

Mitteilungen.

155. R. Bohn: Über die Fortschritte auf dem Gebiete der Küpenfarbstoffe.

[Vortrag, gehalten vor der Deutschen Chemischen Gesellschaft am 5. März 1910.]

Hochverehrte Anwesende!

Während noch vor 20 Jahren die künstlichen organischen Farbstoffe ein beliebtes und mit Erfolg bearbeitetes Gebiet des wissenschaftlichen Chemikers bildeten, hat sich in den letzten Jahren die chemische Forschung überwiegend anderen und zum Teil für den Kulturfortschritt der Menschheit wichtigeren Gebieten zugewandt. Die Ursache für diese Erscheinung ist wohl in erster Linie in dem Umstand zu erblicken, daß unsere trefflichen deutschen Hochschulen den großen industriellen Unternehmungen auf dem Gebiete der Farbenchemie einen Stab von gründlich durchgebildeten wissenschaftlichen Chemikern lieferten, welche in der Lage waren, den Ausbau des in seinem Grundriß festgelegten Arbeitsgebietes mit Erfolg durchzuführen.

In der Natur der Sache liegt es, daß bei weitaus den meisten Resultaten dieser Betätigung wissenschaftlicher Forschung im Dienste der Technik die technische Wichtigkeit gegenüber ihrer wissenschaftlichen Bedeutung überwiegt.

Ein Umschwung ist nun neuerdings in dieser Beziehung wieder insofern eingetreten, als die Farbenindustrie einem Gebiet sich zugewandt hat, demjenigen der Küpenfarbstoffe nämlich, welches so abweichend in seiner Arbeitsweise und so überraschend in seinen Resultaten gewesen ist, daß es mit Recht über die Kreise der Farbenfabrikanten, des Färbers und des Druckers hinaus die Aufmerksamkeit der chemischen Welt auf sich gelenkt hat. Diesem Umstande verdanke ich es denn auch, wenn ich infolge einer freundlichen Einladung des Vorstandes der Deutschen Chemischen Gesellschaft heute Abend die Ehre habe, vor Ihnen zu sprechen, um Ihnen einiges aus dem Gebiet der neuen Küpenfarbstoffe zu berichten.

Freilich habe ich nicht ohne Bedenken der Aufforderung Folge geleistet, da in dem verflossenen Jahre an verschiedenen Orten und bei verschiedenen Gelegenheiten ähnliche, das von mir heute zu behandelnde Gebiet zum Teil mit umfassende Vorträge gehalten worden sind, und da die seitdem noch gemachten Fortschritte nicht gerade

sehr zahlreich und einschneidend gewesen sind. Muß ich daher im voraus um Entschuldigung bitten, wenn einiges, wovon ich heute sprechen werde, Ihnen nicht mehr ganz neu sein dürfte, so hoffe ich doch, daß anderes Ihnen noch ein gewisses Interesse bieten wird.

Unter Küpenfarbstoffen verstehen wir in Wasser unlösliche Pigmente, welche durch alkalische Reduktion sich in lösliche Hydroverbindungen verwandeln, die die Eigenschaft besitzen, daß sie ihren Lösungen von der vegetabilischen und animalischen Faser entzogen werden. Bei der darauffolgenden Oxydation wird alsdann in der Faser das unlösliche Pigment ausgeschieden und diese dadurch echt angefärbt.

Da hier eine Vorbereitung der Faser, wie z. B. das Beizen, unterbleiben kann, da ferner sowohl die Herstellung der Küpe als auch das Färben mit derselben meist bei gewöhnlicher Temperatur erfolgt, so gehört das Färben mit Küpenfarben zu den einfachsten Operationen, die mit dem geringsten Aufwand an Hilfsmitteln ausführbar sind. Es ist deshalb erklärlich, daß Küpenfarbstoffe zu den ersten Farben gehören, deren sich die Menschen bedient haben.

Der älteste Küpenfarbstoff, dessen Anwendung an den verschiedensten Stellen der bewohnten Erdoberfläche sich bis heute erhalten hat, ist Ihnen allen bekannt; es ist dies der König aller Farbstoffe — wie er genannt wurde —, der Indigo. Auch der antike Purpur, der naturgemäß wegen seiner Kostbarkeit in seiner praktischen Anwendung nicht mit dem Indigo verglichen werden kann, ist ein Derivat des Indigos¹⁾.

Die große Bedeutung des Indigos hat, wie in allen ähnlichen Fällen, die Tätigkeit des Erfinders und Forschers in zweierlei Richtung angeregt. Während die einen sich bemühten, Ersatzmittel für den Indigo zu finden, versuchten die anderen, seine chemische Natur zu erforschen und durch synthetischen Aufbau das Naturprodukt reiner und leichter zugänglich zu machen. Ich darf wohl daran erinnern, welche Begeisterung die grundlegenden Arbeiten von Adolf v. Baeyer und seinen Schülern auf dem Gebiet der Indigoforschung und die Synthese dieses Farbstoffs bei Industrie und Wissenschaft hervorriefen. Der Geschichtsschreiber darf aber nicht die Periode tiefer Depression verschweigen, die eintrat, als alle Bemühungen, die gewonnenen Resultate Baeyers ins Technische zu übertragen, in der Hauptsache fehlgeschlagen waren. In dieser Zeitperiode hofften zwar wohl einzelne Weitblickende noch immer auf die Durchführung einer technischen Synthese des Indigos, während die große Menge der Erfinder sich von

¹⁾ Friedlaender, diese Berichte **42**, 765 [1909].

neuem bemühte, Surrogate für den nach ihrer Ansicht technisch doch nicht darstellbaren synthetischen Indigo zu finden. Das Alizarinblau, Alizarincyanin und Anthracenblau, Indophenol, das Indoinblau haben diesem Bestreben mit Erfolg Rechnung getragen.

Wenn auch diese Ersatzmittel des Indigos, wie ich sie wohl bezeichnen darf, zum Teil heute noch in größtem Maßstabe hergestellt und viel angewandte Produkte geworden sind, so haben sie doch den Zweck, für welchen sie ursprünglich geschaffen wurden, den natürlichen Indigo zu ersetzen, nicht erreicht. Indigo ist bis auf den heutigen Tag nicht aus seiner Stellung verdrängt worden, ja, er hat sich sogar noch weitere Absatzgebiete erobert.

Das Bild wurde ein vollständig anderes, als im Jahre 1890 Heumann die Welt mit der Aufsehen erregenden Mitteilung überraschte, daß es ihm gelungen sei, durch Verschmelzen von Phenylglycin¹⁾ und später in gleicher Weise von Phenylglycin-o-carbonsäure²⁾ mit Alkali Indoxyl bzw. Indoxylsäure darzustellen. Er zeigte damit der Industrie einen neuen Weg, den Indigo aus den Produkten der Steinkohlenteer-Destillation zu gewinnen. Daß es aber noch bedeutende Hindernisse zu beseitigen galt, bevor die Heumannsche Indigo-Synthese zu einem technisch brauchbaren Verfahren wurde, ist Ihnen bekannt; ich brauche auf diese gewaltige Leistung der Industrie hier nicht näher einzugehen, indem ja vor 10 Jahren an gleicher Stelle der Schöpfer der ersten technischen Darstellung des Indigos, Geheimrat Dr. v. Brunck selbst, Ihnen über diese große Arbeit berichtet hat³⁾. Die Badische Anilin- und Soda-Fabrik, welche seit dem Jahre 1897 künstlichen Indigo im großen darstellt, und die Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning, letztere seit 1901, versorgen heute den Weltbedarf an synthetischem Produkt.

