

### Über Küpenfarbstoffe<sup>1)</sup>.

Von J. ROSENBERG.

(Eingeg. 27./9. 1909.)

Der Aufforderung der Fachgruppe, hier nochmals über die Küpenfarbstoffe zu sprechen, bin ich gern nachgekommen, da es sich um ein Gebiet handelt, welches zurzeit die Chemiker der Teerfarbstoffindustrie und diese selbst aufs lebhafteste beschäftigt. Die unter der Bezeichnung „Küpenfarbstoffe“ zusammengefaßten, bisher bekannt gewordenen Produkte kann man von chemischen Gesichtspunkten aus in drei Gruppen einteilen. Es sind ent-

1. Farbstoffe der Indigogruppe,
2. Farbstoffe der Anthrachinonreihe oder
3. Farbstoffe der Thioindigogruppe.

Im Anschluß an die Einteilung Friedländers (vgl. dessen Vortrag auf dem VII. internationalen Kongreß für angewandte Chemie in London, Chem. Industr. 32, Hft. 15 bis 16, 1909, d. Z. S. 1128) möchte ich die Anthrachinonderivate nicht zu den wahren Küpenfarbstoffen zählen, da ihren Leukoverbindungen zur tierischen Faser die genügende Verwandtschaft fehlt. Immerhin handelt es sich dabei um Produkte, welche große Bedeutung besitzen und in der Baumwollfärberei sich bereits ein großes Gebiet erobert haben. Es sind dies die Indanthrenfarbstoffe, welchen sich neuerdings die Algifarben zugesellt haben.

Hiernach verbleiben als wahre Küpenfarbstoffe diejenigen aus der Indigo- und Thioindigoreihe. In der ersteren Reihe sind neuerdings höher substituierte Halogenderivate des Indigos dargestellt worden, von welchen namentlich das Tetra- und das Pentabromderivat in den Verkehr gebracht worden sind. Das Tetra- und das Pentabromderivat ist unter den Namen Cibablau 2 B, Indigo MLB/4B und Bromindigo FB, das Pentabromderivat unter dem Namen Indigo MLB/6 B bekannt geworden. Diese Farbstoffe besitzen einen lebhaften blauen Farbton und sind dem Indigo in einzelnen Echtheitseigenschaften, wie z. B. Chlor- und Lichtechtheit, überlegen. Des ferneren ist diesem Gebiete ein Farbstoff zuzuzählen, das Cibaheliotrop, welches ein bromiertes Indirubin ist.

Berücksichtigt man, daß das Indigogebiet in wissenschaftlicher und gewerblicher Beziehung seit Jahrzehnten von den verschiedensten Seiten aufs eifrigste bearbeitet wird, so wird man sich nicht verhehlen, daß die Ausbeute an für die Färberei brauchbaren Indigoderivaten eine durchaus geringe ist, zumal alle empfohlenen Farbstoffe nur eine

dem Indigo recht nahe verwandte blaue Nuance auf der Faser erzeugen.

Viel fruchtbarer ist das Gebiet des Thioindigos. Obwohl dieses erst seit etwa 3—4 Jahren intensiver bearbeitet wird, so ist dennoch schon eine große Reihe von Farbstoffen dem Markte übergeben worden, die sich nicht nur durch ihre färberischen Eigenschaften, sondern auch durch ihre verschiedenartigen Nuancen vorteilhaft auszeichnen. Bis jetzt sind folgende Thioindigofarbstoffe bekannt geworden:

- |                             |                         |
|-----------------------------|-------------------------|
| 1. Thioindigorot B,         | 9. Helindonscharlach S, |
| 2. Thioindigoscharlach R,   | 10. Helindonechtschar-  |
| 3. Thioindigoscharlach G,   | lach S,                 |
| 4. Thioindigoscharlach 2 G, | 11. Küpenrot B,         |
| 5. Thioindigoviolett,       | 12. Cibabordeaux B,     |
| 6. Helindonrot 3 B,         | 13. Cibarot G,          |
| 7. Helindonrot B,           | 14. Cibascharlach G,    |
| 8. Helindonorange R,        | 15. Cibaviolett B.      |

