

## Fortschritte der Farbstoffchemie in den Jahren 1921—1926.

Von Prof. Dr. FRITZ MAYER, Frankfurt a. M.

Vorgetragen in der Fachgruppe für Chemie der Farben- und Textilindustrie auf der 40. Hauptversammlung des Vereins deutscher Chemiker zu Essen.

(Eingeg. 15. Juni 1927.)

Von dem Vorstande der Fachgruppe des Vereins deutscher Chemiker für Farben- und Textilchemie ist mir der Auftrag geworden, in Essen einen kurzen Überblick über die Fortschritte der Farbstoffchemie in den letzten Jahren zu geben. Ich glaube dieser Aufforderung entsprechen zu sollen, schon um zu zeigen, daß auch auf diesem Gebiete, welches mit der organischen Chemie innig verwachsen ist, in den letzten Jahren wertvolle Fortschritte erfolgt sind. Ich hoffe, weiter zeigen zu können, daß auch hier rastloser Eifer herrscht, und ich kann mich der Auffassung nicht verschließen, daß diese Arbeitsrichtung, enge verbunden mit der Forschung auf katalytischem Gebiete, noch immer nicht ihren alten Reiz verloren hat, und daß die Farbstoffchemiker anpassungsfähig an die Wandlungen der Zeit bemüht sind, durch Auffindung neuer Reaktionen und Verbesserung alter Verfahren der Technik Wertvolles zuzuführen.

Die Übersicht wird nach der Einteilung gegeben, welche ich meinen jährlichen Fortschrittsberichten in der Chemikerzeitung zugrunde lege. Dabei kann es sich natürlich in der kurzen Zeit, die mir zur Verfügung steht, nur um die Erwähnung der wichtigsten Erfolge handeln, und ich sehe von einer Nennung der Namen der Erfinder ebenfalls ab.

### I. Allgemeines und Beziehungen zwischen Farbe und Konstitution.

Auf diesem rein theoretischen Gebiete sind in den letzten Jahren keine Arbeiten erschienen, welche in irgendeiner Weise befruchtend auf die Farbstoffchemie gewirkt haben. Die Zeit des Ausbaues der Theorien ist hier vorüber, und die Atomlehre hat noch nicht vermocht, bestimmenden Einfluß auf das Farbstoffgebiet zu gewinnen. Nur spärliche Nachzügler in Gestalt von Arbeiten über die Farbe zweiter Ordnung und über Auxochrome sind hier zu verzeichnen. Dieses, man möchte sagen, konservative Beharren teilt die Farbstoffchemie mit dem Gesamtgebiete der organischen Chemie, ausgenommen das Gebiet der Cellulose, wo die Konstitutionsfragen stark umstritten sind.

### II. Zwischenprodukte.

Die größte Bemühung ist hier der Einführung katalytischer Methoden an Stelle der alten organisch-präparativen gewidmet. Es handelt sich im wesentlichen um die Durchführung folgender Operationen:

a) Oxydation von Kohlenwasserstoffen zu Oxydationsprodukten gleicher oder geringerer Kohlenstoffzahl, z. B. Toluol in Benzaldehyd oder Benzoesäure, Anthracen in Anthrachinon, Naphthalin in Phthalsäure;

b) Reduktion von Nitroderivaten der Kohlenwasserstoffe zu Aminen bzw. Hydrazoderivaten.

Die Schwierigkeit liegt hier weniger in dem Gelingen der Reaktion an sich als in der Frage der Wirtschaftlichkeit, welche größer sein muß als die der erprobten alten, welche seit Jahrzehnten bis ins einzelne ausgearbeitet sind, so bei der Behandlung von

Naphthalin mit konzentrierter Schwefelsäure in Gegenwart von Quecksilber, die zu Phthalsäure führt, — übrigens, streng genommen, auch schon eine katalytische Methode, oder bei der Behandlung von Nitroderivaten mit Eisenspänen zwecks Reduktion. Ich glaube aber sagen zu sollen, daß den rein katalytischen Prozessen, z. B. dem Oxydationsprozeß des Naphthalins mit Luft, bei Gegenwart von Katalysatoren zum Teil schon die Gegenwart, sicher aber die Zukunft gehört. In Fällen wie beim Anthracen, wo die Verwendung des abfallenden Chromsulfats eine Rolle spielt, liegen die Verhältnisse komplizierter und hängen noch von der Verwendung der Nebenprodukte ab.