Die Forschung auf dem Gebiete der Küpenfarbstoffe blieb jahrelang auf die Gruppe des Indigos beschränkt. Vereinzelte Versuche, Anthrachinonderivate, z. B. Alizarinblau, ferner Indophenol, als Küpenfarbstoffe zu verwenden, blieben ohne Erfolg. Erst als im Jahre 1901 durch die Auffindung des Indanthrens und Flavanthrens der Beweis geliefert wurde, daß außer Indigo gewisse Anthrachinonderivate wertvolle ungeahnte Küpeneigenschaften besitzen, ist die Aufmerksamkeit der Forscher wiederum auf dieses Feld der Farbenindustrie gelenkt worden, und was seither auf diesem Gebiet geleistet worden ist, können Sie, meine Herren, an der reichhaltigen Sammlung der

¹⁾ Heumann, diese Berichte **23**, 3044, D. R.-P. 54626 [1890].

²⁾ Heumann, diese Berichte **23**, 3431, D. R.-P. 56273 [1890].

³⁾ Diese Berichte **33**, Sonderheft LXXI [1900].

hier ausgestellten Ausfärbungen ersehen, die sämtlich mit Küpenfarbstoffen hergestellt worden sind.

Ich darf wohl nochmals darauf hinweisen, daß sämtliche Küpenfarbstoffe die Eigenschaft, mit Reduktionsmitteln alkalilösliche Verbindungen zu geben, der Anwesenheit von Ketonresten verdanken, die dabei in Hydrolreste übergeführt werden.

Unendlich mannigfaltig sind die Mittel, mit denen in der praktischen Färberei diese Reduktion vorgenommen werden kann und vorgenommen wird. Die älteste Art der Reduktion ist die durch Gärung, die auch heute noch, zum mindesten in den weniger kultivierten Ländern, die verbreitetste und selbst in denen mit hoch entwickelter Industrie nicht völlig verschwunden ist. Das modernste Reduktionsmittel ist das Hydrosulfit, dessen allgemeine Anwendung erst dadurch ermöglicht wurde, daß man es als ein in trockner Form vollständig haltbares Produkt herzustellen lernte. Außer jenem ältesten und diesem jüngsten Küpungsmittel für Indigo sind so ziemlich alle Reduktionsmittel angewandt oder versucht worden in der Reihenfolge, wie sie technisch zugänglich wurden. Welches derselben man aber auch immer verwendet — an dem Wesen des Färbeprozesses haben die Jahrtausende, auf die der Indigo nun schon zurückblickt, nichts zu ändern vermocht.

Die Zahl der bis heute dargestellten Küpenfarbstoffe beziffert sich bereits auf verschiedene Hunderte. Es kann natürlich nicht meine Absicht sein, Sie heute Abend über das gesamte, bereits zutage geförderte Material ausführlich zu unterhalten. Ich sehe mich genötigt, mich lediglich auf eine Erörterung der wichtigsten, bereits im Handel befindlichen Produkte zu beschränken — es sind deren übrigens auch schon einige achtzig. Alle Nuancen des Regenbogens sind darunter vertreten, und die Färbungen damit zeichnen sich fast ausnahmslos nicht allein durch Schönheit, sondern auch besonders durch eine bis dahin unerreichte Echtheit gegenüber den mannigfaltigsten Einflüssen aus.

Vielseitig wie ihre Farbenskala ist auch ihre Herkunft vom chemischen Standpunkt aus. Aber man kann sie doch ihrer Konstitution nach in zwei große Klassen scheiden. Da sind zunächst auf der einen Seite die Farbstoffe, die in ihrer Konfiguration dem Indigo und dem Indirubin analog gebaut sind. Wir wollen sie nach dem Vorschlage Friedlaenders mit dem Namen »Indigoide« bezeichnen¹⁾. Die andere Klasse führt ihre Abstammung auf das Anthrachinon zurück. Diese

¹⁾ Friedlaender, diese Berichte 41, 773 [1908].

wollen wir nach ihrem ältesten Vertreter mit dem Namen »Indanthren-Farbstoffe« belegen ¹⁾).

Für die Ordnung der Indigoide ist das allen Gliedern gemeinsame Chromogen



kennzeichnend. Wie bereits angedeutet wurde, sind die ihr angehörigen Farbstoffe entweder nach dem Schema des Indigos oder des Indirubins gebaut.

Danach zerfällt die Klasse naturgemäß in 2 Ordnungen, die wir nachfolgend kurz als symmetrische und unsymmetrische bezeichnen wollen. Jede Ordnung zerfällt wieder nach dem gemeinsamen Chromogen vom Indigo- oder Indirubin-Typus in drei Familien, die durch den Gehalt an Stickstoff oder Schwefel oder die gleichzeitige Anwesenheit von Stickstoff und Schwefel im Chromogen charakterisiert sind. Da sich diese Tatsachen einfacher und übersichtlicher graphisch als mit Worten darstellen lassen, habe ich sie durch ein gezeichnetes Schema (S. 992) illustriert.

In die erste Familie gehört der Indigo und seine Derivate. Über den Indigo selbst brauche ich bezüglich seiner chemischen und färbereischen Eigenschaften nichts weiter zu erwähnen, dagegen möchte ich Ihre Aufmerksamkeit auf die Derivate des Indigos lenken, speziell die Halogenderivate, die in wissenschaftlicher und in letzter Zeit auch in praktischer Beziehung an Bedeutung gewonnen haben.

Wenn man in dem Indigomolekül 1 oder sogar 2 Wasserstoffatome, und zwar die in Parastellung zum Stickstoff befindlichen, durch Halogene — Chlor oder Brom — ersetzt, so erhält man Farbstoffe — z. B. den 5-Monohalogen-²⁾ bzw. den 5.5'-Dihalogen-indigo³⁾ —, welche sich in ihren färbereischen Eigenschaften in Bezug auf Nuance noch recht wenig vom Indigo selbst unterscheiden. Die praktische Anwendung dieser Produkte ist daher eine recht bescheidene geblieben.

¹⁾ Die Bezeichnungen, unter welchen die verschiedenen Firmen ihre Küpenfarbstoffe in den Handel bringen, sind folgende:

Badische Anilin- und Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh.: Indigo, Brillantindigo, Küpenrot, Indanthren, Anthrallavon.

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld: Indigo-, Algal-, Leukolfarbstoffe.

Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning, Höchst a. M.: Indigo, Helindonfarbstoffe.

Gesellschaft für Chemische Industrie, Basel: Ciba- und Cibanonfarbstoffe.

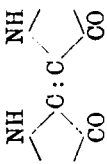
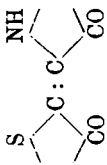
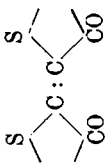
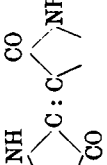
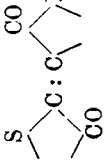
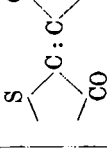
Kalle & Co., A.-G., Biebrich a. Rh.: Indigo- und Thioindigofarbstoffe.

²⁾ Raltjen, D. R.-P. 128575.

³⁾ Müller, D. R.-P. 30329, 33064; Janson, D. R.-P. 112400.

Klasse 1: Indigoide Farbstoffe.

Gemeinsames Chromogen: $\text{CO}:\text{C}:\text{C}:\text{CO}$.

