

TECHNOLOGIE DER TEXTILFASERN

HERAUSGEGEBEN VON

DR. R. O. HERZOG†

PROFESSOR, DIREKTOR DES KAISER-WILHELM-INSTITUTS FÜR FASERSTOFFCHEMIE
BERLIN-DAHLEM

III. BAND

**KÜNSTLICHE ORGANISCHE
FARBSTOFFE**

VON

H. E. FIERZ-DAVID

ERGÄNZUNGSBAND



BERLIN
VERLAG VON JULIUS SPRINGER
1935

KÜNSTLICHE ORGANISCHE FARBSTOFFE

VON

DR. HANS EDUARD FIERZ-DAVID

PROFESSOR AN DER EIDGENÖSSISCHEN TECHNISCHEN HOCHSCHULE
IN ZÜRICH

ERGÄNZUNGSBAND

MIT EINER FARBMUSTERTAFEL



BERLIN
VERLAG VON JULIUS SPRINGER
1935

ISBN-13:978-3-642-89038-3 e-ISBN-13:978-3-642-90894-1
DOI: 10.1007/978-3-642-90894-1

ALLE RECHTE, INSBESONDERE DAS DER ÜBERSETZUNG
IN FREMDE SPRACHEN, VORBEHALTEN.

COPYRIGHT 1935 BY JULIUS SPRINGER IN BERLIN.
SOFTCOVER REPRINT OF THE HARDCOVER 1ST EDITION 1935

Vorwort.

Die freundliche Aufnahme, welche meine „Künstlichen organischen Farbstoffe“ gefunden haben, legte es nahe, dazu einen Nachtrag zu schreiben, weil es aussichtslos erschien, heute ein Buch vom Umfange des Hauptwerkes neu herauszugeben. Es hätte auch wenig Sinn gehabt, in einer neuen Auflage das, was in allen Lehrbüchern der Farbenchemie zu finden ist, noch einmal zu sagen. Dagegen schien es wünschenswert, die Fortschritte der letzten 10 Jahre näher zu beleuchten.

Es ist unmöglich, in einem kurzen Nachtrage alle Neuerungen, welche bekannt geworden sind, zu erwähnen, um so mehr als die meisten davon keinerlei technische Bedeutung erlangt haben. Ich habe mich daher bemüht, das herauszustellen, was mir sowohl wissenschaftlich als auch technisch wichtig erscheint, wobei ich mir der durchaus subjektiven Auswahl wohl bewußt bin. Jedes Buch soll einen persönlichen Stempel tragen.

Verschiedene Gruppen von Farbstoffen habe ich nur nebenbei erwähnt, weil in dem kürzlich erschienenen Buche von *Fritz Mayer*¹⁾ (Künstliche Organische Farbstoffe) vieles vorausgenommen wurde. Ich habe da, wo es mir nötig erschien, ausdrücklich auf diese Arbeit verwiesen.

Bei den Lackfarbstoffen hatte ich mich der Mitarbeit meines Kollegen Dr. *Louis Blangey* zu erfreuen, der auf meine Veranlassung ein Kapitel über dieses Gebiet schrieb. Ich sage ihm auch an dieser Stelle meinen besten Dank.

Wenn ich auch dieses Mal die verschiedenen Vorschläge in bezug auf Konstitution und Farbe vielleicht nicht im Sinne jener Forscher, die sich auf chemischem Gebiete damit befassen, behandelt habe, so geschah dies deswegen, weil ich hier keinerlei Zusammenhang zwischen Theorie und Praxis erkennen kann. Der erfolgreiche Forscher Dr. *Georg Kränzlein* hat sich anläßlich eines hervorragenden Referates am 21. Januar 1933 in Freiburg i. B. dahin geäußert, daß sich die Farbenchemie „in der Forschungsrichtung bewege, die uns unsere Vorgänger gezeigt haben“, einer Meinung, der ich mich vollkommen anschließen muß.