Die Methoden der Sulfurierung und Nitrierung haben keine grundlegenden Änderungen erfahren, insbesondere können die Versuche, mit Stickstoffoxyden zu nitrieren, noch nicht als technisch konkurrenzfähig gewertet werden.

Von einzelnen Reaktionen sei erinnert an: Die Darstellung von Benzol aus Phenol beim Durchleiten durch eine verzinkte Eisenröhre bei hoher Temperatur; an die Bildung von Carboxylderivaten des  $\alpha$ -Naphthols durch die Einwirkung von Halogenmethanen auf  $\alpha$ -Naphthol in Gegenwart von Kupferverbindungen; an die Darstellungsweise von *o*-Aminocarbonsäuren aus Isatinen durch Oxydation mit Wasserstoffperoxyd; an die Darstellung von Zwischenprodukten aus Cyanurchlorid und Verbindungen mit reaktionsfähigem Wasserstoff.

### III. Nitro- und Nitrosofarbstoffe.

haben in der Berichtszeit keine Fortschritte zu verzeichnen.

### IV. Azoarbstoffe.

a) Allgemeines. Von neuen Komponenten seien erwähnt: Farbstoffe mit der Sulfatogruppe  $C_2H_4 \cdot OSO_3H$  (Alkyl-*w*-sulfosäuren); Farbstoffe mit der *m*-Aminobenzaldehydgruppe; Farbstoffe aus Verbindungen mit Cyanurchlorid. Als wenig aussichtsreich haben sich dagegen im allgemeinen Farbstoffe mit Komponenten aus Tetralin (Amine und Phenole) erwiesen.

b) Monoazofarbstoffe für Wolle. Hier ist als neu die Verwendung von Sulfonen, Sulfamiden und der Anilide der *m*-Aminobenzoesäure zu verzeichnen. Das Pyrazolon aus 2-6-Aminocymolsulfosäure soll im Farbton dem vielverwandten Tartrazin gleichkommen, es aber in der Echtheit übertreffen.

c) Disazofarbstoffe für Wolle. Bemerkenswert ist die Gewinnung von solchen Disazofarbstoffen, welche durch Einwirkung vom aromatischen Hydrazinen und Sulfit auf *p*-Oxy- oder *p*-Aminoazoverbindungen entstehen, wobei die Oxy- bzw. Aminogruppe durch den Hydrazinrest ersetzt wird, und letzterer durch Oxydationsmittel zur Azogruppe oxydiert werden kann.

d) Beizenfarbstoffe. Erwähnenswert ist die Verwendung von 8-Oxychinolin, von Sulfamiden, welche

sich von Periverbindungen des Naphthalins ableiten, weiter die Darstellung von Farbstoffen aus Diazoverbindungen der Aminotriphenylmethanfarbstoffe und Pyrazolon aus Aminosalicylsäuren und endlich die Methode, Chrom- und Kupferkomplexsalze von Azofarbstoffen herzustellen und diese im Einbadverfahren aufzufärben.

e) Substantive Farbstoffe. Hier haben sich Kombinationen von Diazoverbindungen aus Triazinabkömmlingen, hergestellt aus Cyanurchlorid und Aminen als besonders echt erwiesen.

f) Azofarbstoffe auf der Faser. Der weitere Ausbau der Chemie des Naphthols AS. ist nach verschiedenen Richtungen hin erfolgt. Einmal ist nach der Seite der Variation des Arylidrestes in der 2-3-Oxynaphthoësäure alles Erdenkliche getan worden, um die wertvollen Arylide herauszusuchen, und gleichzeitig sind als Diazotierungskomponenten die zugänglichen aromatischen Amine einer Prüfung unterworfen worden. Durch diese systematische Bearbeitung sind die Farbtöne in bezug auf Schönheit und Echtheit auf einen hohen Stand gekommen. Grundsätzlich neu ist die Einführung von Mono- und Diacetessigsäurearylidien als Grundierung.

g) Die Färbeverfahren für Acetatecellulose zeigen, daß hier nur ganz einfache Azoverbindungen (z. B. Aminoazoverbindungen) wertvoll sind, und daß Naphthalinkerne wie Sulfogruppen besser ausgeschlossen bleiben.

#### V. Di- und Triphenylmethanfarbstoffe.

Von theoretischen Arbeiten sind zwei Untersuchungen erwähnenswert, einmal die Aufklärung der Konstitution der fuchsinschwefeligen Säure als N-Sulfinsäure der Parafuchsinsleukosulfosäure, und ferner die Darstellung der Radikale der Triphenylmethanfarbstoffe z. B. des Malachitgrüns, welche überraschenderweise nicht tiefer farbig sind als Triphenylmethyl selbst.