Ordnung 1: Nach Indigo-Schema gebaute (Symmetrische)		Ordnung 2: Nach Indirubin-Schema gebaute (Unsymmetrische)	
Familie 1: Stickstoffhaltige	Chromogen: 	Familie 2: Stickstoff- und Schwefelhaltige	Chromogen: 
	Indigo und seine Derivate		Cibaviolett und seine Derivate
Familie 3: Schwefelhaltige	Chromogen: 	Familie 4: Stickstoffhaltige	Chromogen: 
	Thioindigo B und seine Derivate		Indirubin und seine Derivate
Familie 5: Stickstoff- und Schwefelhaltige	Chromogen: 	Familie 6: Schwefelhaltige	Chromogen: 
	Thioindigoscharlach und seine Derivate		Cibascharlach G und seine Derivate

Ersetzt man aber nicht die in Parastellung zum Stickstoff, sondern die in Parastellung zur Ketongruppe befindlichen Wasserstoffatome durch Halogen, stellt also den 6.6'-Dihalogenindigo¹⁾ dar, so ist die Wirkung eine überraschende: der Farbstoff ist von dem Indigo durchaus verschieden, er ist nicht mehr blau, sondern, wie Sie hier an den Färbungen ersehen, rotviolett; Sie kennen ihn bereits aus den schönen Arbeiten von Friedländer, es ist nämlich der Purpur der Alten. Ich will nur nebenbei bemerken, daß auch dieser Farbstoff wegen seiner färberischen Eigenschaften und mit Rücksicht auf dasjenige, was man in gleicher Nuance auf verwandten Gebieten erreichen kann, nicht zu einer technischen Darstellung verlockt, obwohl schon eine solche heute ein leichtes wäre.

Ganz anders liegen die Verhältnisse, wenn man statt zwei Halogenatomen drei, vier oder sogar mehr Halogenatome in das Indigomolekül einführt.

Der erste Farbstoff dieser Art — es ist der 5.7.5'.7'-Tetrachlorindigo — ist von der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik²⁾ im Jahre 1901 dargestellt und in den einschlägigen Patenten beschrieben worden. Es wurde schon damals erkannt und hervorgehoben, daß dieses Tetrachlorindigoderivat in Bezug auf Nuance gar nicht mehr den Charakter des Indigos besitzt, sondern in Schönheit und Lebhaftigkeit vielmehr den Anilinfarben gleicht, ferner, daß es sich durch seine Färbeeigenschaften von dem Indigo unterscheidet und ihn durch eine besonders gute Wasch- und Lichtechtheit eher noch übertrifft.

Für die übrigen Vertreter der Klasse der Polyhalogenindigos trifft diese Schilderung der Eigenschaften in gleichem Maße mehr oder weniger zu, so z. B. insbesondere für den 5.7.5'.7'-Tetrabromindigo, den die Gesellschaft für Chemische Industrie in Basel durch direktes Bromieren von Indigo hergestellt hat und als Cibablau in den Handel bringt³⁾.

Dieser Farbstoff war auch der erste Tetrahalogenindigo, welcher in den Handel kam. Die Darstellung des vorerwähnten, im Jahre 1901 bereits dargestellten Tetrachlorindigos konnte damals nur aus der entsprechenden Dichlorphenyl-glycincarbonsäure und mittels des für eine technische Verwendung kostspieligen Essigsäureanhydrids ausgeführt werden. Da die direkte Chlorierung des Indigos im Gegen-

¹⁾ B. A. S. F., D. R.-P. 128727 (Knietzsch und Holdmann); Sachs, D. R.-P. 149748, 149749; Friedländer, diese Berichte 42, 765 [1909].

²⁾ B. A. S. F., Frz. Pat. 315180 vom 19. 10. 1901 (E. Oberreit).

³⁾ Ges. f. Chem. Ind. Basel, D. R.-P. 193438.

satz zur Bromierung auch nicht gelingt, so ist es erklärlich, warum damals dieses Produkt nicht in den Handel gebracht werden konnte.

Zu welch mannigfachen Resultaten die intensive Bearbeitung dieser Halogenindigoderivate seitens der Farbenfabriken geführt hat, wollen Sie aus dieser reichen Kollektion von Nuancen ersehen, die vom tiefen Rotviolett des Purpurs der Alten bis zu dem leuchtenden, schon an die Anilinfarben erinnernden Blaugrün des Brillantindigos gehen.

Schließlich wird es Sie interessieren, zu erfahren, daß die Einführung weiterer Halogenatome in das Indigomolekül¹⁾ auch über die Zahl 4 hinaus bis zu Penta- und Hexahalogenindigo ausführbar ist, und daß hierbei Produkte entstehen, welche gegenüber den Tetra-substitutionsprodukten in sehr grünstichig klaren Nuancen färben. Über eine fünffache Substitution hinauszugehen, empfiehlt sich indes weniger, weil die Leukoverbindungen des so dargestellten Polyhalogenindigos schwer löslich werden, und der Färber daher nicht mehr so leicht imstande ist, sie in seiner Küpe in Lösung zu bringen und auf die Faser zu fixieren.

Nach dem hier wiedergegebenen Schema würde nunmehr die Familie 2 folgen; gestatten Sie, daß ich für den Augenblick dieselbe überspringe und die Familie 3 weiter bespreche, welche die Gruppe des Ihnen wohl bekannten Thioindigos betrifft, in dem sich an Stelle der beiden Imidgruppen des Indigomoleküls Schwefel befindet. Der ersten Synthese des Farbstoffs durch Friedländer²⁾, welche von der Phenylthioglykol-o-carbonsäure (aus Thiosalicylsäure und Chlor-essigsäure) ausgeht, ging eine andere parallel, welche die Phenylthioglykolsäure³⁾ und deren Derivate als Ausgangsmaterial wählte. Waren in diesen beiden Synthesen die Ausgangsmaterialien analog den bei den Heumannschen Indigosynthesen verwendeten (Phenylglycin bzw. dessen Carbonsäure), so folgte nach nicht zu langer Zeit eine andere Synthese durch E. Münch⁴⁾, welche einen prinzipiell neuen Weg bedeutet. Es wird hierbei Acetylendichlorid mit Thiosalicylsäure vereinigt — eine Reaktion, die ohne jede Analogie dasteht, da das Halogenatom in ungesättigten Verbindungen von Art des Acetylendichlorids bekanntlich sonst zu Austauschreaktionen nicht

¹⁾ Höchst, E. P. 13789/08, 2609/09, F. P. 392 638 (A. Schmidt & K. Thieß).

²⁾ Friedländer, diese Berichte **39**, 1060 [1906]; Ann. d. Chem. **351**, 390; Kalle & Co., D. R.-P. 192075 vom 8. 5. 1905.

³⁾ Kalle & Co., D. R.-P. 177345; B. A. S. F., Anmeldung B. 41997.

⁴⁾ E. Münch, Ztschr. f. angew. Chem. **21**, 2059 [1908]; D. R.-P. 205324.

befähigt ist, so daß die Darstellung von Acetylen-*bis*-thiosalicylsäure auch in rein wissenschaftlicher Beziehung neu und überraschend ist.

Während bei dem Verfahren von Friedländer aus seinem Ausgangsprodukt zunächst das farblose Thioindoxyl¹⁾ entsteht, aus dem dann erst durch oxydative Verkettung²⁾ zweier Moleküle der Thioindigo selbst gebildet wird, ist bei der Münchschen Methode das Kohlenstoff-Schwefel-Skelett des fertigen Farbstoffs bereits im Ausgangsmaterial vorhanden, und die Farbstoffbildung tritt direkt durch Wasserabspaltung ein.

Aus dem enormen Tatsachenmaterial sei hier noch eine Synthese der Farbwerke Höchst erwähnt, welche vom *o*-Mercaptoacetophenon, $C_6H_4(SH).CO.CH_3$, bezw. dessen Derivaten ausgeht³⁾.

Es hat sich alsbald in der Praxis herausgestellt, daß die Nuance des Thioindigorots einerseits zu blautichig ist, um als Rot zu gelten, andererseits zu gelbstichig ist, um unter die Violetts gezählt zu werden.

Die Industrie hat sich nun eifrig bemüht, durch Herstellung von Derivaten des Thioindigos in Bezug auf Nuance Wandel zu schaffen. Der Firma Kalle & Co. gelang es zuerst, anstatt eines Blaurots ein Scharlachrot, den Thioindigoscharlach, herzustellen, und zwar durch Kondensation von Oxythionaphthen mit Isatin — ein zu der später zu behandelnden Familie 5 gehöriger Farbstoff.