Wenn in diesem kurzen Nachtrage nicht alle Farbstoffe, welche technisches Interesse bieten, aufgezählt sind, so wird mir das nicht zum Vorwurfe gemacht werden, weil das ein unmögliches Begehren wäre. Immerhin hoffe ich, daß der Studierende aus meinen Ausführungen erkennen kann, in welcher Richtung sich die moderne Farbenchemie bewegt. Vielleicht findet auch der Fachmann einige Angaben, welche ihn interessieren.

Das Kapitel über die pharmakologische Wirksamkeit einiger künstlicher organischer Farbstoffe verdankt sein Entstehen einem aus medizinischen Kreisen geäußerten Wunsche.

Bollingen, 27. September 1935.

H. E. Fierz-David.

¹⁾ Berlin: *Julius Springer* 1934.

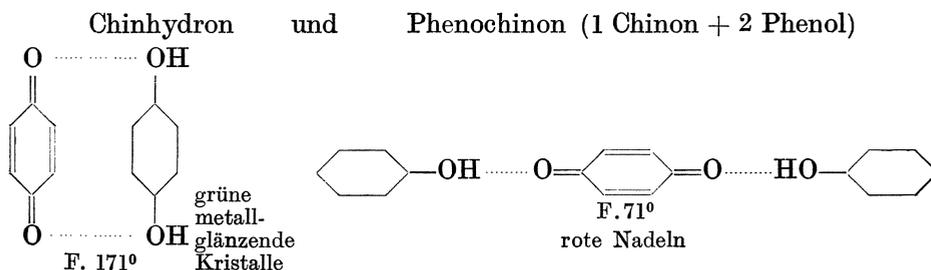
Inhaltsverzeichnis.

	Seite
Erstes Kapitel: Konstitution und Farbe	1
Literatur zum I. Kapitel S. 7.	
Zweites Kapitel: Nitro-, Nitroso-, Triphenylmethan-, Akridin-, Thiazin-, Oxazin-, Azinfarbstoffe. Schwefelfarbstoffe.	9
Nitrofarbstoffe S. 9. — Nitrosofarbstoffe S. 11. — Triphenylmethanfarbstoffe S. 12. — Pyronine S. 15. — Akridine S. 16. — Oxazine S. 16. — Thiazine S. 16. — Azine S. 19. — Cyanine S. 24. — Schwefelfarbstoffe S. 24.	
Drittes Kapitel: Azofarbstoffe	31
Aromatische Diazoverbindungen S. 22. — Monoazofarbstoffe S. 34. — Einige neuere Basen zur Erzeugung von Naphthol-AS-Färbungen S. 35. — Saure Monoazofarbstoffe S. 40. — Dis- und Polyazofarbstoffe S. 42. — Komplexe Chrom- und Kupferlacke von Azofarbstoffen S. 45. — Azofarbstoffe, welche zum Färben von Kunstseide dienen S. 48. — Bemerkung zu den Acetatseidenfarbstoffen S. 49.	
Viertes Kapitel: Einiges über Pigment- und Lackfarbstoffe. Von Louis Blangey	50
Pigmentfarbstoffe S. 55. — Azofarbstoffe ohne Sulfo- oder Carboxylgruppen S. 56. — Küpenfarbstoffe S. 59. — Basische Lackfarbstoffe S. 60. — Saure Lackfarbstoffe S. 62. — Tabelle über saure Azofarbstoffe zur Herstellung von Farblacken S. 66. — Eosinfarbstoffe S. 68. — Beizenfarbstoffe S. 68.	
Fünftes Kapitel: Indigo und Indigoide	69
Wirtschaftliches S. 69. — Indigosole S. 70. — Thioindigo S. 71.	
Sechstes Kapitel: Anthrachinonfarbstoffe	74
Anthrachinon und Ausgangsmaterialien der Farbstoffe S. 75. — Saure Anthrachinonfarbstoffe S. 77. — Beizenfärbende Anthrachinonfarbstoffe vom Typus des Alizarins S. 79. — 1-Acylaminoanthrachinone (Algolfarbstoffe, auch Indanthrenfarbstoffe) S. 80. — Anthrachinoncarbazolfarbstoffe S. 81. — Küpenfarbstoffe des Anthracens, welche durch Anlagerung neuer Ringgebilde entstehen S. 84. — Anthrachinonakridone S. 86. — Anthrachinonthiazole S. 87. — Benzanthronfarbstoffe; Pyranthrone und analoge Farbstoffe S. 89. — Anthanthron-, Dibenzpyrenchinon- und andere Küpenfarbstoffe S. 95. — Anthanthron und seine Halogenderivate S. 96.	
Siebentes Kapitel: Beziehungen zwischen der chemischen Konstitution und der therapeutischen Wirksamkeit einiger künstlicher organischer Farbstoffe .	106
Ausgangsmaterialien oder Zwischenprodukte S. 113. — Künstliche organische Farbstoffe S. 114. — Azofarbstoffe S. 114. — Triphenylmethanfarbstoffe S. 118. — Thiazinfarbstoffe S. 120. — Phenolphthalein und Pyronine S. 121. — Azinfarbstoffe S. 122. — Akridinfarbstoffe S. 123. — Literatur zum VII. Kapitel S. 129.	
Druckvorschriften der Musterausfärbungen	130
Einige neuere Werke und Veröffentlichungen über künstliche organische Farbstoffe . .	133
Sachverzeichnis	134
Tafel einiger wichtiger neuerer Farbstoffe in ihrer Anwendung.	