Neu ist die Möglichkeit, den Formaldehyd im sogenannten Höchster Neufuchsinsverfahren durch Methylenchlorid zu ersetzen, und sehr beachtenswert die Tatsache, daß auch Aceton sich mit Anilin zu Diaminodiphenyldimethylmethan kondensieren läßt. Dies zeigt, daß selbst auf den ältesten und scheinbar erschöpften Farbstoffgebieten noch Erfolge möglich sind.

Weiterhin haben Tri- und Tetrachlorbenzaldehyde zur Farbstoffsynthese Verwendung gefunden, und endlich hat das Studium der Einwirkungsprodukte von Tetrachlorkohlenstoff und Benzotrichlorid auf  $\alpha$ -Naphthol, wie schon bei der Besprechung der Zwischenprodukte angedeutet, eine Anzahl neuer Verbindungen geliefert, die sich zum Aufbau von Triarylmethanfarbstoffen der Naphthalinreihe verwenden lassen.

#### VI. Chinoniminfarbstoffe.

In dieser Gruppe gehen die theoretischen Untersuchungen, welche der Konstitution der Farbstoffe in bezug auf *p*-chinoiden bzw. *o*-chinoiden Typus gerecht werden, in Einzelfällen weiter. Andererseits sind aber zwei neue Reaktionen gefunden worden. Einmal die Tatsache, daß Eurhodole, wie sie aus 2-3-Dichlor-1-4-naphthochinon und *o*-Diaminen entstehen, bei erneuter Behandlung mit 1-4-Chinonen Baumwollküpenfarbstoffe liefern, und weiter, daß die Umsetzung der *o*-Aminomercaptane mit Chinonen ebenfalls zu Küpenfarbstoffen führt. Endlich ist noch die Herstellung von Farbstoffen

durch Kondensation von Aposafraninen mit Aminoanthrachinonen zu erwähnen, und die Beobachtung, daß bei der Alkalischmelze von Naphthophenazinsulfosäuren der Austausch der Sulfogruppe gegen die Hydroxylgruppe sich ohne Schädigung des Moleküls vollzieht. Eine Anzahl der so erhaltenen Oxyverbindungen ist überraschenderweise in Alkali unlöslich, aber mit Hydrosulfit verküpfbar.

#### VII. Schwefelfarbstoffe.

Auch in dieser Klasse sind die Einwirkungsprodukte von Schwefelchlorür auf Amine verwertet worden, indem solche mit Aminen, Phenolen, ja auch Chinonen kondensiert wurden und dann der Schwefelschmelze unterworfen worden sind. Des weiteren ist die Schwefelschmelze von Kondensationsprodukten aus as-Alkylaralkyl-*p*-phenyldiaminen mit Phenolen ausgeführt worden. Beide Methoden führen zu chlorrechten Schwefelfarbstoffen.

In der Carbazolgruppe sind neue ebenfalls chlorrechten Farbstoffe hergestellt worden durch Verschmelzen der Einwirkungsprodukte von Dioxyverbindungen auf Aminocarbazole.

#### VIII. Chinolin- und Acridinfarbstoffe.

Die Konstitutionsarbeiten über die Cyaninfarbstoffe sind fast ganz zu befriedigendem Abschluß gebracht. Neu ist, daß auch Pyridinderivate sich nach den bekannten Methoden in Sensibilisatoren verwandeln lassen, und daß aus Chinolinderivaten mit nicht basischen Aldehyden Desensibilisatoren entstehen.

Die Einwirkung von *o*-halogensubstituierten Ketonen auf schwach basische Amine führt zu Acridinderivaten, auf diese Weise können auch Acridinderivate der Anthrachinonreihe gewonnen werden. Neue Synthesen von Acridinfarbstoffen sind: Die Behandlung von Aminodiphenylamin mit Oxalsäure; die Einwirkung der gleichen Verbindungen auf Formylderivate von *m*-Diaminen; die Behandlung der Harnstoffe oder Diformylabkömmlinge solcher mit *m*-Diaminen der Benzolreihe. Die Fortschritte bei den physiologisch wirksamen Acridinderivaten sind hier als nicht in den Rahmen der Übersicht gehörig unberücksichtigt geblieben.