Während durch Einführung von Halogensubstituenten in das Thioindigomolekül nur blautichigere Nuancen — das Cibabordeaux B ist ein Vertreter dieser Klasse — erhalten wurden, gelang es den Farbwerken Höchst durch Einführung von Alkoxy-, Alkylthio- und Aminogruppen, je nach der Stellung, welche diese Substituenten im Thioindigomolekül einnehmen, verschiedenartige und bemerkenswerte Effekte in Bezug auf Nuance zu erzielen. So wird durch Einführung von zwei Alkoxygruppen in den *p*-Stellungen zu den CO-Resten des Thioindigomoleküls an Stelle des blauroten Thioindigos ein lebhaftes Orange⁴⁾ erhalten; wird dieses Orange halogeniert, so entsteht ein echtes Scharlachrot⁵⁾; werden die in *p*-Stellung zu den CO-Resten befindlichen Alkoxygruppen durch Alkylthiogruppen ersetzt, so wird ein Scharlachrot⁶⁾ erhalten. Auch braunorange, dunkelviolettblau und

¹⁾ Kalle & Co., D. R.-P. 188702, 192072, 198712.

²⁾ Kalle & Co., D. R.-P. 194254, 192075.

³⁾ Höchst, D. R.-P. 202632.

⁴⁾ Am. Pat. 867305, engl. Pat. 1472, 1907, franz. P. 384418, Höchst (K. Schirmacher und B. Deicke).

⁵⁾ Am. Pat. S. 442626, engl. Pat. 16017/07, franz. Pat. 391917, D. R.-P. 213465; Höchst (A. Schmidt und E. Bryk).

⁶⁾ Am. Pat. 867306, Höchst (K. Schirmacher und R. Leopold).

schwarz färbende Derivate des Thioindigos sind durch Anwendung von Substituenten in bestimmten Stellungen erzielt worden¹⁾. Zu dieser Klasse von Farbstoffen gehören die als Helindonorange R, Helindonechtscharlach R, Helindonscharlach S, Helindonorot 3B und Helindonorot B bezeichneten Farbstoffe, ferner Thioindigorot 3B, BG, R, Thioindigoscharlach S, Thioindigoorange R und Thioindigobraun G.

Zeit und Umstände verbieten es mir, noch weitere Vertreter dieser Gruppe zu behandeln. Ich möchte Sie hier auf diese Sammlung von Färbungen aufmerksam machen, und Sie werden sehen, daß außer dem Blaurot des Thioindigos und dem Orange, welches ich eben besprochen habe, bereits eine große Anzahl weiterer Nuancen erschlossen worden sind.

Ich komme nunmehr zur Familie 2, welche ich vorhin übersprungen habe. Sie werden jetzt einsehen, meine Herren, warum: die Angehörigen dieser Familie, deren einfachster Vertreter das Cibaviolett A der Gesellschaft für Chemische Industrie in Basel ist, sind quasi Zwitter aus dem Thioindigo und dem Indigo selbst; sie enthalten neben einem Stickstoffatom ein Atom Schwefel, ihre Nuance liegt in der Mitte zwischen Indigo und Thioindigo, und auch ihre Darstellungsweise erfolgt durch Kondensation eines Bausteins der Indigogruppe mit einem solchen der Thioindigogruppe. So z. B. wird α -Isatinarylid mit Oxythionaphthen oder mit Salicylthioessigsäure kondensiert und dann der Arylrest abgespalten²⁾.

Wenn Sie bedenken, daß man einerseits über eine große Anzahl von Substitutionsprodukten des Isatins und Thioisatins, andererseits über solche des Indoxyls und Oxythionaphthens verfügt, so werden Sie begreifen, daß die Zahl der Kombinationsmöglichkeiten, welche zu neuen Farbstoffen führen, in dieser Familie eine recht bedeutende ist; abgesehen davon, kann man aber auch noch durch direkte Substitution

¹⁾ Vergl. Am. Pat. 881158, Höchst (K. Schirmacher und B. Deicke),
Am. Pat. 881157, Höchst (K. Schirmacher und R. Leopold),
Am. Pat. 872085, Höchst (A. Schmidt),
Am. Pat. 876585, Höchst (A. Schmidt und K. Pretzell),
Am. Pat. 872086, Höchst (A. Schmidt),
Am. Pat. 881159, Höchst (K. Schirmacher und A. Brunner),
Am. Pat. 881624, Höchst (A. Schmidt und E. Bryk),
Am. Pat. 916030, Höchst (A. Schmidt und E. Bryk),
Am. Pat. 877443, Höchst (A. Schmidt und E. Bryk),
Am. Pat. 892897, Höchst (K. Schirmacher und Landers),
D. R.-P. 198864, 199492, 208343, Kalle.

²⁾ Ges. f. Chem. Ind., Basel, D. R.-P. 190292.

des Cibaviolett zu Halogenderivaten¹⁾ desselben gelangen. Einige von diesen Kombinationen sind bereits unter dem Namen Cibaviolett, Thioindigoheliotrop und -violett mit Buchstabenbezeichnung, welche ihre Nuance andeuten sollen, im Handel.

Bei der Familie 4 kann ich mich insofern kurz fassen, als bisher nur ein einziger Vertreter dieser Klasse, nämlich ein Tetrabromderivat, von der Gesellschaft für Chemische Industrie in Basel als »Cibaheliotrop« in den Handel gebracht wird²⁾.

Was die Muttersubstanz, den einfachsten Vertreter dieser Familie, das Indirubin selbst, anlangt, so hat sie im Kampfe des synthetischen Indigos gegen das Pflanzenprodukt einst eine bedeutende Rolle gespielt. Außer den Anfeindungen mannigfachster Art, denen der synthetische Indigo, als er im Handel erschien, zu begegnen hatte, war ein dem synthetischen Produkt immer wieder gemachter Vorwurf der, daß ihm im Gegensatz zum Naturprodukt der rote Begleitfarbstoff des letzteren, das Indirubin, fehle.

Es bedurfte, trotz wissenschaftlich eindeutiger Nachweise, daß das Indirubin selbst als Küpenfarbstoff ohne jede Bedeutung ist (weil es bei der Reduktion gespalten wird, und dann nur Indigo liefert³⁾), unendlicher Mühe, bis besonders konservativ veranlagte Färber von der Bedeutungslosigkeit dieses Begleiters des Pflanzenindigos überzeugt werden konnten!

Wie einschneidend die Verhältnisse geändert werden, wenn an Stelle des Imidrestes im Molekül das Schwefelatom tritt, zeigt sich auch beim Indirubin. Denn aus diesem, wie erwähnt, für die Färberei vollständig unbrauchbaren Produkt, wird ein schönes Scharlach, ein bei der Reduktion in der Küpe nicht mehr spaltbarer Farbstoff, erhalten. Es ist dies der Thioindigoscharlach R⁴⁾, der einfachste Vertreter der auf beiliegender Tabelle aufgeführten Familie 5, sowie dessen Dibromderivate Thioindigoscharlach G⁵⁾ und Cibarot G.

Auch die Familie 6 der Tabelle besteht zurzeit nur aus einem einzigen Vertreter. Er wird erhalten z. B. durch Kondensation von Oxythionaphthen mit Acenaphthenchinon⁶⁾. Der Farbstoff paßt eigentlich wenig gut in das Schema, welches der Ihnen hier gezeigten Ta-

¹⁾ Ges. f. Chem. Ind., Basel, D. R.-P. 191098.

²⁾ Ges. f. Chem. Ind., Basel, D. R.-P. 192682, E. P. 6106, 1907, F. P. 372627 (7763), A. P. 876158.

³⁾ Fasal, Mitteil. d. Technol. Gewerbemuseums, Wien, 95, N. F. 5, 307.

⁴⁾ Kalle & Co., D. R.-P. 182260.

