydroxylgruppen eine besondere Beziehung besteht. Denn tatsächlich sind in der Reihe der Oxyanthrachinone diejenigen Glieder derselben die kräftigsten Beizenfarbstoffe, welche orthoständige Hydroxylgruppen enthalten.⁴

¹ L. c., IV. Jahrg., p. 188.

² Ib.

³ Noelting, Naturforscherversammlung 1901; v. Georgievics, I. c., I. Jahrg., 623. Siehe auch Buntrock, Ber. 1901, p. 2344.

⁴ Auch das 2.3-Dioxyanthrachinon (Hystazarin) ist ein kräftigerer Beizenfarbstoff als die 1.4- und 1.3-Dioxyanthrachinone, wie ich schon vor Jahren (l. c.) konstatiert habe. Möhlau (l. c.) glaubt anderer Meinung sein zu müssen, da er findet, daß Chinizarin auf mit Al und Cr gebeizter Wolle »weit klarere und kräftigere Töne« liefert als Hystazarin. Darauf ist zunächst zu erwidern, daß die »Klarheit« einer Färbung nichts mit dem Beizfärbvermögen eines Farbstoffes zu tun hat. Prüft man die genannten zwei Farbstoffe auf die Art und Weise, wie sie sich mit Beizen zu verbinden vermögen, denn nur darauf kommt es hier an, dann findet man Folgendes: Auf mit Al gebeizter Schafwolle färbt Chinizarin in der Tat kräftiger als Hystazarin, das aber auch recht volle

Das im Vorstehenden Gesagte bezieht sich natürlich nur auf solche Oxyanthrachinone, die keine anderen Substituenten enthalten. Durch Einführung von solchen, z. B. der Sulfogruppe, kann eine sehr bedeutende Steigerung des Beizfärbevermögens bewirkt werden, wie schon früher¹ mitgeteilt worden ist.

Schließlich sei nochmals erwähnt, daß Alkyl- und Alkylaminoanthrachinone kein Beizfärbevermögen besitzen. Sulfosäuren der letzteren können jedoch die Fähigkeit besitzen, Scheurerstreifen zu färben.

Die vorliegende Untersuchung ist mit Unterstützung der kaiserlichen Akademie der Wissenschaften in Wien durchgeführt worden.

Färbungen liefert (die 2prozentige Färbung entspricht etwa einer $\frac{3}{4}$ prozentigen Färbung von Tuchrot 3 B von Friedr. Bayer & Co. auf gechromter Wolle). Beide Färbungen sind walkunecht. Auf mit Cr gebeizter Wolle färbt Chinizarin schwieriger und weniger voll als Hystazarin; beide Färbungen sind walkecht. Auf mit Zinn gebeizter Wolle färbt aber Chinizarin so gut wie gar nicht, während Hystazarin ein volles, gut walkechtes Orange liefert. Diesen letzten Versuch, der am deutlichsten die Überlegenheit des Hystazarins als Beizenfarbstoff erweist, hat Möhlau gar nicht gemacht, da er nur von Al- und Cr-Lacken der beiden Farbstoffe spricht.

¹ L. c., IV. Jahrg., p. 189.