#### IX. Anthrachinonfarbstoffe.

Bei der Anthracenreinigung sind Fortschritte zu verzeichnen. Die Behandlung des Rohproduktes mit Kali gestattet eine bequeme Abtrennung des Carbazols als Carbazolkalium. Auch die Reinigung durch Lösen in Lösungsmitteln hat die Technik weiter beschäftigt. Anthrachinon kann durch Oxydation des Anthracens mit salpetriger Säure erhalten werden, wobei aber stickstoffhaltige Nebenprodukte entstehen. In Amerika wird die synthetische Darstellung des Anthrachinons aus Benzol und Phthalsäureanhydrid mit Hilfe von Aluminiumchlorid technisch durchgeführt.

Die Anthranolgewinnung gelingt auch durch Reduktion des Anthrachinons mit Kohlehydraten, wie auch leicht durch katalytische Hydrierung. Die schöne Reaktion, welche in der Einwirkung der Borsäureester auf Oxyanthrachinone beruht, ist weiter bearbeitet worden, sie hat bei der Übertragung auf die Naphthalinreihe das überraschende Ergebnis geliefert, daß dem Naphthazarin die Formel eines 5-8-Dioxy-1-4-naphthochinons zukommt.

*o*-Aminoanthrachinon entsteht in guter Ausbeute aus der *o*-Monosulfonsäure durch Einwirkung von

Ammoniak bei Gegenwart von aromatischen Nitroverbindungen, welche das abgespaltene Sulfit unschädlich machen. 2-3-Diaminoanthrachinon ist leicht zugänglich geworden durch Behandeln von 2-Amino-3-bromanthrachinon mit Ammoniak. Bei der Gruppe des  $\beta$ -Methylanthrachinons hat die Einwirkung von Anilin auf 1-Amino-2-methyl-anthrachinon in Nitrobenzollösung zu Azomethinen geführt, die sich in Aldehyde spalten lassen. Die Behandlung letzterer mit Hydrazin ergab wertvolle Farbstoffe. Die Verschmelzung der Azomethine selbst mit Schwefel lieferte Küpenfarbstoffe verschiedener Farbtöne. Die Einwirkung von Schwefel auf  $\beta$ -Methylanthrachinon in Anwesenheit von *p*-Diaminen führt zu Küpenfarbstoffen.

Weiter hat auch die Untersuchung schwefelhaltiger Zwischenprodukte zu neuen Ergebnissen geführt, so läßt sich aus Anthrachinonyldisulfid durch Behandeln mit Kupferpulver Dianthrachinonyl erhalten. Endlich hat die Durchforschung der Acylaminoanthrachinone noch einige Fortschritte gebracht. Dieser Klasse sind färberisch die Farbstoffe aus Aminoanthrachinonen und Cyanurchlorid verwandt.

Bei der Verschmelzung des Benzantrhrons mittels Alkali hat sich durch Milderung der Reaktionsbedingungen das Dibenzanthronyl erhalten lassen. Eine neue Synthese von Diaminobenzanthronen gelingt mit  $\alpha$ -Naphthalin-azo-*m*-carbonsäure als Ausgangsmaterial. Solches wird der Benzidinumlagerung unterworfen und dann der Ring geschlossen.

Endlich sind Substitutionsprodukte des Benzantrhrons in großer Mannigfaltigkeit gewonnen worden. Hier seien die alkylierten Oxyderivate hervorgehoben, welche nach vielerlei Methoden hergestellt werden können und in bestimmten Fällen zu grünen Farbstoffen der Dibenzanthronreihe führen, welchen große Lebhaftigkeit und Klarheit des Tones zukommt.

Beim Perylen selbst sind die Arbeiten erleichtert durch verbesserte Methoden seiner Darstellung, eine große Anzahl von Substitutionsprodukten sind hergestellt worden. Der Abbau der aus Naphthalsäureimid durch Verschmelzen gewonnenen Farbstoffe hat die Gewinnung der Perylentetracarbonsäure ermöglicht, welche als neues Ausgangsmaterial für eine Reihe von Farbstoffen in Betracht kommt.

Endlich hat die Synthese der Dibenzopyrenchinone aus Benzantrhron mittels aromatischer Säurechloride eine neue Klasse an Farbstoffen erschlossen.

Beim Indanthren sind viele Versuche zu verzeichnen für die Erzielung besserer Ausbeute und erhöhter Reinheit. Erwähnenswert ist die Bildung aus 1-Mercapto-2-amino-anthrachinon, ferner ein Indanthren aus 2-Aminoanthrachinon-3-carbonsäure. Überraschend ist die Bildung hochmolekularer Farbstoffe aus  $\alpha$ -Naphthochinon durch Erhitzen desselben mit Wasser unter Druck. Für Acetatcellulose haben sich Aminoanthrachinone als wertvolle Farbstoffe erwiesen.