⁵⁾ Ges. f. Chem. Ind., Basel, E. P. 19185, 1907, Am. P. 887609.

⁶⁾ Ges. f. Chem. Ind., Basel, D. R.-P. 205377, E. P. 344, 1908, F. P. 385920, Am. P. 891690.

belle zugrunde gelegt wurde, hinein. Er ist um dessentwillen interessant, weil hier ein bisher gänzlich unbenutztes Produkt des Steinkohlenteers, das Acenaphthen, zum ersten Male technische Anwendung gefunden hat. Er würde bei seiner sehr schönen Nuance und seinen hervorragenden Echtheitseigenschaften sicherlich große praktische Bedeutung haben, wenn eben dieses Ausgangsmaterial, das Acenaphthen, leichter zugänglich gemacht werden könnte, als dies bisher der Fall ist.

Ich bin nun mit der Besprechung der Indigoide zu Ende; bevor ich zu den Küpenfarbstoffen der Anthrachinonreihe übergehe, möchte ich mir erlauben, Ihnen das Verhalten einiger Indigoide während des Färbeprozesses vorzuführen. Wenn auch die eine oder andere Färbung nicht ganz gut ausfallen sollte, so werden Sie doch sehen, wie einfach sich der Färbeprozess gestaltet. (Vorführungen.)

Ich gehe nun über zu den Küpenfarbstoffen der Anthrachinon-Reihe. Die Küpenfarbstoffe der Anthrachinonreihe besitzen durchweg ein gemeinschaftliches Merkmal, das sie a priori von den Indigoiden unterscheidet: ihre alkalischen Küpen sind stets mehr oder minder intensiv gefärbt, während die Küpen des Indigos bzw. Thioindigos und deren Derivate nur ganz schwach gelb oder braun gefärbt sind.

Werlen wir nun die Frage auf: »Wann ist ein Anthrachinonderivat ein Küpenfarbstoff?«, so muß ich gestehen, daß, wenn wir auch heute schon in der Lage sind, eine ganze Reihe von Gesetzmäßigkeiten zu verzeichnen, eine erschöpfende Antwort auf diese Frage — wie Sie eine solche von mir vielleicht erwartet haben — leider zurzeit noch nicht gegeben werden kann. Gerade die in allerneuester Zeit aufgetauchten, nur einen einzigen Anthrachinonkern enthaltenden Küpenfarbstoffe haben gezeigt, daß sich die Untersuchung keineswegs auf die komplizierteren Gebilde beschränken darf, daß vielmehr möglicherweise noch eine ganze Reihe äußerst einfach zusammengesetzter chemischer Individuen der schließlichen Enthüllung ihres Küpenfarbstoff-Charakters harren mag.

Um über die Küpenfarbstoffe der Anthrachinonreihe einigermaßen einen Überblick zu geben, möchte ich sie in folgende Kategorien einteilen, deren typische Vertreter ich Ihnen auf diesen Tafeln hier graphisch dargestellt habe:

das Indanthren,
 das Flavanthren,
 die Farbstoffe der Benzanthronreihe,
 die Anthrachinonimide,
 die Acylderivate der Aminoanthrachinone.

Ich beginne mit der ersten Klasse, dem Indanthren¹⁾ und seinen Derivaten. Sie werden gestatten, meine Herren, daß ich beim ersten Küpenfarbstoff der Anthrachinonreihe etwas länger verweile, als dies bei den später folgenden geschehen kann und notwendig sein wird, um so mehr als das, was ich Ihnen mitteilen kann, charakteristisch ist für die ganze Klasse der Indanthren-Abkömmlinge.

Das Indanthren ist, wie durch die Arbeiten von Scholl²⁾ bestätigt wurde, ein *N*-Dihydro-1.2.1'.2'-anthrachinonazin, welches durch Zusammentritt von 2 Molekülen 2-Aminoanthrachinon unter dem Einfluß schmelzenden Alkalis entsteht, wobei als Nebenprodukt Alizarin gebildet wird. Ich möchte nicht unterlassen, Ihre Aufmerksamkeit auf die interessante Tatsache zu lenken, daß die beiden echten, bis heute bekannten Farbstoffe, das Alizarin (der echte Beizenfarbstoff) und das Indanthren (der echte Küpenfarbstoff) aus ein und demselben Ausgangsmaterial, bei derselben Reaktion neben einander entstehen. Das Indanthren ist ein indigoblau gefärbter Körper, der in allen bekannten, auch den höchstsiedenden Lösungsmitteln ganz außerordentlich schwer löslich ist und z. B. aus kochendem Chinolin in den prächtigen, kupferglänzenden Nadeln krystallisiert, die Sie hier vor sich sehen.

Behandelt man Indanthren in verdünnter alkalischer Lösung bei z. B. 40—50° mit Natriumhydrosulfit, so geht es unter teilweiser Reduktion der Ketonsauerstoffe in eine mit blauer Farbe bei dieser Temperatur lösliche Hydroverbindung, in Dihydroindanthren über, welches Baumwolle in blauen Tönen substantiv anfärbt³⁾. Man durfte wohl erstaunt sein, daß in dieser Verbindung noch ein Farbstoff vorliege, denn nach den bisherigen Erfahrungen hätte man in einer Hydroverbindung einen farblosen oder höchstens schwach gefärbten Körper vermutet. Durch energische Oxydation läßt sich das Indanthren in ein gelbgrün gefärbtes Azin überführen, indem die beiden Hydroazinwasserstoffe oxydiert werden; dieses Azin seinerseits liefert dann, mit Reduktionsmitteln behandelt, wieder das ursprüngliche Indanthren zurück.

¹⁾ B. A. S. F., D. R.-P. 129845, 129848, 138167, 155415, 210223, 216891 (R. Bohn).

²⁾ Diese Berichte 36, 3410, 3710 (R. Scholl); 3427 [1903] (R. Scholl und H. Berblinger); 40, 320 (R. Scholl, H. Berblinger und J. Mansfeld); 326 (R. Scholl und J. Mansfeld); 390 (R. Scholl, W. Steinkopf und A. Kabacznik); 395 (R. Scholl und H. Berblinger); 924 (R. Scholl und Stegmüller); 933 [1907] (R. Scholl).

³⁾ B. A. S. F., D. R.-P. 139834 (R. Bohn).

Diese Reduktion des Azins zum Hydroazin kann schon durch die Sonnenstrahlen bewirkt werden. Ich zeige Ihnen hier eine Färbung von Indanthren auf Baumwolle, welche auf der Faser zum Azin oxydiert worden ist und hierauf teilweise belichtet wurde. An den belichteten Stellen ist das Azin wieder zum blauen Hydroazin — dem Indanthren — reduziert worden.

Bei der großen Aufmerksamkeit, die dem Indanthren bei seinem Erscheinen von allen Seiten zuteil wurde, ist es nicht zu verwundern, daß eine ganze Reihe von Synthesen versucht worden ist, um zu diesem Körper zu gelangen. Ich erinnere nur an die Kondensation von 1.2-Diaminoanthrachinon mit dem 1.2-Anthrachinon von Lagodzinski und darauffolgende Oxydation und Reduktion¹⁾; an die Kondensation von 1.2-Aminohalogenanthrachinon mit sich selbst²⁾, und zuletzt an die Kondensation von 1-Aminoanthrachinon mit sich selbst³⁾ unter dem Einfluß verdünnter Säuren unter Druck. Keine dieser, zum Teil recht eleganten Synthesen hat jedoch die eingangs erwähnte, vielleicht etwas gewaltsam erscheinende Reaktion — die Kalischmelze des Aminoanthrachinons — zu verdrängen vermocht.

