

## Kurzer Überblick über die Entwicklung der Anthrachinonfarbstoffe.

Von ROBERT E. SCHMIDT.

(Vorgetragen auf der Hauptversammlung des Vereins deutscher Chemiker zu Essen am 9. Juni 1927.)

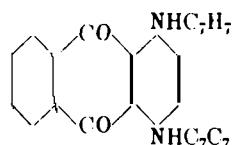
(Eingeg. 12. November 1927.)

(Fortsetzung aus Heft 2, Seite 46.)

Die technisch ebenfalls wichtige Einführung von Mono- und Dialkylaminogruppen will ich hier übergehen und komme zur

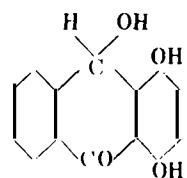
**Einführung von Arylaminogruppen.** So leicht bei gewissen Oxyanthrachinonen beim Erwärmen mit Ammoniak Hydroxyl durch die Aminogruppe ersetzt wird, so schwer gelingt es, Hydroxyle durch Arylaminoreste, z. B. durch den Anilinrest  $\text{NH-C}_6\text{H}_5$ , zu ersetzen. Die Reaktion konnte erst bewerkstelligt werden, als Borsäure zu Hilfe genommen wurde, einfach derart, daß man die Oxyanthrachinone mit Anilin, p-Toluidin usw. unter Zusatz von Borsäure erhitzte. Der Vorgang ist der, daß sich Borsäureester bilden, welche leichter reagieren als die freien Hydroxyle. Die Reaktion entspricht also der Bildung von Acetamid aus Essigäther und Ammoniak, welche viel leichter erfolgt als die Bildung aus Eisessig und Ammoniak, und diese Überlegung war es auch, welche zu diesem Verfahren führte, nachdem beobachtet worden war, daß Oxyanthrachinone auch in neutralen Lösungsmitteln, z. B. in Nitrobenzol, beim Erhitzen mit Borsäure Borsäureester geben.

Dadurch wurde eine neue große Körperklasse erschlossen, zu welcher einige der allerwichtigsten Anthrachinonfarbstoffe gehören, wie das „Alizarinblau-schwarz B“ (aus Purpurin, Anilin und Borsäure und nachträgliches Sulfieren) und das „Alizarincyaningrün“, eine Sulfosäure des 1.4-Di-p-toluidoanthrachinon (aus Chinizarin, p-Toluidin und Borsäure).



Wenn später auch andere Methoden gefunden wurden, um die Arylaminanthrachinone herzustellen (z. B. durch Erhitzen von Halogenanthrachinonen mit Arylaminen), und wenn auch in vereinzelten Fällen bei der Kondensation von Oxyanthrachinonen mit Arylaminen die Borsäure durch andere Kondensationsmittel ersetzt werden konnte (von denen übrigens keines an die Wirksamkeit der Borsäure nur entfernt heranreicht), so bleibt die Tatsache bestehen, daß die Erschließung dieser wichtigen Anthrachinonderivate der Borsäure zu verdanken ist.

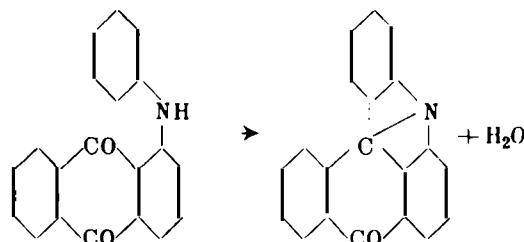
Die Kondensation von Chinizarin mit p-Toluidin zu dem wichtigen 1.4-Di-p-toluidoanthrachinon verläuft nicht sehr glatt, da eine andere Reaktion nebenher geht, die hier nicht erörtert zu werden braucht, deren wissenschaftliche Erkenntnis aber dazu führte, einen Weg zu finden, nach welchem die Kondensation ganz glatt erfolgt. Dieses Verfahren besteht darin, daß man nicht Chinizarin, sondern dessen als „Chinizarinhydrür“ in der Literatur bekanntes Reduktionsprodukt, dem man die Formel



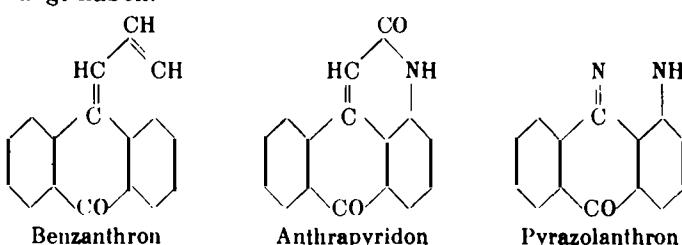
zuschreiben kann, mit p-Toluidin unter Zusatz von Borsäure erhitzt. Die Kondensation erfolgt schon bei Wasserbadtemperatur, man erhält in quantitativer Ausbeute den Borsäureester der prachtvoll kristallisierenden „Leukoverbindung“ des 1.4-Di-p-toluidoanthrachinon, welche leicht zu letzterem oxydiert werden kann.

Diese Beobachtung hat sich noch weiter als furchtbar erwiesen, indem im Anschluß daran gefunden wurde, daß noch in vielen Fällen die sogenannten „Leukoverbindungen“ von Anthrachinonderivaten ganz bedeutend reaktionsfähiger sind. Während z. B. Chinizarin sich mit Ammoniak nur schwer und unvollkommen in 1.4-Diaminoanthrachinon umsetzen läßt, geht die Reaktion leicht und glatt mit Chinizarinhydrür (Leukochinizarin), und man erhält das Leuko-1.4-Diaminoanthrachinon. Umgekehrt, während 1.4-Diaminoanthrachinon gegen Natronlauge oder verdünnte Säure recht beständig ist, werden aus seiner erwähnten Leukoverbindung unter den gleichen Bedingungen die Aminogruppen leicht durch Hydroxyl ersetzt unter Bildung von Leukochinizarin.