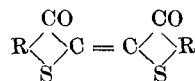
Es sind also bereits Farbstoffe im Handel, die von Orange über sämtliche Schattierungen von Rot bis Violett reichen, womit die Skala aber noch nicht beendet ist, denn es sollen in der allernächsten Zeit auch noch weitere Farbstoffe auf dem Markte erscheinen. Diese Mannigfaltigkeit der Thioindigofarbstoffe hat zwei Ursachen. Erstens scheinen die Substituenten auf das Molekül des Thioindigos einen größeren Einfluß auszuüben wie bei dem Indigo selbst; zweitens sind auf dem Thioindigogebiete mehrere voneinander prinzipiell verschiedene Farbstoffklassen möglich. Man kann ungezwungen zwei große Klassen unterscheiden:

1. die reinen schwefelhaltigen Farbstoffe der Thioindigoreihe,
2. die gemischten schwefel- und stickstoffhaltigen Farbstoffe der Thioindigoreihe.

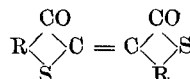
In jeder dieser Klassen sind wieder zwei Gruppen von Farbstoffen möglich: die symmetrischen und die unsymmetrischen. Hiernach ergeben sich also folgende vier untereinander verschiedene Farbstoffgruppen:

#### I. Reine Thioindigofarbstoffe:

##### a) symmetrische Farbstoffe:

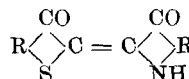


##### b) unsymmetrische Farbstoffe:



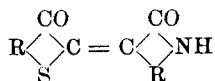
#### II. Gemischte schwefel- und stickstoffhaltige Farbstoffe der Thioindigoreihe:

##### a) symmetrische Farbstoffe:



<sup>1)</sup> Vortrag, gehalten auf der XXII. Hauptversammlung des Vereins deutscher Chemiker in Frankfurt a. M.

## b. unsymmetrische Farbstoffe:



Die symmetrischen reinen Thioindigofarbstoffe (Ia) werden durch Oxydation entsprechender Oxythionaphthene dargestellt; neuerdings ist für die Gewinnung auch die Behandlung von Acetylenbisthiosalicylsäure oder deren Derivaten mit Chlorsulfonsäure vorgeschlagen worden (D. R. P. 205 324; d. Z. 22, 319 [1909]).

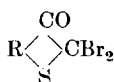
In diese Gruppe gehören das Thioindigorot B und das mit ihm identische Küpenrot B, das Helindonrot 3 B, das Helindonorange R und einige weitere Helindonmarken, ferner das Cibabordeaux B, welches lediglich nachträglich bromiertes Thioindigorot B vorstellt. Durch diese Bromierung wird aber weder der Farbton, noch die Widerstandsfähigkeit des Farbstoffes günstig beeinflusst.

Die unsymmetrischen reinen Thioindigofarbstoffe (Ib) können durch Kondensation von Oxythionaphthen mit dem Diketodihydrooxythionaphthen

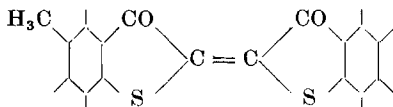


erhalten werden. Das Produkt, welches in beiden Kernen an Stelle von R einen Phenylrest enthält, ist dem Thioindigorot in seinen Eigenschaften und im Farbton ziemlich ähnlich. Von färbereitechnischen Gesichtspunkten scheint diese Klasse von Farbstoffen gegenüber der vorhergehenden kein besonderes Interesse zu bieten.