Das Indanthren gehört wohl zu den beständigsten Körpern, die wir besitzen. Selbst das bei den meisten Farbstoffen mit Recht so gefürchtete Natriumhypochlorit, welches manche unserer echten Farbstoffe (Alizarin, Indigoide usw.) erbarmungslos zerstört, vermag nur vorübergehend auf der Faser das Indanthren (das Hydroazin) in das entsprechende gelbgrüne Azin überzuführen; durch nachträgliches Behandeln dieser Färbung mit Natriumhydrosulfit bildet sich sofort die schöne blaue Nuance in ihrem ursprünglichen Glanze zurück.

Durch den Eintritt von Halogen in das Molekül des Indanthrens wird die Nuance eine grünere, und zugleich wird die Oxydierbarkeit der Hydroazingruppe ganz wesentlich verringert bzw. ganz aufgehoben; die Widerstandsfähigkeit der Färbung gegen den Einfluß von Chlor erfährt dadurch eine ganz bedeutende Erhöhung. Wir gelangen hier zu den technisch wichtigen Halogenderivaten des Indanthrens, von denen ich Ihnen nennen möchte: Ein Bromderivat, das Indanthrenblau GC⁴⁾, und Chlorderivate, die Indanthrenblau GCD⁵⁾ und CE⁶⁾ sowie Algoblau CF. Hervorgehoben zu werden verdient ihrer beispieillos dastehenden Eigenartigkeit die Darstellung eines infolge

¹⁾ D. R.-P. 170562.

²⁾ Elberfeld, D. R.-P. 158287 (M. Kugel).

³⁾ B. A. S. F., D. R.-P. 186636, 186637 (M. H. Isler).

⁴⁾ B. A. S. F., D. R.-P. 138167 (R. Bohn und H. Wolff).

⁵⁾ B. A. S. F., D. R.-P. 155415 (R. Bohn).

⁶⁾ B. A. S. F., D. R.-P. 168042 (R. Bohn).

chlorierten Indanthrens, des Indanthrenblau GCD, welches (in Form seines Azins) erhalten wird durch Kochen von Indanthren mit Königswasser.

Ganz ähnliche Eigenschaften wie dem Indanthren und dem Halogenindanthren kommen ferner dessen weiteren Derivaten zu, von denen ich Ihnen noch nennen will: Algolblau 3G, Algolblau K, Algolgrün B.

Bei Besprechung dieser Klasse will ich im Vorübergehen einen Küpenfarbstoff erwähnen, der eine dem Indanthren ganz analoge Konstitution aufweist, jedoch an Stelle der Hydroazingruppe zwei Methin-
gruppen besitzt: das citronengelb färbende Anthraflavon¹⁾, das in einfacher Weise aus 2 Molekülen 2-Methylanthrachinon durch Oxydation mittels Bleioxyd gewonnen wird²⁾. Dieser Körper zeigt auffallenderweise ein von den üblichen Küpenfarbstoffen abweichendes Verhalten. Während er eine ganz außerordentliche Echtheit gegen Chlor, Säuren und Seife aufweist, verblaßt er am Licht schon nach verhältnismäßig kurzer Zeit. Wird derselbe jedoch mit Indanthrenblau zusammen gefärbt, so erhält man Grüntöne, welche in Lichtechtheit bisher noch von keinem grünen Farbstoff übertroffen worden sind.

Zu der zweiten Gruppe gehört das Flavanthren³⁾ (das Indanthrengelb des Handels), das ebenfalls durch Oxydation des 2-Aminoanthrachinons gewonnen werden kann. Technisch dargestellt wird es durch Behandlung des 2-Aminoanthrachinons mit Antimonpentachlorid in siedender Nitrobenzollösung. Das Flavanthren enthält im Gegensatz zum Indanthren nur noch zwei Ketongruppen; in alkalischer Hydrosulfidlösung liefert es eine prächtig violettblaue Küpe, aus der Baumwolle in ebensolcher Nuance substantiv angefärbt wird⁴⁾. Diese blaue Färbung geht aber, wie ich nachher Gelegenheit haben werde, Ihnen vorzuführen, an der Luft alsbald in ein leuchtendes Gelb über.

Gerade wie beim Indanthren ist auch für Flavanthren eifrig nach weiteren Herstellungsmethoden gesucht worden. Es zeigte sich, daß auch durch Behandeln von 2-Aminoanthrachinon mit sauren Oxydationsmitteln Flavanthren gewonnen werden kann⁵⁾. Ferner ist eine die Konstitution des Flavanthrens aufklärende Synthese von Scholl⁶⁾

¹⁾ B. A. S. F., D. R.-P. 179893 (M. H. Isler).

²⁾ B. A. S. F., D. R.-P. 199756 (M. H. Isler).

³⁾ B. A. S. F., D. R.-P. 138119 (R. Bohn).

⁴⁾ B. A. S. F., D. R.-P. 139335 (R. Bohn).

⁵⁾ B. A. S. F., D. R.-P. 139633, 141355 (M. Kunz).

⁶⁾ Diese Berichte 40, 1691 [1907] (R. Scholl).

erfolgreich durchgeführt worden, indem man 1-Amino-2-methylantrachinon in 2.2'-Dimethyl-1.1'-dianthrachinonyl überführte, dieses zu Dianthrachinonyldicarbonsäure oxydierte, hierauf sukzessive in das Säurechlorid bzw. Säureamid umwandelte und schließlich durch Behandeln mit Brom und Natronlauge das Diamino-dianthrachinonyl zu gewinnen versuchte. Bei der letzten Phase der Reaktion bildet sich direkt Flavanthren. Auch beim Flavanthren haben wiederum die später aufgefundenen Synthesen nicht vermocht, die ursprüngliche Herstellungsmethode zu verdrängen.

Anlässlich der letztbesprochenen Flavanthren-Synthese wurde ein neuer, wertvoller, orange färbender Küpenfarbstoff, ein Analoges des Flavanthrens, gefunden, welcher an Stelle der Hydroazingruppe zwei Methingruppen besitzt: das Pyranthren¹⁾ (Indanthrengoldorange des Handels), welches zuerst von Scholl dargestellt wurde; es entsteht aus dem oben besprochenen 2.2'-Dimethyl-1.1'-dianthrachinonyl durch Abspaltung von 2 Molekülen Wasser. Es färbt Baumwolle in der Hydrosulfitküpe substantiv leuchtend fuchsinrot; diese Färbung geht durch Oxydation an der Luft in Orange über.

Durch Eintritt von Halogenatomen in das Molekül letzteren Farbstoffs werden die Nuancen ganz wesentlich nach Rot²⁾ hin verschoben. Das Dibrom-pyranthren³⁾ ist von den Halogenderivaten das Pyranthrens das rötteste.

Eine dritte Klasse umfaßt diejenigen Farbstoffe, welche sich vom Benzanthron⁴⁾ (dem Kondensationsprodukt von Anthrachinon bzw. Oxanthranol mit Glycerin) ableiten und aus jenem durch Kondensation von 2 Molekülen unter Austritt von 4 Atomen Wasserstoff entstehen.

Es sind dies die ersten blauen Küpenfarbstoffe, welche ausschließlich aus Kohlenstoff, Wasserstoff, Sauerstoff bestehen. Zu ihnen gehören das Indanthrendunkelblau⁵⁾, sowie seine Isomeren und Halogensubstitutionsprodukte, die unter dem Namen Indanthrenviolett⁶⁾ in den Handel kommen. Zu dieser Klasse gehören ferner

¹⁾ B. A. S. F., D. R.-P. 175067; diese Berichte **43**, 346 [1910] (R. Scholl).

²⁾ B. A. S. F., D. R.-P. 186596 (M. Kunz und R. Scholl).

³⁾ B. A. S. F., D. R.-P. 218162 (M. H. Isler und R. Scholl).

⁴⁾ Diese Berichte **38**, 194 [1905] (O. Bally); B. A. S. F., D. R.-P. 176018 (O. Bally und R. Scholl).

⁵⁾ B. A. S. F., D. R.-P. 185221 (O. Bally).