Erstes Kapitel. Konstitution und Farbe.

Die ausgedehnten Diskussionen über die inneren Zusammenhänge zwischen Konstitution und Farbe, die häufig zu lebhaften Meinungsverschiedenheiten geführt haben, sind auch heute nicht ganz verstummt. Es zeichnen sich aber unter dem Einfluß der neuesten physikalischen Entwicklungen neue und bedeutende Gesichtspunkte ab. Man kann den tiefgreifenden Unterschied der Anschauungen am besten ermessen, wenn man die beiden Werke über chemische Theorien von *Henrich*¹⁾ einerseits und *Hückel*²⁾ anderseits gegeneinander abwägt.

Henrich widmet der Frage über Konstitution und Farbe in der dritten Auflage von 1918 über 100 Seiten, während *Hückel* sich überhaupt nicht damit befaßt. Neue Gesichtspunkte sind seit dem Erscheinen der „Künstlichen Organischen Farbstoffe“ kaum gewonnen worden, und der tiefere Grund, weshalb *Hückel* in seinem hervorragenden Werke sich kaum mit diesen Fragen befaßt, muß darin gesucht werden, daß „unsere sehr unvollkommene chemische Zeichensprache leider durchaus ungenügend ist, um derartige Dinge zu erklären“³⁾. Das was *Hückel* über die chinhydronartigen Bindungen und die konstitutiven Eigentümlichkeiten zwischen zwei Komponenten sagt, gilt auch für die Betrachtungen, die man über „Konstitution und Farbe“ angestellt hat. — Es folgt aus den Untersuchungen von *Pfeiffer*⁴⁾, daß weder eine Formulierung mit Strichvalenzen, noch eine mit von Atom zu Atom gehenden punktierten Nebenvalenzlinien geschriebene Formel, etwa:



den Tatsachen gerecht wird. „Denn es ist für die Chinhydronbildung gar nicht wesentlich, daß ein Molekül Hydroxylwasserstoff,

¹⁾ *Henrich, F.*: Theorien der organischen Chemie, 3. Auflage. Braunschweig 1918.

²⁾ *Hückel, W.*: Theoretische Grundlagen der organischen Chemie. Leipzig 1931.

³⁾ *Pierz, H. E.*: Künstliche organische Farbstoffe, S. 209 (1926).