Ehe ich zu den komplizierten Anthrachinonderivaten übergehe, seien hier die Verbindungen erwähnt, bei welchen zwischen einem Kohlenstoffatom in  $\alpha$ -Stellung und dem benachbarten Mesokohlenstoffatom eine Brücke geschlagen ist, also ein neuer Ring angeschweißt ist. Die ersten Vertreter dieser Körperklasse waren die Akridine, welche aus  $\alpha$ -Arylaminanthrachinonen durch Wasserabspaltung entstehen, z. B.

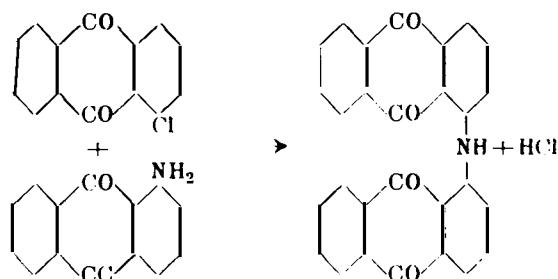


Seither ist eine große Anzahl solcher Verbindungen hergestellt worden, von denen ich nur folgende Typen anfüre, welche große technische Bedeutung erlangt haben.



Ich komme nun zu den Verbindungen, bei welchen zwei oder mehrere Anthrachinonkerne durch ein Bindeglied verbunden sind.

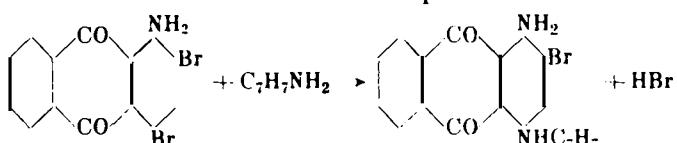
Versucht man Halogenanthrachinone mit Aminoanthrachinonen unter Austritt von Halogenwasserstoff in der üblichen Weise zu kondensieren, z. B. durch Erhitzen bei Gegenwart eines säurebindenden Mittels, so ist das Resultat negativ. Die Kondensation tritt aber sofort ein, wenn Spuren Kupfer oder eines Kupfersalzes vorhanden sind:



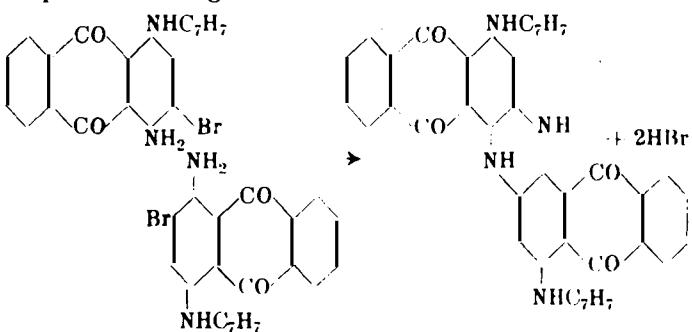
Diese katalytische Reaktion, bei welcher unzählige Variationen möglich sind, hat außerordentliche technische Bedeutung erlangt. Man kann so 2, 3, 4 und noch mehr Anthrachinonringe durch die NH-Gruppe verknüpfen. Ein Teil der erhaltenen Produkte (Anthrimide, Di-, Tri-anthrimide usw.) gehört zu den wertvollsten Küpenfarbstoffen.

Die hierbei zutage tretende katalytische Wirkung des Kupfers wurde in den Farbensfabriken gefunden unabhängig von Ullmann, und ehe dessen Arbeiten über die katalytische Wirkung des Kupfers veröffentlicht waren, und zwar auf Grund folgenden Vorganges:

Durch Erhitzen von 1-Amino-2,4-dibromanthrachinon mit p-Tolidin unter Zusatz von Natriumacetat erhält man das 1-Amino-2-brom-4-p-toluidoanthrachinon

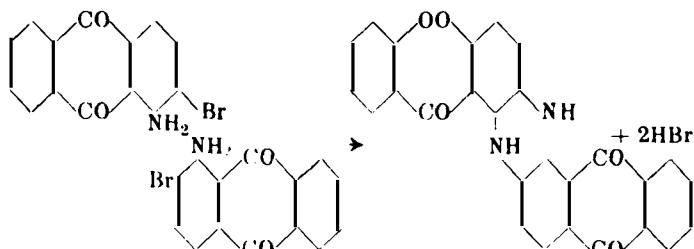


dessen Sulfosäure sich als „Alizarinreinblau B“ im Handel befindet. Die Fabrikation dieses 1-Amino-2-brom-4-p-toluidio-anthrachinon verlief jahrelang anstandslos, bis die Fabrikation von Elberfeld nach Leverkusen verlegt wurde. Dort gingen bei ganz gleicher Arbeitsweise sämtliche Partien daneben. Die Kondensation verlief zwar recht schnell, aber gleichzeitig schied sich eine kristallinische, schwerlösliche Verbindung ab, deren Sulfosäure sehr trüb färbte. Die Apparatur, in welcher die Kondensation ausgeführt wurde, bestand in Elberfeld sowohl als in Leverkusen aus einem emaillierten Ruhrwerkskessel, dessen Deckel einen mit einem Kühler verbundenen Helm für den Abzug der sich entwickelnden Dämpfe trug. Bei näherer Untersuchung zeigte sich nun, daß dieser Helm in Elberfeld aus Eisen, in Leverkusen aber aus Kupfer bestand, und Laboratoriumsversuche zeigten, daß die minimalen Kupfermengen, welche durch Heruntertropfen von Kondensat aus dem Helm in die Schmelze kamen, genügten, um die abnormalen Erscheinungen hervorzurufen. Die Untersuchung der oben erwähnten schwerlöslichen Verbindung ergab aber, daß diese ein Di-p-toluidoindanthren war, dessen Bildung aus dem zuerst entstandenen 1-Amino-2-bromo-4-p-toluidio-anthrachinon man sich unter Einfluß des Kupfers nach folgendem Schema zu denken hatte:



War diese Ansicht richtig, so mußte, wenn man 1-Amino-2-bromanthrachinon in einem hochsiedenden Lösungs-

mittel mit Natriumacetat unter Zusatz von wenig Kupfer erhitze, das weiter unten zu besprechende Indanthren selbst entstehen:

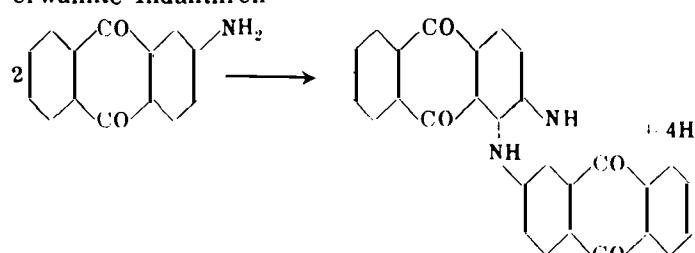


Somit war nicht nur die Richtigkeit der von dem Entdecker des Indanthrens, R. Bohn, angenommenen Konstitution dieses Farbstoffes zum ersten Male bewiesen, sondern es war auch ein neuer eleganter Weg zur Darstellung von substituierten Indanthrenen gegeben. Und daran anschließend folgte die obenerwähnte Verallgemeinerung dieser Reaktion zur Darstellung von „Anthrimiden“. Das kleine Malheur mit dem kupfernen Helm hatte also den großen Erfolg, daß eine der wichtigsten Reaktionen der neueren Anthrachinonchemie gefunden wurde.

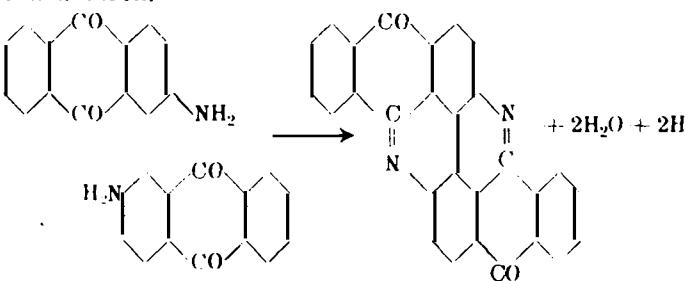
Ich gehe jetzt zu den Verfahren über, bei welchen zwei oder mehrere Anthrachinonkerne durch Bindeglieder oder auch direkt miteinander verbunden werden unter Austritt von Wasserstoff. Dieser entweicht nicht etwa im freien Zustand, sondern er reduziert die Ketogruppen, so daß bei diesen Reaktionen die Kondensationsprodukte zunächst immer in Form von Reduktionsprodukten, von sogenannten Leukoderivaten erhalten werden. Über den inneren Mechanismus, wie er sich in Wirklichkeit abspielt, will ich mit dieser rein äußerlichen Feststellung nichts gesagt haben. Zweifelsohne spielen hierbei die Ketogruppen eine große Rolle.

Als Kondensationsmittel dienen Kalihydrat, alkalisches Kali, Aluminiumchlorid, Antimonpentachlorid, konzentrierte Schwefelsäure u. a. In manchen Fällen geht die Kondensation außerordentlich leicht vonstatten, sogar bei gewöhnlicher Temperatur.

Ich werde mich begnügen, hier einige wenige Beispiele anzuführen. Schmilzt man  $\beta$ -Aminoanthrachinon mit Kali, so erhält man, wie René Bohn 1901 gefunden hat, einen prachtvollen blauen Küpenfarbstoff, das schon erwähnte Indanthren

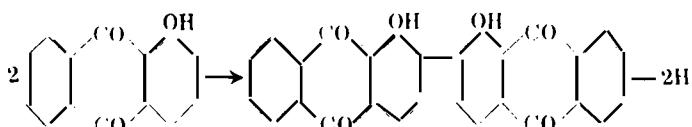


Hier ist also Wasserstoff von der Aminogruppe und vom Benzolkern abgespalten worden. Schmilzt man  $\beta$ -Aminoanthrachinon mit Ätzkali bei wesentlich höherer Temperatur, so entsteht ein gelber Küpenfarbstoff, das Flavanthren.

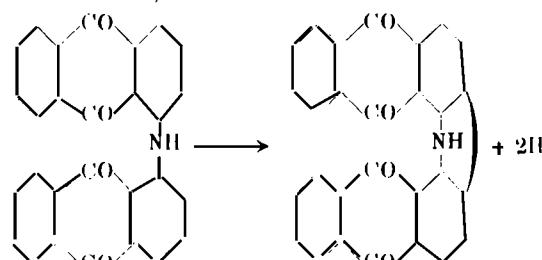


Hier hat, neben Wasseraustritt zwischen NH<sub>2</sub> und CO-Gruppe auch Wasserstoffaustritt aus den Anthrachinonkernen unter deren direkter Bindung stattgefunden. Als Beispiel für die Verknüpfung von Kohlenwasserstoffatomen mit 2 Anthrachinonkernen unter Austritt von Wasserstoff sei folgende Reaktion erwähnt:

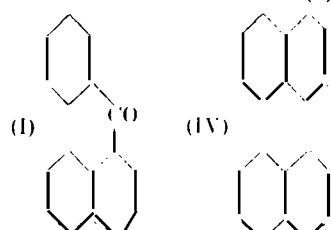
Nach den früheren Literaturangaben entsteht bei der Kalischmelze von 1-Oxyanthrachinon (sogenanntes Erythrooxyanthrachinon) Alizarin. Die Nachprüfung dieser Angabe hat ergeben, daß Alizarin wohl entsteht, aber als Nebenprodukt. Als Hauptprodukt der Reaktion bildet sich, nach folgendem Schema, ein sehr schwer löslicher gelber Körper, bei welchem zwei Anthrachinonmoleküle direkt verbunden sind.