⁶⁾ B. A. S. F., D. R.-P. 177574 (O. Bally); B. A. S. F., D. R.-P. 194252 (O. Bally und H. Wolff); B. A. S. F., D. R.-P. 217570 (R. Just und H. Wolff).

noch das Indanthrengrün¹⁾, welches ein Nitro- bzw. Amidoderivat des Indanthrendunkelblau ist, sowie ein Chinolinderivat²⁾ des oben erwähnten Indanthrendunkelblau.

Wird eine Nitro- bzw. Amido-indanthrendunkelblau-Färbung stark gechlort, so erhält man ein tiefes, sehr echtes Schwarz³⁾.

In einer vierten Gruppe treffen wir die Anthrachinonimide an, Komplexe aus mehreren Anthrachinonmolekülen zusammengesetzt, die durch eine oder mehrere Imidgruppen verbunden sind, ohne daß, wie bei den Farbstoffen der vorhergehenden Klassen, zwischen den Anthrachinon-Molekülen selbst weitere Ringgebilde eingeschoben wären. Es sind dies die durch Kondensation von Aminoanthrachinonen mit Halogenanthrachinonen erhältlichen Trianthrachinondiimide und deren Substitutionsprodukte: Indanthrenbordeaux⁴⁾, Indanthrenrot⁵⁾, sowie Algolorange, Algolbordeaux und Algolrot.

Eine fünfte Klasse vereinigt weiterhin eine Reihe höchst einfach konstituierter Anthrachinonderivate, die, wie die Elberfelder Farbenfabriken gefunden haben, auffallenderweise ebenfalls die Eigenschaft besitzen, Baumwolle aus der Küpe anzufärben; es sind dies die Acylderivate der Aminoanthrachinone. Hierher gehören die Algolgelb, ein Algolrot, Algolrosa und Algolscharlach.

In einer letzten Klasse schließlich möchte ich bis auf weiteres eine Reihe von wertvollen Küpenfarbstoffen der Anthrachinonreihe erwähnen, über deren Konstitution wir zurzeit keine genauen Angaben besitzen: die von Diaminoanthrachinonen sich ableitenden Indanthrenmarron⁶⁾ und Indanthrengrau⁷⁾, das aus Monoamidoanthrachinon hergestellte Indanthrenbraun⁸⁾, die aus den Acetylverbindungen von Aminoanthrachinonen mittels Phosphoroxychlorid gewonnenen Indanthrenorange und Indanthrenkupfer⁹⁾, das Indanthrenolive¹⁰⁾, die aus Methylantrachinon bzw. dessen Derivaten gewonnenen Cibanongelb¹¹⁾, -orange¹¹⁾ und -braun¹¹⁾, ferner

¹⁾ B. A. S. F., D. R.-P. 185222 (O. Bally).

²⁾ B. A. S. F., D. R.-P. 172609 (O. Bally).

³⁾ B. A. S. F., Deutsche Anmeldung B. 54156 (O. Bally).

⁴⁾ B. A. S. F., D. R.-P. 184905, 206717 (M. H. Isler).

⁵⁾ B. A. S. F., D. R.-P. 197554 (F. Kačer).

⁶⁾ B. A. S. F., D. R.-P. 160814 (R. Bohn).

⁷⁾ B. A. S. F., D. R.-P. 157685 (R. Bohn).

⁸⁾ B. A. S. F., D. R.-P. 190656 (M. H. Isler).

⁹⁾ B. A. S. F., D. R.-P. 198048 (F. Kačer).

¹⁰⁾ B. A. S. F., D. R.-P. 186990 (M. H. Isler).

¹¹⁾ Ges. f. chem. Ind. Basel, D. R.-P. 209231, 209232, 209233, 211967, 213506, 204958 (A. Schaarschmidt und B. Meyer).

die Farbstoffe Leukolbraun, Leukoldunkelgrün, Algolgrau und Helindonbraun. Bei dem emsigen wissenschaftlichen Forschen, das zurzeit auf dem Gebiet der Küpenfarbstoffe herrscht, wird auch die Aufklärung der Konstitution dieser Farbstoffe nur eine Frage der Zeit sein.

Ich bin nun mit der Aufzählung der heute im Handel befindlichen Küpenfarbstoffe zu Ende. Wenn ich heute die sämtlichen, praktisch in Betracht kommenden Küpenfarbstoffe auf zwei Gruppen — Indigoide und Indanthrene — verteilt habe, so möchte ich Ihnen nicht verschweigen, daß diese vielleicht nach nicht zu langer Zeit derselben Erweiterung bedürfen werden, wie dies in theoretischer Beziehung schon durch Friedländer und Bezdzik¹⁾ angedeutet worden ist, in dem Sinn nämlich, daß auch Küpenfarbstoffe, welche einerseits aus Anthracen- bzw. Anthrachinonresten, andererseits aus Indoxylan oder Thioindoxylderivaten sich aufbauen, praktische Bedeutung gewinnen werden und damit neue Gruppen von technisch verwendeten Küpenfarbstoffen zu berücksichtigen sein werden.

Sie sehen aus dieser kurzen Übersicht, meine Herren, daß schon eine ganz stattliche Anzahl äußerst wertvoller Küpenfarbstoffe sich dem Indanthren angereiht hat; es ist dies naturgemäß im Verhältnis zu der großen Zahl der bis heute tatsächlich entdeckten Küpenfarbstoffe nur eine kleine Auswahl der besten und brauchbarsten unter ihnen. Es würde nicht in den Rahmen des heutigen Vortrages passen, wenn ich Ihnen für jeden einzelnen Farbstoff Darstellungsweise, Konstitution und Eigenschaften hätte angeben wollen. Ich mußte mich naturgemäß darauf beschränken, Sie mit den wichtigsten unter ihnen bekannt zu machen.

Bevor ich meine Ausführungen über die Küpenfarbstoffe schließe und bevor ich Ihnen, meine Herren, wie ich es vorhin für die Indigoide getan habe, einige Vertreter der Küpenfarbstoffe der Anthrachinonreihe vorstelle, möchte ich an dieser Stelle den Farbenfabriken, die mich in zuvorkommendster Weise mit ihrem reichhaltigen Material an schönen Ausfärbungen und Musterkarten unterstützt haben, insbesondere den Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. in Elberfeld, den Farbwerken vorm. Meister, Lucius & Brüning in Höchst a. M. und der Firma Kalle & Co., Aktiengesellschaft in Biebrich a. Rh. meinen verbindlichsten Dank aussprechen.

(Vorführungen.)

Ich habe Ihnen noch nichts Näheres mitgeteilt bezüglich der Anwendung der Küpenfarbstoffe im Hinblick auf die verschie-

¹⁾ Chem.-Ztg. 1909, 1304.

denen Textilfasern. In dieser Beziehung besteht ein Unterschied insofern zwischen den Indigoiden und den Indanthren-Abkömmlingen, als nur die ersteren sowohl für die Pflanzen-, wie auch für die Tierfaser praktisch benützt werden. Für die Wolle kommen die Indanthren-Farbstoffe vorläufig um dessentwillen nicht in Betracht, weil die Herstellung der Küpen in dieser Farbstoffklasse so große Mengen von Alkali erfordert, daß dadurch die Wolle Not leidet.

Wenn auch nicht eigentlich zu dem Thema meines Vortrages gehörend, möchte ich doch im Vorübergehen Ihre Aufmerksamkeit auf die großen Unterschiede lenken, welche hinsichtlich der Sulfosäuren — einerseits des Indigos, andererseits des Indanthrens — bestehen. Die Sulfosäure des Indigos, der Indigocarmin, dessen erste Anwendung in der Wollfärberei auf die Mitte des 18. Jahrhunderts zurückreicht und der heute noch in beschränktem Maße Verwendung findet, zeigt zwar noch die blaue Nuance des Indigos, hat aber in Bezug auf Echtheit, vor allem Lichtechtheit, die guten Qualitäten des unsulfierten Farbstoffs vollständig verloren. Ganz anders verhält sich die Sulfosäure des Indanthrens¹⁾; auch sie färbt gleich der Muttersubstanz Wolle blau. Hier sind aber die guten Eigenschaften, insbesondere die hervorragende Lichtechtheit des Indanthrens selbst, unverändert vorhanden.

