

641. St. v. Kostanecki: Zur Kenntniss der beizenfärbenden Farbstoffe.

[Erste Mittheilung.]

(Eingegangen am 15. November.)

Der Zusammenhang zwischen der Constitution der organischen Farbstoffe und ihren tinctoriellen Eigenschaften ist bisher nur wenig erforscht worden. Wir wissen zwar, dass alle basischen Farbstoffe die thierische Faser direct anfärben und auf Baumwolle sich mittelst Tannin fixiren lassen, wir wissen ferner, dass es eine allgemeine Eigenschaft der Nitrophenole und Azofarbstoffe ist, auf Seide und Wolle zu ziehen; aber das sind auch alle allgemein geltenden Regelmässigkeiten, die für die Anwendung der Farbstoffe gefunden worden sind.

Es ist hingegen nicht gelungen, den Grund aufzufinden, weshalb einige vereinzelt stehende Farbstoffe resp. Farbstoffgruppen ungebeizte Baumwolle färben. Vor allem aber weiss man nicht, wodurch bei einigen sauren Farbstoffen die Eigenschaft bedingt wird, auf die verschiedenen Mordants zu ziehen. Nur bei den Oxyanthrachinonen ist ein bestimmtes Gesetz von Liebermann und mir¹⁾ vor zwei Jahren nachgewiesen worden, welches das Verhalten dieser Verbindungen gegen Thonerde- und Eisenbeizen bestimmt.

In allerletzter Zeit habe ich aber Körper in den Händen gehabt, deren färbende Eigenschaften mir einige Gesetzmässigkeiten abzuleiten erlaubten, die zwischen der chemischen Constitution der Farbstoffe und ihrem Färbevermögen gegenüber oxydischen Beizen ganz allgemein zu herrschen scheinen.

Nicht alle Farbstoffe färben wie die Oxyanthrachinone alle oxydischen Beizen an; in der folgenden Betrachtung nenne ich einen Farbstoff »beizenden Farbstoff«, wenn er auch nicht auf sämtliche in der Färberei gebräuchlichen oxydirten Beizen zugleich zieht.

Da bei der Beizfärberei die salzbildenden Gruppen des Farbstoffs in Reaction treten, indem sich aus dem Farbstoff und dem Mordant gefärbte Lacke bilden, so ist es klar, dass die Beschaffenheit der salzbildenden Gruppe, je nachdem sie ein Carboxyl, ein Phenolhydroxyl oder ein an Stickstoff gebundenes Hydroxyl (in der Isonitrosogruppe) ist, für ihr Verhalten gegen Beizen von grosser Wichtigkeit sein muss.

Wir wollen auch die sauren Farbstoffe, nach ihren salzbildenden Gruppen geordnet, besprechen und in aller Kürze zeigen, welchen Anforderungen diese Gruppen genügen müssen, damit der Farbstoff die Fähigkeit erhält, gebeizte Stoffe anzufärben.

¹⁾ Diese Berichte XVIII, 2135.

1. Nitrosophenole sind beizenziehende Farbstoffe, wenn sie Orthochinonoxime sind. Trotzdem die Nitrosophenole bereits seit längerer Zeit bekannt sind, hat man erst vor wenigen Jahren ihre färbenden Eigenschaften zu verwerthen begonnen.

Hierbei musste es auffallen, dass nur einige von ihnen beizenfärbende Farbstoffe sind. Das Nitrosophenol zieht auf gebeizte Baumwolle nicht; ebenso verhalten sich seine Homologen. Das α -Nitroso- β -Naphtol und das Dinitrosoresorcin geben dagegen mit Eisenbeizen sehr beständige Färbungen, weshalb sogar das letztere den Namen Echigrün erhalten hatte. Das α -Nitroso- β -Naphtol unterscheidet sich seiner Constitution nach von dem p -Nitrosophenol dadurch, dass es ein Orthochinonoxim ist. Das Dinitrosoresorcin besitzt nach den Untersuchungen von Goldschmidt und Strauss¹⁾ zwei Orthochinonoximgruppen. Es lag also die Vermuthung nahe, dass die Orthostellung der Isonitrosogruppe zum Chinonsauerstoff die färbende Eigenschaft dieser Körper bedingt. Um dies experimentell zu prüfen, erschien es zweckmässig, die beiden isomeren Nitroso- α -Naphtole nach dieser Richtung, zu untersuchen. Das α -Naphtol giebt nämlich beim Nitrosiren sowohl das p -Nitroso- wie das o -Nitrosoderivat:



wenn also die obige Ansicht richtig ist, so müsste das erstere kein Farbstoff sein, dass letztere dagegen müsste, ebenso wie das α -Nitroso- β -Naphtol, gebeizte Stoffe färben können. Der angestellte Versuch zeigte in der That, dass das α -Nitroso- α -Naphtol, wenn es vollkommen von seinem Isomeren befreit ist, keine Färbungen auf mordancirter Baumwolle erzeugt.

Weitere Versuche, welche die Allgemeinheit der oben ausgesprochenen Regel prüfen sollen, sind im Gange. Es ist auch bereits einiges experimentelle Material gewonnen worden, das sich aber vorläufig noch der Publication entzieht. Es sei hier noch erwähnt, dass das Nitroso- β -Orcin und das Mononitrosoresorcin ebenfalls beizenziehende Farbstoffe sind. Es wird interessant sein, zu erfahren, ob dem Mononitrosoresorcin resp. dem Nitroso- β -Orcin die Constitution



zukommt. Beide Formeln könnten die Färbeeigenschaft erklären; im

¹⁾ Diese Berichte XX, 1607.

ersteren Falle würde der Grund des Färbens in der Orthostellung der Hydroxylgruppe zur Isonitrosogruppe zu suchen sein. Die nähere Untersuchung des Mononitrosoresorcins, welche bereits von Goldschmidt und Strauss angekündigt ist, wird diese Frage entscheiden.