Nicht unerwähnt soll bleiben, daß man beispielsweise durch Einwirkung von Oxythionaphthenderivaten, bei welchen im Thionaphthenkern die Wasserstoffatome in der Stellung 2 durch Halogene ersetzt sind, also z. B. durch Einwirkung von 2-Dibrom-3-ketodihydro-(1)-thionaphthen:



auf im Thiophenkern unsubstituierte Oxythionaphthene Farbstoffe vom Typus des Thioindigorots herstellen kann, die aber verschiedene Phenyl- bzw. Naphthalinreste enthalten können (D. R. P. 205 002, S. 219). So ist es möglich, aus p-Tolyloxythionaphthen und Dibromdihydroketooxythionaphthen einen Farbstoff folgender Zusammensetzung zu erhalten



Von den gemischten schwefel- und stickstoffhaltigen Thioindigofarbstoffen werden die symmetrischen durch Kondensation von  $\alpha$ -Isatinderivaten, wie z. B.  $\alpha$ -Isatinchlorid,  $\alpha$ -Isatinanilid, Thioisatin, mit Oxythionaphthen hergestellt. Über die Natur dieser Farbstoffgruppe herrschte im Anfang eine Unklarheit. In dem ersten hierauf bezüglichen Patente 190 292 (21, 655) wird zur Darstellung des Farbstoffes die Kondensation von  $\alpha$ -Isatinaryliden mit Oxythionaphthen empfohlen.

Wie sich nun aus diesem Patente im Vergleich mit dem Zusatzpatente 190 293 und der Anmeldung G. 24 999 ergibt, war es den Erfindern unbekannt, daß die  $\alpha$ -Isatinderivate bei der Kondensation mit dem Oxythionaphthen stets unter Eliminierung des  $\alpha$ -Substituenten reagieren und somit den gleichen Farbstoff bilden. Erst später wurde von anderer Seite erkannt und nachgewiesen, daß hierbei symmetrische Kondensationsprodukte entstehen (D. R. P. 193 150, d. Z. 21, 654 [1908]).

Zu dieser Gruppe gehörige Farbstoffe sind Cibaviolett und Thioindigoviolett.

Die unsymmetrischen stickstoff- und schwefelhaltigen Thioindigofarbstoffe besitzen eine größere Bedeutung wie die symmetrischen. Sie werden durch Kondensation von Oxythionaphthenderivaten mit Isatin oder dessen im Benzolkern substituierten Derivaten hergestellt. Das D. R. P. 182 260, (20 1380) ist das älteste grundlegende Patent auf diesem Gebiete. Es bezieht sich auf die Darstellung des Thioindigoscharlachs R, welcher durch Kondensation von Isatin mit Oxythionaphthen erhalten wird. Ein Dibromsubstitutionsprodukt des Thioindigoscharlachs R ist das Thioindigoscharlach G, sowie das Cibarot G. In diese Gruppe gehört auch noch das Thioindigoscharlach 2 G, sowie das Cibascharlach 2 G. Durch Ersatz des Oxythionaphthens durch seine Substitutionsprodukte können je nach der Art des Substituenten im Oxythionaphthen auch rote, gelbe und braune Küpenfarbstoffe erhalten werden.

Die Verwendung der Thioindigofarbstoffe ist eine sehr mannigfaltige. Als wahre Küpenfarbstoffe besitzen sie in Form ihrer Leukoverbindungen nicht nur Verwandtschaft zur Baumwolle, sondern auch zur Wolle und Seidenfaser. Alle bekannten Küpenarten sind für die Thioindigofarbstoffe geeignet. Besonders bemerkenswert ist, daß sich die Thioindigofarbstoffe auch aus dem Schwefelalkalibad, ähnlich wie die Schwefelfarbstoffe, färben lassen. Man kann daher mit den neuen Küpenfarbstoffen die Schwefelfarbstoffe in dem gleichen Farbepade nuancieren oder sie mit ihnen kombinieren. Das ist deshalb von Wert, weil bisher in der Schwefelfarbstoffreihe rote oder lebhaft braunrote und violette Farbstoffe nicht bekannt waren.