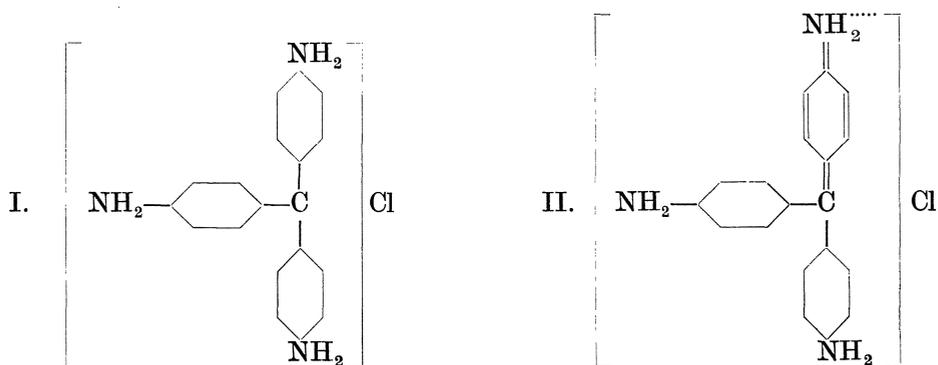
⁴⁾ *Pfeiffer*: Org. Molekülverbindungen, 2. Auflage a. v. O. und *Hückel* (I) 98.

Hydroxylsauerstoff oder Äthersauerstoff enthält; Carbonylsauerstoffatome in besonderer Bindung müssen jedoch in den andern Komponenten vorhanden sein, wenn auch nicht unbedingt als Chinon-Carbonylsauerstoff.“

„Eine bestimmte, bevorzugte Stelle des Moleküls, die das Zustandekommen der Bindung mit der andern, der chinoiden Komponente vermittelt, läßt sich nicht angeben, wie die Chinhydrone des Hexamethylbenzol zeigen.“

Die Schlußfolgerung ist die, „daß man daher in der chinoiden Komponente entweder das Chinonsauerstoffatom als Bindungszentrum ansehen, oder, wie man sagt, die Nebenvalenz-äußerung lokalisieren kann“.

Es folgt aus diesen Tatsachen, daß es keinen Sinn hat, durch starre Formelbilder mit Strichen und Punkten zu versuchen, den Anschein zu erwecken, daß man sich über die Art der Beziehungen zwischen verschiedenen Molekülen oder Molekülteilen völlig im klaren sei. Man muß sich damit begnügen, festgestellt zu haben, daß z. B. in den Farbstoffen des Triphenylmethans einerseits Salze einer Säure vorliegen, und daß man wohl mit einiger Sicherheit sagen darf, daß das eigentliche farbige Molekül höchstwahrscheinlich chinoid sei. Eine „genaue“ Formulierung dagegen muß man sich so lange versagen, als uns die Physiker nicht die Beziehungen der Atome und Atomgruppen untereinander einwandfrei angeben können. Die Formel des para-Rosanilins, so wie sie auf Seite 206 der „Künstlichen Organischen Farbstoffe“ des Autors angedeutet ist, nämlich: (I)

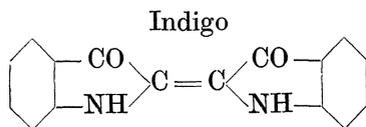


könnte also im besten Falle dadurch ergänzt werden, daß man einen der drei Benzolkerne chinoid schriebe (II). Irgendeine tiefere Erkenntnis über die physikalischen Zusammenhänge, die im Molekül vorliegen, wird meines Erachtens dadurch nicht gewonnen. Ob in derartigen Molekülen Komplexsalze des koordinativ dreiwertigen Kohlenstoffes vorliegen, oder Salze des Ammoniums, wird man je nach der besonderen Einstellung so oder so entscheiden. Für die Darstellung oder gar die Technologie der Farbstoffe ist unter keinen Umständen etwas gewonnen, und man muß sich damit be-

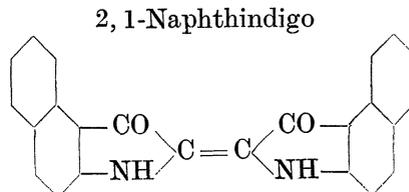
gnügen, angeben zu können, wie die einzelnen Atome untereinander verbunden sind. Mehr aus den Formelbildern herauszulesen als die einfachen Bindungsstrichformeln angeben, ist unmöglich.