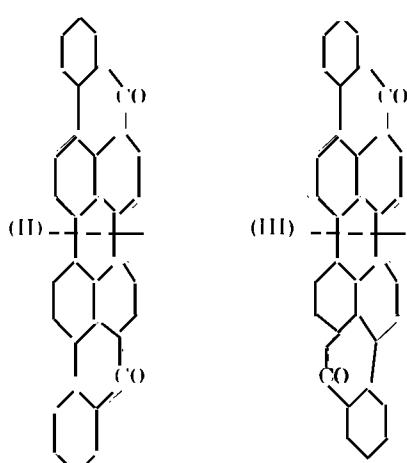
Schmilzt man  $\alpha$ - $\alpha'$ -Dianthrimid mit Ätzkali oder mit Aluminiumchlorid, so erhält man ein Karbazolderivat.



Bei der Kalischmelze von Benzanthron (I)



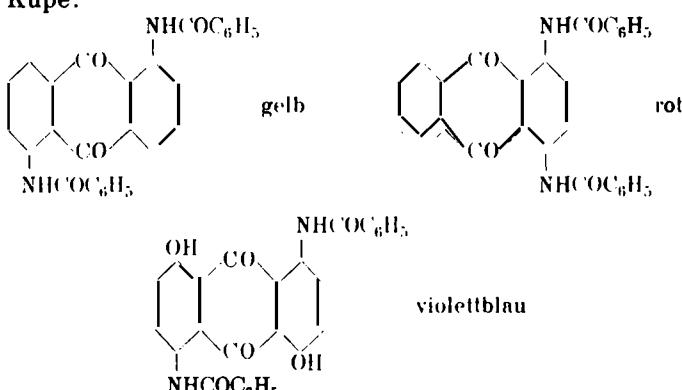
(das man erhält durch Erwärmen von Anthrachinon oder seinen Reduktionsprodukten mit Glycerin und Schwefelsäure), oder beim Erhitzen von Benzanthron mit alkoholischem Kali erhält man durch Zusammentreten von zwei Benzanthronmolekülen unter Austritt von vier H-Atomen das Dibenzanthron (Violanthron) und Isobenzanthron (Isoviolanthron), intensive blauviolette Küpenfarbstoffe (II) (III).



Diese Dibenzanthrone können auch als Derivate des Perylens (IV) aufgefaßt werden. Ein Dimethoxyderivat des Dibenzanthrons ist das Indanthrenbrillantgrün.

Das Gebiet dieser mehrkernigen und komplizierten Anthrachinonderivate ist in den letzten Jahren intensiv bearbeitet worden und hat bereits einen sehr ansehnlichen Umfang erreicht. Und wenn das wenige, was ich darüber gesagt habe, in gar keinem Verhältnis zu seinem Umfange steht, so geschah diese Beschränkung aus Rücksicht auf diejenigen Zuhörer, für welche ich meinen Vortrag in erster Linie bestimmt habe.

Eine große Anzahl dieser hochmolekularen Körper sind sogenannte Küpenfarbstoffe, auf die ich gleich zu sprechen kommen werde. Eine Zeitlang glaubte man, daß nur solche Anthrachinonderivate küpenfärrende Eigenschaften haben, bei welchen mindestens zwei Anthrachinonkerne in irgendeiner Weise verkettet sind. Um so größer war die Überraschung, als man fand, daß ganz einfache Acylaminoanthrachinone, wie z. B. Benzoylaminoanthrachinone, ausgezeichnete Küpenfarbstoffe darstellen. So färben z. B. Baumwolle aus der Küpe:



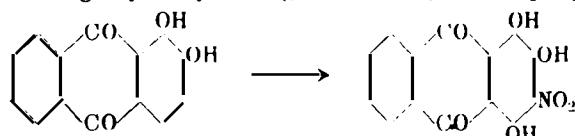
Aus obigem ganz knappen Ausschnitt ist ersichtlich, wie ungeheuer groß das Gebiet der Anthrachinonderivate geworden ist. Von den zahlreichen Forschern, welche das Gebiet auf den Hochschullaboratorien in neuerer Zeit bearbeitet haben, möchte ich hier nur die Namen Schöll, Dimroth und Ullmann nennen. Aber auch die wissenschaftliche Arbeit in den Laboratorien der Industrie, aus welchen ja die vielen neuen grundlegenden Reaktionen stammen, ist nicht minder groß, vielleicht noch größer, und es könnten viele Jahrgänge der „Annalen“ damit versorgt werden. Gewisse Gründe lassen es aber geboten erscheinen, heute noch mehr als früher mit wissenschaftlichen Veröffentlichungen seitens der Industrie zurückhaltend zu sein. Ich möchte aber diese Gelegenheit benutzen, um auf die ganz bedeutenden wissenschaftlichen Leistungen der vielen stillen Erfinder und Forscher in den Fabriklaboratorien hinzuweisen, deren Name nie an die Öffentlichkeit tritt. Diesen „unbekannten Soldaten“ der Wissenschaft möchte ich an dieser Stelle meine Anerkennung aussprechen, um so mehr, als mancherorts noch verkehrte Ansichten über die Qualität des wissenschaftlichen Arbeitens in den Fabriklaboratorien bestehen.