Anerkannt ist ferner die große Echtheit der Thioindigofarbstoffe: sie sind durch eine hervorragende Wasch-, Seife- und Walkechtheit ausgezeichnet und besitzen eine bisher mit künstlichen Farbstoffen unerreichte Licht- und Chlorechtheit. Wegen ihrer günstigen Eigenschaften haben sich die Thioindigofarbstoffe trotz der Kürze der Zeit schon in vielen Zweigen der Textilindustrie recht gut eingeführt. Nicht nur in der Baumwollfärberei und in der Kattundruckerei, sondern auch in der Wollecfärberei haben sich die Thioindigofarbstoffe einen ganz hervorragenden Platz gesichert. Neuerdings werden die Thioindigofarbstoffe auch vielfach für die Zwecke der Militärtauchfärberei angewandt. Die ausgezeichnete Licht- und Wetterechtheit machen die Thioindigofarbstoffe ganz besonders für die Herstellung von Dekorationsstoffen und Teppichen geeignet.

Die Nuancenskala, die man mit den bereits jetzt im Handel befindlichen Thioindigofarbstoffen erhalten kann, deckt die Schattierungen von Orange

über Rot, Rotviolett bis zum lebhaften Blauviolett. So sehen wir, daß innerhalb kurzer Zeit die Prophezeiung eines ausgezeichneten Kenners der Farbstoffindustrie verwirklicht worden ist, der im Jahre 1902 eine Übersicht der Farbenindustrie mit einem Ausblick auf die Zukunft der Küpenfarbstoffe in folgender Weise schloß:

„So kann man denn mit aller Sicherheit dem künstlichen Indigo den Sieg über den natürlichen voraussagen, und die Frage entsteht, ob der beobachtete Parallelismus mit der Geschichte des Alizarins auch in der Weiterentwicklung der neuen Errungenschaft sich geltend machen wird. Nach meinem Dafürhalten wird dies zweifellos geschehen. Wie das künstliche Alizarin das Bedürfnis wachrief, auch andere Farbstoffe von gleichen färbereischen Eigenschaften, aber verschiedener Nuance zu besitzen, so wird auch der künstliche Indigo unwiderstehlich zur Schöpfung einer vollkommenen Palette von Küpenfarbstoffen führen, und der Färber wird um so dringender danach verlangen, jegliche Nuance in der Küpe erzeugen zu können, je vertrauter er mit der Handhabung dieser diffizilsten aller Färbemethoden wird, und je leichter sie ihm das Entgegenkommen der Farbenfabriken gestaltet. Die Erfindung roter, grüner, violetter und schwarzer Küpenfarbstoffe mag heute noch als ein schöner Traum erscheinen, aber dieser Traum wird zur Wirklichkeit werden, gerade so wie die Chemie schon viele andere Träume erfüllt hat. Schon zeigen sich am Himmel der Farbenforschung die ersten Strahlen eines Morgenrauens auf diesem noch völlig unerforschten Felde.“

Schneller als man es erwartet hat, ist dieser Traum zudem durch die Erschließung eines ganz neuen Gebietes, das des Thioindigos, zur Wirklichkeit geworden. [A. 198.]

## Über die Beschaffenheit der Wolle und die hydrolytischen Vorgänge beim Färben derselben.

Von W. SUIDA.

(Eingeg. 10./9. 1909.)

Nach dem heutigen Stande der Erkenntnis in der Klasse der Eiweißkörper erscheint es wohl gerechtfertigt, daß man das Keratin als eine den typischen Eiweißkörpern nahestehende Substanz bezeichnen kann. Die Hydrolysen dieses Körpers haben ja ganz gleichartige Spaltungsprodukte, wie jene anderer Eiweißkörper ergeben, und nur der relativ hohe Schwefelgehalt und die recht bedeutende scheinbare Beständigkeit des Keratins im Gegensatz zu den anderen Eiweißkörpern ließen es angezeigt erscheinen, dieser Substanz eine gewisse Ausnahmestellung in der Klasse der Eiweißkörper einzuräumen und sie in die Unterabteilung der Albuminoide einzureihen.