Wenn über die eigentlichen Ursachen des Auftretens der selektiven Absorption (Auftreten der Farbigeit) vom Standpunkt des Chemikers aus wenig oder nichts ausgesagt werden kann, so gibt es andererseits ein bedeutendes Material, welches dem Farbenchemiker erlaubt, an Hand eines gegebenen Formelbildes zum vornherein auszusagen, inwiefern man eine Änderung im Farbton einer chemischen Substanz erwarten darf. Diese Regeln, die gefunden wurden, sind rein empirisch und können deshalb keinen Anspruch auf strenge Wissenschaftlichkeit machen. Die Tatsache, daß durch Vergrößerung der Farbstoffmoleküle eine Vertiefung des Farbtons von Gelb über Rot nach Blau auftritt, ist längst bekannt. Neueren Datums sind die Beobachtungen, welche es erlauben, ziemlich bestimmte Angaben über eine zu erwartende Farbvertiefung auszusagen.

Daß die Einführung einer Alkoxygruppe nicht nur die Lebhaftigkeit des Farbstoffs erhöht, ist z. B. am Azoeosin *Duisbergs* oder am Benzazurin G des gleichen Erfinders bekannt. Dagegen war es nicht mit der gleichen Bestimmtheit vorauszusehen, wie z. B. die Einführung der Alkoxygruppe im Anthrachinonkern wirken würde. Das Beispiel des Caledon Jade-green (Indanthrenbrillantgrün B und 2 G) zeigt, daß sich die Nuance des Farbstoffes von Blau nach lebhaft Grün verschiebt, wenn die Substituenten in günstiger Stellung stehen (s. d. auf S. 92). Bemerkenswert ist auch die Übereinstimmung der Verschiebung des Farbtones von Blau nach Grün in den verschiedensten Farbstoffgruppen. Die hier aufgeführte Reihe ist charakteristisch und könnte leicht vergrößert werden:

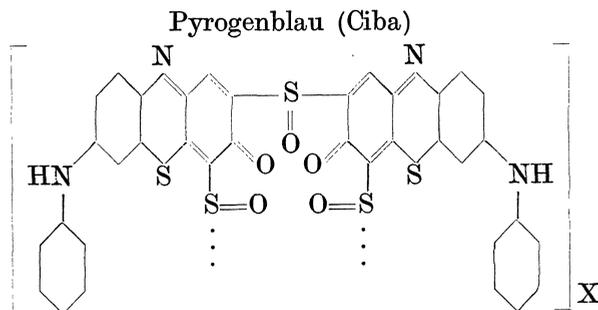


blau



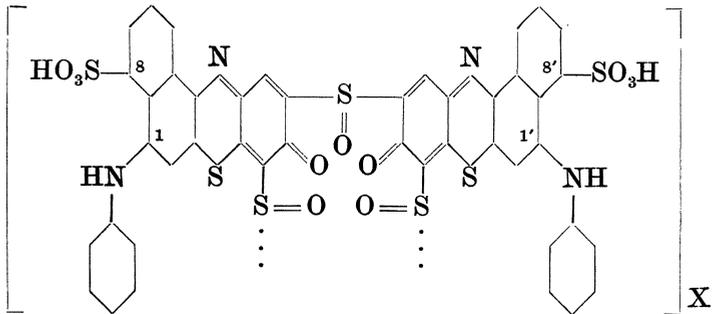
grün

(Dibrom-Derivat = Cibagrün G)
D.R.P. 193 970, 9, 531



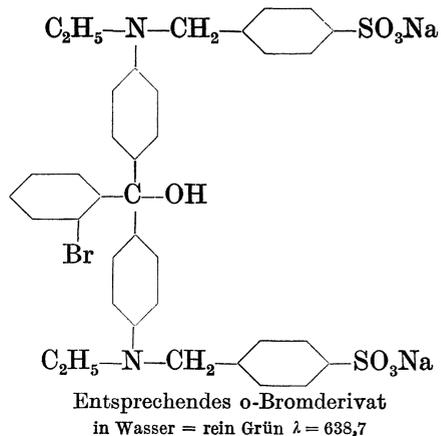
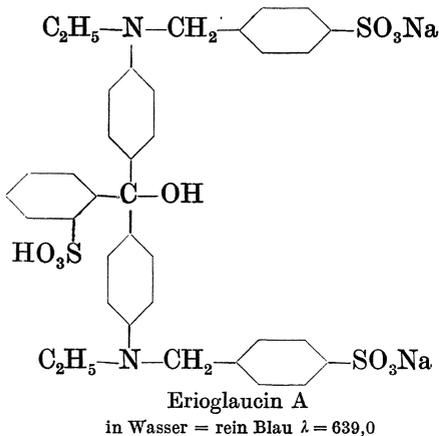
Helv. 15, 287 (1932)

Pyrogengrün (Ciba)

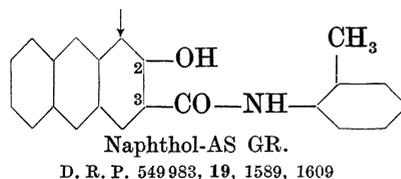
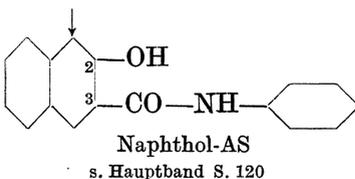


Diss. Keller E., Zürich, E. T. H., 1933

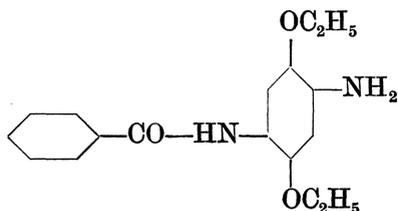
Wie schwer es ist, von vornherein Bestimmtes über eine Substanz von genau bekannter Konstitution auszusagen, erhellt andererseits aus der Tatsache, daß z. B. das bekannte Erioglaucin A (*Geigy*) von untenstehender Konstitution rein blau ist, während die entsprechende Bromverbindung trotz fast identischem Molekulargewichte kaum grünstichiger ist als der entsprechende Chlorfarbstoff¹⁾:



Auch bei den Azofarbstoffen zeigt es sich, daß durch die Einführung eines weiteren Benzolkernes in ein Farbstoffgebilde die Nuance unter gegebenen Umständen sich von Blau nach Grün verschieben kann. Als Beispiel sei das Farbstoffpaar aus Naphthol-AS (2, 3-Oxy-Naphthoesäure-anilid) kombiniert mit der Echtblau BB-Base (s. d. auf S. 37) und die analoge Kombination von 2, 3-Oxyanthracencarbonsäuretoluidid mit der gleichen „Base“ erwähnt:

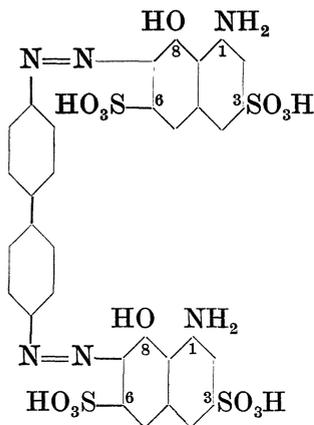


¹⁾ Eigene Beobachtung (1932).



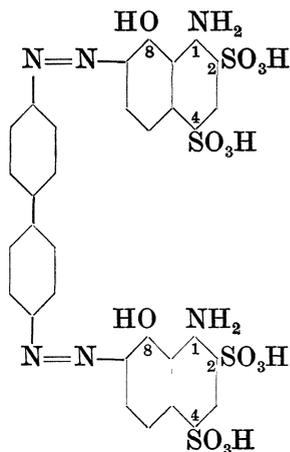
Echtblau BB-Base der I.G. Farbenindustrie A. G.
D. R. P. 486 190, 16, 913