2. Phenolartige Farbstoffe ziehen auf oxydische Beizen, wenn sie zwei Hydroxylgruppen in der Orthostellung besitzen. Die künstlichen phenolartigen Farbstoffe werden nach der Art der chromogenen Gruppe in mehrere Farbstofffamilien eingetheilt. Zwei von denselben, die Phtaleine und die Oxyanthrachinone enthalten Farbstoffe, welche sich gegen Beizen vollständig verschieden verhalten.

Fluoresorcin färbt oxydische Beizen nicht an; die färbenden Eigenschaften des Galleins sind dagegen bekannt. Alizarin (resp. Oxyalizarine) und Styrogallol färben, Monooxyanthrachinone und die Isomeren des Alizarins färben nicht¹⁾.

Bei den Oxyanthrachinonen hängt das Färbevermögen mit der Anwesenheit zweier in Orthostellung²⁾ zu einander befindlichen Hydroxylgruppen zusammen; bei den Phtaleinen sind, wie aus der Färbereigenschaft des Galleins folgt, ebenfalls zwei Hydroxyle in der Orthostellung erforderlich. Es erschien also wahrscheinlich, dass die Beschaffenheit des Chromogens für das Färbevermögen ohne entscheidenden Einfluss ist, und dass nur die Orthostellung der beiden salzbildenden Gruppen den Farbstoff für die Beizfärberei werthvoll macht.

Um zu zeigen, dass Farbstoffe mit anderen chromogenen Gruppen auch auf Beizen ziehen, wenn sie nur der erwähnten Bedingung ge-

nügen, habe ich das Färbevermögen des Nitrobenzocatechins³⁾ | $\begin{matrix} \text{OH} \\ \diagup \text{NO}_2 \end{matrix}$

und des Nitropyrogallols⁴⁾ untersucht. Es hat sich gezeigt, dass diese Nitrophenole kräftig auf gebeizte Baumwolle ziehen, indem sie mit Thonerdebeize sehr schöne gelbe Töne erzeugen. Interessant ist der Unterschied in der Nüance dieser Farbstoffe. Das Nitropyrogallol giebt ein bräunlicheres Gelb als das Nitrobenzocatechin. Die dritte benachbarte Hydroxylgruppe verändert also die Nüance in derselben Richtung, wie sie sich beim Vergleiche der mittelst Alizarin und Anthragallol erzeugten Färbungen in der Anthracenreihe ergibt.

Es muss hier auch hervorgehoben werden, dass alle Farbstoffe, die ihrer Bildungsweise nach zwei Hydroxyle in der Orthostellung

¹⁾ Liebermann und Kostanecki, Ann. Chem. Pharm. 240, 245.

²⁾ Siehe die vorige Mittheilung.

³⁾ Benedikt, Diese Berichte XI, 362.

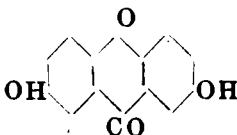
⁴⁾ Barth, Diese Berichte I, 882.

enthalten, wirklich Beizen anfärben. Auf der Anwesenheit der Hydroxylgruppen in der Orthostellung beruht die ganze technische Wichtigkeit der Gallussäure. Die Farbstoffe, die aus dieser Säure dargestellt werden (Anthragallol, Gallein, Coerulein, Galloflavin, Gallocyanin), ziehen bekanntlich gut auf oxydische Beizen. Dass diese Eigenschaft beim Gallocyanin nicht bloß auf dem Vorhandensein der Carboxylgruppe beruht, geht daraus hervor, dass ein in der Carboxylgruppe ätherificirtes Gallocyanin¹⁾ ebenfalls Beizen anfärbt.

Ich glaube noch die Ansicht aussprechen zu dürfen, dass auch die meisten natürlichen phenolartigen Farbstoffe, welche in der Färberei angewendet werden, ihr Färbevermögen derselben Ursache verdanken. Die Zersetzungsproducte der Pflanzenstoffe, welche man bisher isolirt und charakterisirt hat, sprechen sehr zu Gunsten dieser Anschauung.

Zu einer besonderen Betrachtung veranlasst mich das Euxanthon resp. die Euxanthinsäure.

Nach Graebe und Feer²⁾ kommt dem Euxanthon die Constitution



zu, wonach seine beiden Hydroxylgruppen auf die beiden Benzolkerne vertheilt sind. Nach der eben entwickelten Theorie darf es also gebeizte Stoffe nicht färben, und in der That bestätigte ein Färbeversuch dieses vollkommen. Da nun die Euxanthinsäure auf Mordants zieht, so kann sie diese Eigenschaft nur dem Glycuronsäurecomplex verdanken. Es liegt hier also der interessante Fall vor, dass ein Beizen nicht anfärbender Körper diese Fähigkeit erhält, wenn er eine Verbindung mit einer Fettsäure eingegangen ist.

Ich setze die Arbeit fort. Ueber die Bedeutung der Dioxime und der Carbonsäuren für die Beizfärberei hoffe ich bald Näheres mittheilen zu können.

Mülhausen i/E., École de chimie.

¹⁾ Horace Koechlin, Fr. P. No. 2119 vom 16. December 1881.

²⁾ Diese Berichte XIX, 2607.