Vor Abschluß dieses Kapitels möchte ich noch auf drei Hilfsmittel hinweisen, die mir bei den Arbeiten die allergrößten Dienste geleistet haben. Es sind dies

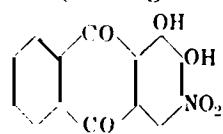
1. Das Mikroskop, das noch viel zu wenig benutzt wird und das jeder Chemiker auf seinem Platze haben sollte. Durch das Mikroskop können im Laboratorium und im Betrieb Prozesse in bequemer Weise verfolgt und kontrolliert, Substanzen mit einem Blick auf ihre Einheitlichkeit geprüft werden. Im Mikroskop habe ich die ersten Kristalle der Anthrachinon- $\alpha$ -mono-sulfosäure gesehen, die sonst noch lange nicht gefunden worden wäre.

2. Das Spektroskop, welches ebenfalls auf dem Arbeitsplatz jedes Farbstoffchemikers stehen sollte. Ohne dieses Instrument wäre die Bearbeitung mancher Abschnitte der Anthrachinonchemie kaum möglich gewesen, viele Körper und wichtige Reaktionen sind nur durch das Spektroskop gefunden worden, und gewisse Fabrikationen wären ohne das Spektroskop gar nicht möglich. Erläuternd ist hier zu bemerken, daß viele Anthrachinonderivate im geeigneten Lösungsmittel Absorptionsspektren von einer Schärfe geben, die geradezu überraschend ist. Einzelheiten zu bringen, würde zu weit führen. Ich möchte nur bemerken, daß, wenn das Spektroskop bisher viel zu wenig gebraucht wird, dies wohl daran liegt, daß nicht die geeigneten Instrumente benutzt wurden, zum Teil auch nicht vorhanden waren. Die kleinen Spektroskope mit gerader Durchsicht und Vergleichsprisma, welche hier nur in Frage kommen, wo es darauf ankommt, in kürzester Zeit viele Beobachtungen rasch hintereinander zu machen, waren im allgemeinen für Emissions-, aber nicht für Absorptionsspektren konstruiert. Diesem Übelstand ist nun abgeholfen, und mehrere deutsche Firmen konstruieren jetzt auf meine Anregung hin Instrumente, die den Ansprüchen in jeder Weise entsprechen.

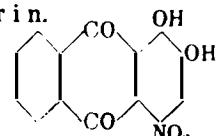
3. Die Borsäure, über deren vielseitige Anwendung in der Anthrachinonchemie ich ein ganzes Buch schreiben könnte, und die sich als ein wahrer Wunderkörper erwiesen hat, dem wir unendlich viel verdanken. Einige Anwendungsweisen habe ich bereits erwähnt. Hier möchte ich als weitere Beispiele der Wirkungsweise der Borsäure bei ganz einfachen Reaktionen nur folgendes erwähnen. Behandelt man Alizarin in konzentrierter Schwefelsäure mit Salpetersäure, so entsteht als Hauptprodukt der Reaktion, indem neben der Nitrierung gleichzeitig Hydroxylierung stattfindet, 3-Nitropurpurin.



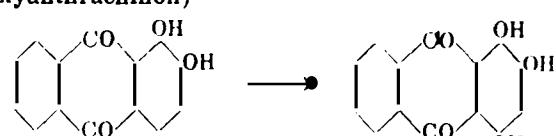
Nitriert man hingegen den Borsäureester des Alizarins, der einfach erhalten wird, indem man zur Schwefelsäurelösung Borsäure hinzufügt, so entsteht glatt 3-Nitroalizarin (das sogenannte Alizarinorange).



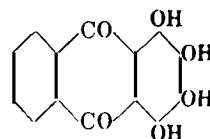
Nitriert man endlich den Arsensäureester, der ähnlich erhalten wird, wie der Borsäureester, so entsteht glatt 4-Nitroalizarin.



Behandelt man Alizarin in schwefelsaurer Lösung mit Braunstein, so erhält man bekanntlich Purpurin (1,2,4-Trioxanthrachinon)

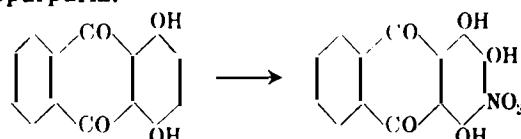


Führt man aber die Operation bei Gegenwart von Borsäure aus, so entsteht direkt das 1,2,3,4-Tetraoxanthrachinon



und zwar ganz glatt und quantitativ. Eine Zwischenstufe, wie etwa 1,2,3- oder 1,2,3,4-Trioxanthrachinon ist dabei nicht zu beachten. Solange nicht genügend Braunstein zugesetzt ist, ist neben dem Tetraoxanthrachinon nur noch unverändertes Alizarin vorhanden.

Behandelt man Chinizarin in konzentrierter Schwefelsäure mit Salpetersäure, so entsteht, wie bei Alizarin, 3-Nitropurpurin.



Bei Gegenwart von Borsäure wird aber, auch unter energischen Bedingungen, Chinizarin überhaupt nicht angegriffen.

Chinizarin verhält sich in schwefelsaurer Lösung gegenüber Braunstein genau wie Alizarin, man erhält glatt Purpurin. Man könnte nun erwarten, daß bei Gegenwart von Borsäure, wie bei Alizarin, 1,2,3,4-Tetraoxanthrachinon entsteünde. Das ist aber nicht der Fall, sondern das Chinizarin bleibt ganz unangegriffen, auch wenn man die Borsäure so bemisst, daß nur eine Hydroxylgruppe esterifiziert werden kann.

Ähnliche, nicht minder merkwürdige Wirkungsweisen der Borsäure könnte ich noch dutzendweise anführen.