## X. Indigoide Farbstoffe.

Die Arbeiten über die Indigoformel sind fortgesetzt worden und stellen sich darauf ein, Nebenvalenzverbindung zwischen Carboxyl- und Iminogruppen zu befürworten.

Wertvoll ist die für die Zwecke der Thioindigofarbstoffe benutzte und bereits mehrfach erwähnte Einwir-

kung von Schwefelchlorür auf aromatische Amine. Sie liefert leicht die entsprechenden *o*-Amino-thiophenole. Neu ist die Halogenierung von *w*-Disulfiden von Arylmethylketonen, die zum Thioindigo führt. Weiter ist zu erwähnen die Verwendung von Naphthalindithioglycolsäuren als Ausgangsmaterial, wobei grüne Küpenfarbstoffe sehr merkwürdiger Konstitution entstehen.

Die Kombination von konstitutionell verschiedenen Resten hat wieder zu vielen neuen Farbstoffen geführt, wobei das alte Verfahren, *o*-Diketone oder  $\alpha$ -Halogenketone mit Verbindungen mit reaktionsfähiger Methylengruppe zu kondensieren, bestimmt geblieben ist. Zu solchen Zwecken sind auch Thionaphthoisatin und seine Derivate angewandt worden. Der Anthracen- und Anthrachinon-thioindigo und -Indigo ist endlich hergestellt worden. Jedoch scheinen hier unsymmetrische indigoide Farbstoffe wertvoller zu sein. Endlich ist die Konstitution des Indophenins ermittelt worden, und die leichte Zugänglichkeit des Aminopyridins hat Arbeiten zur Darstellung indigoider Farbstoffe aus diesem Ausgangsmaterial mit sich gebracht.

Eine ganz besondere Bedeutung besitzt die Chemie der Indigosole als eine Möglichkeit, sehr leicht oxydierbare wasserlösliche Estersalze der Leukoverbindungen der Küpenfarbstoffe zu gewinnen, welche für die Färberei steigende Bedeutung besitzen. Das Gebiet ist in starker Entwicklung begriffen und auf alle Küpenfarbstoffe übertragbar.

## XI. Naturfarbstoffe.

Bei dieser Klasse sind neue Arbeiten über die Pilzfarbstoffe im Gange, welche überraschenderweise zur Annahme von Anthrachinonkonstitution für einzelne Farbstoffe führen. Ferner hat die Untersuchung des Santalins erhebliche Fortschritte gemacht, die Zugehörigkeit des Farbstoffes zur Anthrachinonreihe scheint wenigstens für den Hauptbestandteil erwiesen. Die Farbstoffe der Schmetterlingsflügel sind in zwei Fällen als Purinderivate erkannt worden, und die Arbeiten über den Blutfarbstoff klären die letzten Einzelheiten seiner Konstitution auf.

So zeigt diese kurze Übersicht denn, wie eingangs erwähnt, eine Fülle neuer gedankenreicher Arbeiten und den damit erzielten Fortschritt, wobei noch darauf hingewiesen sei, daß viele Beobachtungen unerwähnt bleiben mußten, um aus der großen Zahl von Untersuchungen nur das Wichtigste zu bringen. Es ist heute nicht mehr leicht, neue originelle Farbstoffe aufzufinden oder neue Zwischenprodukte der Farbstoffchemie zuzuführen; es ist heute die ständige Klage der Farbstoffchemiker, wie schwer es sei, neue Farbstoffe einzuführen, weil die Auslese bei der Menge vorhandener guter Farbstoffe, welche am Markte sind, so außerordentlich scharf ist, und weil die Ansprüche, die der Verbraucher stellt, so außerordentlich hohe sind. Wir wissen auch, daß oft die Preisfrage einen wichtigen, oft ausschlaggebenden Faktor darstellt, den die Kunst der Synthese vielfach nicht besiegen kann. Es scheint aber doch, daß noch genügend Aufgaben vorhanden sind, seien es nun solche, welche auf bessere Echtheit in einzelnen Klassen oder auf Lücken in Farbtonreihen hinzielen. Damit ist die weitere Forschung, die eingehende Bearbeitung des Gebiets ge-  
rechtfertigt. [A. 78.]