Über das Anwendungsgebiet der Küpenfarbstoffe kann ich Ihnen soviel mitteilen, daß Sie dieselben überall da antreffen werden — oder antreffen sollten —, wo an die Echtheit und Dauerhaftigkeit der gefärbten Objekte die größten Anforderungen gestellt werden, und zwar nicht nur für Stoffe, Kleidungsstücke und Wäsche, sondern auch für die mannigfaltigsten anderen Erzeugnisse der Kunst und des Kunstgewerbes.

Das Streben nach immer vollkommeneren Erzeugnissen findet das größte Verständnis bei den Militär- und Marinebehörden unserer Kulturstaaten, da gerade bei den Stoffen, welche für Bekleidung des Soldaten und Matrosen dienen sollen, die höchsten Anforderungen an Dauerhaftigkeit und Echtheit gestellt werden. Es haben daher auch im vorliegenden Fall die Militär- und Marinebehörden sehr bald die Bedeutung erkannt, welche den Küpenfarben, speziell Indanthren-Farbstoffen, für ihre Zwecke zukommt. Ich will Ihnen hier als Beispiel nur die in den meisten Marinen eingeführten blauen Matrosenkragenstoffe, sowie die für verschiedene Kolonialtruppen hergestellten blauen und Khaki-Uniformstoffe anführen, welche mit Indanthren-Farben gefärbt sind.

Das Anwendungsgebiet der Küpenfarben ist aber auf die eben besprochenen Fälle nicht beschränkt. Da diese Farbstoffe an und für

¹⁾ B. A. S. F., D. R.-P. 216891 (R. Bohn).

sich lebhaft gefärbte Pulver darstellen und in allen praktisch vorkommenden Solvenzien unlöslich sind, werden sie in neuester Zeit vielfach als Pigmentfarben angewandt. Das Indanthrenblau wird z. B. mit Erfolg verwendet als Ersatz von Ultramarin.

Die Klagen über die Unechtheit der Anilinfarben, die auch heute noch immer wieder ausgesprochen werden, sind sicherlich nicht mehr berechtigt. Der Färber, der Kunsthandwerker und Innendekorateur verfügen schon seit langer Zeit über Farbstoffe von sehr guten Echtheitseigenschaften, und ihre Zahl und ihre Qualität ist durch die Erschließung des besprochenen Gebietes ganz erheblich erhöht worden. Die meisten der Farbstoffe, von denen ich gesprochen habe, stellen wohl den höchsten Grad von Echtheit, insbesondere gegen die Einwirkung des Lichtes dar, die für ihre praktische Anwendung noch in Betracht kommt. Anforderungen, welche hierüber hinausgehen, werden wohl nie erhoben werden können, da die Echtheit der genannten Farbstoffe die Lebensdauer des damit gefärbten Gegenstandes ohnedies schon weit übertrifft.

Trotz dieser vielen echten Farbstoffe, die die Farbenindustrie heute dem Konsumenten an die Hand gibt, werden sich noch immer Färber finden, die ohne Rücksicht auf die Anforderungen, denen die gefärbte Ware zu genügen hat, das Billige und Schlechte dem Teuren und Guten vorziehen; denn wie überall sonst, sind auch bei den Farbstoffen in der Regel die echten und guten nicht die billigsten. Hierzu kommt noch, daß das Publikum noch nicht weiß, welche Ansprüche es an die Echtheit der ihm gelieferten Waren zu stellen berechtigt wäre. Wenn man uns als Beweis für die Überlegenheit der natürlichen Farben immer wieder die verhältnismäßig gut erhaltenen Stickereien und Gobelins aus vergangenen Jahrhunderten anführt, so möchte ich Sie daran erinnern, daß in jener Zeit die Färber — speziell in Frankreich — nur die echten damals bekannten Farben verwendeten und nur unter der Kontrolle des Staates ihren Beruf ausüben durften.

Unter Ludwig XIV. wurde durch Colbert eine Reihe von Instruktionen und Verordnungen erlassen, die den Zweck hatten, die Färber in ihren Arbeiten zu kontrollieren. Diese wurden in zwei Kategorien eingeteilt: in Groß- oder Echtfärber (*teinturier en grand teint*) und Kleinfärber (*teinturier en petit teint*), welche letztere nur Farben verwendeten, die für unecht angesehen wurden. Der Echtfärber dagegen durfte bei Vermeidung einer Strafe keine unechten Farbstoffe benutzen, ja es war ihm nicht einmal erlaubt, in seiner Färberei unechte Farben aufzubewahren. Daß wir unter diesen Umständen uns heute noch im Besitze von in der Farbe gut erhaltenen

Kunstwerken aus jener Zeit befinden, ist nicht verwunderlich, und es kann mit Sicherheit darauf hingewiesen werden, daß die heutigen, ohne staatliche Kontrolle, aber mit wirklich echten Farben, zumal Küpenfarben, dargestellten Produkte eine noch höhere Echtheit den kommenden Geschlechtern offenbaren werden.

Erfreulicherweise hat in neuester Zeit eine Bewegung eingesetzt, die bestrebt ist, den berechtigten Wünschen des kaufenden Publikums nach echten Erzeugnissen Rechnung zu tragen. Dieser Bewegung verdanken die neuesten Küpenfarbstoffe in erster Linie ihre rasche, nicht mehr zu hemmende Entwicklung.

Ein Blick auf die verschiedensten Ausfärbungen, die hier vor Ihnen ausgebreitet sind, wird Sie überzeugt haben, daß heute die Industrie über Küpenfarbstoffe aller Nuancen und Schattierungen verfügt. Wenn Sie nun bedenken, meine Herren, daß diese Produkte mannigfachster chemischer Zusammensetzung sind, so werden Sie sicherlich darüber erstaunt sein, daß in einem so kurzen Zeitraum, wie er seit der Erfindung des Indanthrens verflossen ist, die Industrie imstande war, alle diese vielen Produkte aufzufinden und technisch darzustellen. Die Erfindung gelber, roter, grüner, brauner, violetter und schwarzer Küpenfarbstoffe, die noch vor kaum zehn Jahren als ein schöner Traum bezeichnet werden dürfte, ist heute bereits zur Wirklichkeit geworden, dank der nimmermüden deutschen Farbenindustrie, welche auch hier wieder verstanden hat, die Führung zu übernehmen!

156. C. Liebermann und M. Zsuffa: Über Anthranol-sulfosäuren.

(Eingegangen am 16. März 1910.)

Im Hinblick auf ältere Arbeiten des einen von uns über Anthrarobin schien es erwünscht, die als Anthranole bezeichneten Reduktionsstufen des Anthrachinons und der Oxyanthrachinone nunmehr in einer auch im neutralen Zustand wasserlöslichen Form darzustellen. Hierzu konnten sich möglicherweise die Sulfosäuren des Anthrachinons, Alizarins, der Purpurine u. a. eignen. Von diesen Verbindungen sind bisher nur die Sulfosäuren des Anthrachinons reduziert worden, und zwar mit Zinkstaub und Ammoniak, wobei sie aber in die Anthracen-sulfosäure übergeführt wurden. Von den Sulfosäuren des Anthrachinons war es überhaupt nicht bekannt, ob ihre Sulfurylgruppen fest genug sitzen, um bei energischer Reduktion nicht abgespalten zu werden. Unter alkalischen Reduktionen leiden die Sulfosäuren der Oxy-