Aber auch als diagnostische Reagens leistet die Borsäure unschätzbare Dienste. Dafür nur ein Beispiel. Es gibt eine Menge Aminoxyanthrachinone und Aminoxyanthrachinonderivate, welche schwer zu unterscheiden sind. In konzentrierter Schwefelsäure lösen sie sich alle mit gelber Farbe. Versetzt man aber diese gelben Lösungen mit Borsäure, so findet infolge Bildung eines Borsäureesters, bzw. Schwefelborsäureesters, ein Farbumschlag statt. Die Lösung wird intensiv rot, violett, blau bis grünblau, und diese Lösungen zeigen nun scharfe und für jeden Körper charakteristische Absorptionsspektren. Ohne diese Reaktion, zu deren Ausführung Bruchteile eines Milligramms genügen, wären z. B. obenerwähnte Untersuchungen über die sogenannten Nitroanthrachinonfarbstoffe und den Mechanismus ihrer Bildungsweise ganz unmöglich gewesen.

Hiermit will ich nun den rein chemischen Teil dieses Vortrages schließen und komme nun zur

**Anwendung der Anthrachinonderivate als Farbstoffe**, und zwar zunächst als Farbstoffe zum Färben von Textilfasern (Wolle, Baumwolle, Leinen, Seide, Kunstseide usw.). Je nach der Färbemethode unterscheidet man saure Farbstoffe, beizenfärrende Farbstoffe, Küpenfarbstoffe und substantive Farbstoffe.

**Saure Farbstoffe**, welche in der Regel Sulfogruppen enthalten, werden so gefärbt, daß man sie in Wasser löst, mit Schwefelsäure schwach ansäuert, die Wolle in das so vorbereitete Färbebad einbringt und nun zum Kochen erhitzt. Dabei wird — trivial ausgedrückt — der Farbstoff von der Wolle aufgenommen, die Wolle entzieht dem Färbebad den Farbstoff, und das Färbebad wird dabei in der Regel fast völlig oder ganz entfärbt.

**Beizenfärrende Farbstoffe** sind solche, welche Hydroxylgruppen enthalten und welche in Verbindung mit einem Metalloxyd, insbesondere kommen

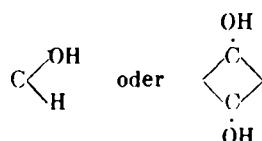
Tonerde und Chromoxyd in Betracht, auf der Faser fixiert werden. Man verfährt dabei so, daß auf die Baumwolle oder Wolle durch einen geeigneten Prozeß - Wolle wird z. B. in einem Bade, das Kaliumbichromat und Weinstein enthält, gekocht -- das betreffende Metalloxyd auf die Faser niederschlägt. Diesen Prozeß nennt man das „Beizen“, und die so vorbehandelte Faser nennt man „gebeizt“. Man spricht z. B. von „tonerdegebeizter“ Baumwolle oder von „chromgebeizter“ bzw. „chromierter“ Wolle. Mit der so präparierten Textilfaser geht man nun in ein zweites Bad, welches den „Beizenfarbstoff“ enthält, und erhitzt zum Kochen. Dabei verbindet sich der im Färbebad befindliche Farbstoff mit dem auf der Faser befindlichen Metalloxyd zu einem sogenannten Lack. Die so auf der Faser erzeugte Färbung zeigt nicht die Farbe des Farbstoffes selbst, sondern die Farbe des „Lackes“, welche wiederum verschieden ist, je nach dem Metalloxyd, der Beize.

So gibt z. B. das an und für sich orangegelb gefärbte Alizarin (1,2-Dioxyanthrachinon) auf mit Tonerde gebeizter Baumwolle ein Rot, das bekannte Türkischrot, auf Chrombeize hingegen ein dunkles Bordeaux.

Es gibt auch Farbstoffe, welche zugleich saure, d. h. ohne Beize färbende Farbstoffe, als auch beizenfärrende Farbstoffe sind, wie z. B. die Hexaoxyanthrachinondisulfosäure, welche, wie Sie aus den vorliegenden Färbungen sehen, auf ungebeizter Wolle ein schönes Rot, auf mit Tonerde gebeizter Wolle ein Violett, auf chromierter Wolle ein Blau gibt.

Die aus einem Oxyanthrachinonfarbstoff und einem Metalloxyd erzeugten „Lacke“ sind nach neueren Untersuchungen nicht etwa bloße salzartige Verbindungen, sondern sogenannte, z. T. recht beständige, Komplexverbindungen.

Küpenfarbstoffe sind solche, welche in Wasser ganz unlöslich sind, aber nach einem besonderen Verfahren, dem „Küpfärben“, auf die Faser gebracht werden können. Der unlösliche Küpenfarbstoff wird in Wasser suspendiert, Natronlauge und dann ein Reduktionsmittel, jetzt ganz allgemein Natriumhydrosulfit, zugegeben. Es bildet sich dann ein alkalilösliches, an der Luft leicht oxydables Reduktionsprodukt, ein sogenannter Leukokörper, indem ein oder zwei CO-Gruppen zu



reduziert werden. Diese alkalische Lösung des Reduktionsproduktes nennt man die „Küpe“. Baumwolle, die man in diese Küpe bringt, adsorbiert das darin enthaltene Reduktionsprodukt, und läßt man nun die damit beladene Baumwolle an der Luft hängen, so oxydiert sich das Reduktionsprodukt durch den Luftsauerstoff zum ursprünglichen Farbstoff. Diese Operation nennt man das „Verhängen“. Aus dem Vorhergesagten geht hervor, daß zur Verwendung als Küpenfarbstoff es nicht genügt, daß ein gefärbtes Anthrachinonderivat ein alkalilösliches Reduktionsprodukt gibt, sondern dieses Reduktionsprodukt muß auch eine Affinität zur Faser haben.

Diese „Küpfärberei“ ist von altersher bekannt, nach dieser Methode wird der ehrwürdige Indigo gefärbt. Bei letzterem ist das in der Küpe befindliche Reduktionsprodukt, das sogenannte Indigweiß, tatsächlich fast weiß gefärbt und der Name „Leukoindigo“ einigermaßen gerechtfertigt. Bei den Küpenfarbstoffen der Anthra-

chinonreihe sind die Reduktionsprodukte bzw. die Küpen meist viel intensiver und tiefer gefärbt als der Farbstoff selbst. Beim gelben Flavanthren ist z. B. die Küpe bzw. das darin enthaltene Reduktionsprodukt tief blau gefärbt. Von einem „Leuko“körper kann man da also nicht sprechen.