Vergleicht man die Resultate der quantitativen Bestimmungen der Hydrolysen von Keratinen verschiedener Provenienz (vgl. E. A b d e r h a l d e n 1909), so findet man bezüglich einzelner Spaltungsprodukte recht differente Ergebnisse, während andere Spaltungsprodukte in annähernd gleicher

Menge entstehen. Wenn man hier auch nicht den Maßstab anorganischer quantitativer Analysen anlegen darf, so kann man doch aus diesen quantitativen Hydrolysen schließen, daß auch das Keratin verschiedener Provenienz und selbst jenes gleicher Abkunft nicht immer eine gleichartige Zusammensetzung zeigen wird, was auch durch eine einfache Überlegung bestätigt wird, wenn man das Alter, den Ernährungszustand, die Gesundheitsverhältnisse der das Keratin erzeugenden Tiere, sowie die klimatischen Verhältnisse, unter denen das Tier lebt, berücksichtigt. Demnach müssen wir nicht nur verschiedene Keratine, sondern, auf ein einzelnes übergehend, auch verschiedene Schafwollen unterscheiden, welchen allen aber nur einige äußere und einige innere gemeinschaftliche Merkmale zukommen, die eben die allgemeine Charakteristik des Keratins gegenüber anderen Eiweißkörpern ausmachen.

Wenn wir nun bei einer Unterabteilung der Gattung Keratine, bei der Schafwolle stehen bleiben wollen und auch noch die Voraussetzung machen, daß das zu untersuchende Material ein einheitliches ist, d. h. einheitlicher Provenienz ist (man unterscheidet ja im Handel gegen 40 verschiedene Wollsorten), so ist noch zu berücksichtigen, in welchem Reinheits- oder Behandlungszustand das Untersuchungsmaterial vorliegt, und inwieweit der „Verhornungsgrad“ aller oder einzelner Wollfasern (Stichelhaare) vorgeschritten ist. Die Verhornung der Wollfaser könnte man auf eine Anhydrierung zurückführen, wie denn wohl auch der Keratinförderung ein ähnlicher Vorgang zugrunde liegen dürfte, wobei indes keineswegs immer an eine Bildung gewöhnlicher Anhydride gedacht zu werden braucht. Die vom Tiere gebotene Wolle ist sehr verunreinigt. Will man verlässlich reines Material haben, so darf die rohe Wolle nur mit solchen Mitteln behandelt werden, welche die Verunreinigungen lösen, ohne das Keratin der Wolle irgendwie zu alterieren. Dies gelingt nur unter Anwendung von neutralen fettlösenden Extraktionsmitteln und höchstens lauwarmem, reinem Wasser, wobei man die Mühe nicht sparen darf, lieber diese Mittel wiederholt einwirken zu lassen, als eine kräftiger wirkende Substanz heranzuziehen. Einer weiteren Behandlung darf die Wolle nicht unterworfen werden, besonders keiner mit alkalischen oder sauren Mitteln oder einer solchen mit kochendem Wasser, wenn man die Veränderungen des Wollkeratins unter dem Einfluß bestimmter Substanzen studieren will. Jedenfalls wird man auch dadurch zahlreiche Irrtümer vermeiden, wenn man sich von vornherein ein genügend großes Quantum derselben Wolle verschafft und in angedeutetem Sinne reinigt, wenn man sich also stets auf das gleiche Ausgangsmaterial stützt.

So scheinbar selbstverständlich diese Bedingungen zur Ausführung von Studien über Wolle sind, so erscheint es doch wichtig, dieselben immer wieder hervorzuheben, da zahlreiche Differenzen in Befunden und Beobachtungen auf die Nichteinhaltung dieser Vorbedingungen zurückzuführen sind. Hierzu kommt noch ein weiterer wichtiger Umstand, welcher bei vielen Untersuchungen je nach dem Zweck derselben unberücksichtigt bleibt. Will man eine Wolle beispielsweise für gewerbliche