Diese Küpenfarbstoffe der Anthrachinonreihe zeichnen sich durch Echtheitseigenschaften aus, wie man sie bisher, namentlich bei Farbstoffen für Baumwolle, nicht gekannt hatte. Es gibt Produkte, die nach monatelangem Aussetzen an der Sonne ihren Ton nicht im geringsten ändern, viele davon verbinden damit noch eine absolute Wasch- und Chlorechtheit. Der alte Indigo fällt dagegen so ab, daß er, wenn er erst jetzt entdeckt würde, als Farbstoff für Baumwolle wohl gar nicht mehr beachtet werden würde.

Diese Küpenfarbstoffe der Anthrachinonreihe sind ohne Rücksicht auf ihre Konstitution unter vier verschiedenen Bezeichnungen in den Handel gebracht, von den deutschen Fabriken als Indanthren-, Algol- und Helindonfarben. Diese Namen bezeichnen nicht etwa, wie es in einzelnen Lehrbüchern steht, Farbstoffe von einer bestimmten Konstitution, so daß z. B. unter Algolfarben die Benzoylaminanthrachinonfarbstoffe zu verstehen seien. Neuerdings haben sich nun die zur I. G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft zusammengeschlossenen deutschen Farbenfabriken dahin geeinigt, daß die allerbesten dieser Küpenfarbstoffe, die die meisten Echtheitseigenschaften in sich vereinigen, im Handel den Familiennamen „Indanthren“ tragen, z. B. Indanthren-gelb, Indanthrenblau usw., mit verschiedenen Buchstabenbezeichnungen. Mit diesen Indanthrenfarben gefärbte Stoffe sind in den sogenannten „Indanthrenhäusern“, aber selbstverständlich auch in anderen Geschäften, mit der bekannten Schutzmarke versehen, erhältlich. Die Einführung dieser so außerordentlich echten Farbstoffe für Baumwolle bedeutet einen der größten Fortschritte der Farbenchemie überhaupt.

Als substantive Anthrachinonfarbstoffe möchte ich eine Anzahl gefärbter Anthrachinonderivate bezeichnen, die erst in neuester Zeit in die Färbereitechnik eingeführt worden sind, und zwar zum Färben von Acetatseide, d. h. Kunstseide, die aus Acetylcellulose besteht. Es sind dies wasserunlösliche, gefärbte Anthrachinonderivate, wie z. B. Aminoanthrachinone, welche in fein verteiltem Zustande in das mit etwas Seife versetzte Färbebad gegeben werden. Bringt man nun Acetatseide in dieses Färbebad und erwärmt unter steter Bewegung der Seide auf etwa 60–80°, so entzieht die Acetatseide dem Färbebad den suspendierten Farbstoff und wird dabei ganz homogen durchgefärbt. Man hat es in diesem Falle mit einer sogenannten festen Lösung des Farbstoffes in Acetylcellulose zu tun, und der Vorgang ist nach neueren Untersuchungen der gleiche, als ob man den Farbstoff mit Essigäther ausschütteln würde.

Auch als Pigmentfarbstoffe spielen die Anthrachinonderivate eine bemerkenswerte Rolle. Unter Pigmentfarbstoffe versteht man unlösliche, stark gefärbte Körper, wie Ultramarin, Schweinfurtergrün, Eisenoxyd usw., welche mittels eines Bindemittels wie Leim, Leinöl, Firnis usw. auf die verschiedensten Unterlagen gebracht werden als Anstrich- und Malerfarben, für Tapetendruck, Lithographie usw. Dazu werden unter anderem die nicht auf der Faser erzeugten, sondern in Substanz dargestellten Lacke der Oxyanthrachinonfarbstoffe benutzt. Der bekannte schöne rote „Krapplack“ ist die bei Gegenwart von sogenanntem

Türkischrotöl hergestellte Tonerdeverbindung des Alizarins.

Aber auch die unlöslichen Küpenfarbstoffe können ohne weiteres als Pigmentfarben benutzt werden. Fein verteiltes Indanthrenblau wird z. B. benutzt zum Bläuen von Wäsche, Papier oder Zucker als Ersatz für Ultramarin, vor welchem es den Vorzug absoluter Säureechtheit hat. In einigen Ländern werden Küpenfarbstoffe in der Anthrachinonreihe zum Drucken von Banknoten benutzt, eine Verwendung, welche den edlen Eigenschaften und dem Preis dieser Farbstoffe durchaus entspricht.

Obwohl dies nun nicht mehr in das Kapitel der Anthrachinonfarbstoffe gehört, möchte ich noch kurz die Verwendung von Anthrachinonderivaten in der Heilkunde streifen. Es ist bekannt, daß viele pflanzliche Drogen, wie Rhabarber, Sennesblätter, Faulbaumrinde, welche als Abführmittel benutzt werden, als wirksames Prinzip Oxyderivate des 2-Methylanthrachinons (Chrysophansäure, ein Dioxy-methylanthrachinon und Emodin, ein Trioxymethyl-anthrachinon) enthalten. Ein synthetisch hergestelltes 1,8-Dioxyanthrachinon befindet sich als recht beliebtes Abführmittel unter dem Namen „Istizin“ im Handel. Ein Reduktionsprodukt des letzteren, ein 1,8-Dioxyanthron, dient unter der Bezeichnung „Cignolin“ als Ersatz von Chrysarobin (aus dem Goaharz) gegen verschiedene Hautkrankheiten.

Über die wirtschaftliche Entwicklung des besprochenen Gebietes statistische Angaben zu machen, verbietet sich aus naheliegenden Gründen, die nicht nur interner Natur sind. Über die technische Entwicklung des Anthrachinongebietes, mit welcher die wissenschaftliche Erforschung Hand in Hand geht, kann man sich ein gewisses Bild machen, wenn man in den verschiedenen Bänden von Friedländer's Patentsammlung „Fortschritte der Teerfarbenindustrie“ die Zahl der Seiten vergleicht, welche auf Anthrachinonfarbstoffe einerseits und auf die übrigen Farbstoffe andererseits kommen. In Prozenten ausgedrückt, erhält man so für die Anthrachinonfarbstoffe:

Band	Jahrgang	%
I	1877—1887	4
II	1887—1890	3
III	1890—1894	16
IV	1894—1897	10
V	1897—1900	18
VI	1900—1902	23
VII	1902—1904	27
VIII	1905—1907	31
IX	1908—1910	42
X	1910—1912	40
XI	1912—1914	71
XII	1914—1916	61
XIII	1916—1921	34
XIV	1921—1925	25

Man sieht, daß in der ersten Periode die Anthrachinonderivate einen recht kümmerlichen Anteil bilden, um dann plötzlich, ab 1890, rasch bis zu 60 und 70% zu steigen, wobei noch zu berücksichtigen ist, daß es sich bei den Anthrachinonfarbstoffen um viel mehr wirklich neue, grundlegende Reaktionen handelt als bei anderen Gruppen, wie z. B. die Azofarbstoffe.

Und nun möchte ich mit einer persönlichen Erinnerung schließen. Als ich im Jahre 1887 als blutjunger Chemiker in die Alizarinabteilung der Elberfelder Farbenfabriken eintrat, wurde ich von meinen Kollegen aus der Azoabteilung bedauert, daß ich es so schlecht getroffen hätte, auf dem Anthrachinongebiet sei ja nichts mehr zu holen und alles schon abgegrast. Wie falsch diese Ansicht war, zeigen nicht nur die obigen Zahlen, sondern auch die Tatsache, daß die richtige Entwicklung der Anthrachinonchemie nach jener Kondolenzrede eingesetzt hat. Und auch heute, nach 40jähriger Tätigkeit auf diesem Gebiet, halte ich die Entwicklung noch lange nicht für abgeschlossen, ich erwarte vielmehr noch weitere bedeutungsvolle Fortschritte. Man soll — und das möchte ich den jüngeren Kollegen dringend ans Herz legen — nie verzagen und nie seinen Optimismus verlieren, man soll später auch nie glauben, man sei zu alt geworden, um noch Erfindungen und Entdeckungen zu machen, sogar in der zurzeit etwas diskreditierten sogenannten Reagenzglaschemie.

[A. 130.]

## Zur angeblichen Entdeckung der „Caramelsäure“.

Von Dr. WALTER FUCHS.

Aus dem Kaiser-Wilhelm-Institut für Kohlenforschung.

(Eingeg. 15. November 1927.)

In der letzten Zeit hat Herr J. Marcusson besonders in dieser Zeitschrift eine Reihe von Arbeiten veröffentlicht, in denen er zur Frage der Entstehung und der Konstitution der Kohle Stellung genommen hat. Diese Arbeiten enthielten in den meisten Fällen zwar zahlreiche theoretische Meinungen und Auseinandersetzungen, allein das in ihnen enthaltene Tatsachenmaterial reichte meines Erachtens nicht aus, um durch eine Diskussion zu einem Ergebnis zu kommen.

Wenn es auch dementsprechend der Zweck der vorliegenden Mitteilung ist, im wesentlichen nur auf die letzte Arbeit von Marcusson und die angebliche Entdeckung der „Caramelsäure“ einzugehen, so scheint es doch bei diesem Anlaß angebracht, wenigstens einiges von dem nachzuholen, was schon zu den früheren Arbeiten von Marcusson hätte gesagt werden können.

Ganz allgemein muß man es zunächst als eine Belastung der Literatur bezeichnen, daß aus den Arbeiten Marcussons zahlreiche Phantasienamen in Referierorgane und Bücher eindringen, ohne zur Klärung schwieriger Sachverhalte beizutragen. In den Arbeiten

Marcussons gibt es Asphaltene, Carbene, Carboide, ein peri-Difuran, Asphaltogensäuren usw. bis herauf zu seiner „Caramelsäure“. Aus Marcussons Arbeiten dringen unhaltbare Behauptungen in die Literatur ein. So heißt es in einer Arbeit<sup>1)</sup>: Braunkohle und Steinkohle „enthalten als wesentliche Bestandteile aus pflanzlichen Rohmaterialien entstandene Furanhärze.“ Diese bedingen den hohen Phenolgehalt des Braun- und Steinkohlenteers. In einer anderen Arbeit<sup>2)</sup> heißt es: „Die Bildung der natürlichen Humine hat man so aufzufassen, daß aus Cellulose durch Hydrolyse Lävulose, und aus dieser neben Lävulinsäure Oxymethylfurol entsteht, das dann aufgespalten und umgewandelt wird.“ Hier wird also gesagt, daß aus Cellulose durch Hydrolyse Lävulose entstehe. In einer weiteren Arbeit aus jüngster Zeit<sup>3)</sup> behauptet Marcusson, daß bei der Verminderung des Holzes Pektinstoffe entstehen. Diese will er durch

<sup>1)</sup> Ztschr. angew. Chem. 32 113 [1919], und zwar S. 114, rechte Spalte, Zeile 26—23 von unten.

<sup>2)</sup> Ber. Dtsch. chem. Ges. 54, 542 [1921]; u. zw. S. 544.

<sup>3)</sup> Ztschr. angew. Chem. 39, 898 [1926].