Untersuchungen, die auf die Veranlassung des Autors ausgeführt wurden, haben ferner den Einfluß der Sulfogruppen in Polyazofarbstoffen weitgehend aufgeklärt. Es gilt, wie schon im Hauptwerk ausgeführt wurde, die Regel, daß die Einführung von Sulfogruppen die Nuance nach Blau bis Blaugrün verschiebt, und zwar wird der Einfluß mit der Zahl der Sulfogruppen immer schwächer (die Affinität zu Baumwolle dagegen nimmt zu)¹⁾. Ferner wurde die Beobachtung gemacht, daß die Sulfogruppen stärker nach Blau bis Blaugrün verschieben, wenn sie am „Ende“ des Moleküls stehen. Dies ist eigentlich schon lange bekannt, indem das Diaminreinblau B aus Benzidin und H-Säure bedeutend weniger grünstichig ist als die Kombination der gleichen Base mit der Amidonaphtholdisulfosäure-1, 8, 2, 4:



rotstichig Blau

Farbstoff aus Benzidin und H-Säure
(Amidonaphtholdisulfosäure-1, 8, 3, 6)



grünstichig Blau

Farbstoff aus Benzidin und Chicagosäure
(Amidonaphtholdisulfosäure-1, 8, 2, 4)

Die analogen Kombinationen aus o-Tolidin und o-Dianisidin an Stelle von Benzidin verhalten sich gleich.

Daß die Einführung einer Alkoxygruppe in Farbstoffe vom Typus des Benzolichtblau 4 GL (Siriuslichtblau G) die Nuance von Reinblau nach stark Grünblau verschiebt, wurde schon früher²⁾ erwähnt. Hier sei noch bemerkt, daß durch Vertauschung der Mittelkomponenten eines solchen Farbstoffes, z. B. α -Naphthylamin und Clevesäure 1,7 die Nuance nach Blaugrün verschoben wird, mit andern Worten, durch „Zusammendrängen“ der Sulfogruppen tritt Farbvertiefung auf.

¹⁾ Diese Feststellung gilt aber nicht für alle Farbstoffe.

²⁾ Siehe Hauptwerk S. 160.

Anilindisulfosäure— α -Naphthylamin—Clevesäure 1,7—Phenyl-J-Säure ist ziemlich rotstichiger als die isomere Kombination:

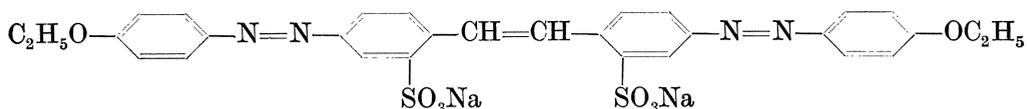
Anilindisulfosäure—Clevesäure 1,7— α -Naphthylamin—Phenyl-J-Säure.

Es gelingt leicht bis zu 5 Sulfogruppen in derartige Trisazofarbstoffe einzuführen durch Ersatz des α -Naphthylamins durch Clevesäure 1,7. Diese hochsulfurierten Farbstoffe ziehen, wie die niedriger sulfurierten nur in Gegenwart von Salzen auf Baumwolle, dagegen sind sie waschechter als die Farbstoffe mit weniger Sulfogruppen, obschon sie bedeutend leichter löslich sind als die niedriger sulfurierten Farbstoffe. Man wird vielleicht an die analoge Erscheinung bei den Neolanfarbstoffen erinnert, die ebenfalls meist sehr leicht löslich sind und trotzdem sich durch hervorragende Waschechtheit auszeichnen¹⁾.

Ähnliche Verhältnisse findet man auch, wenn man an Stelle der Sulfogruppen Chloratome in das Molekül einführt. Ich verweise auf die Zusammenstellung bei den Hansagelb-Marken (s. d.). Auf die interessanten Verhältnisse der im Naturreich zahlreich vorkommenden Polyene sei hier nur der Vollständigkeit halber hingewiesen. (Lit. bedeutend, siehe z. B. die Übersichten von *Fritz Mayer* in den jährlichen Fortschrittsberichten in der Chem. Zeit. und besonders die Arbeiten von *P. Karrer* und Mitarbeitern und *R. Kuhn* und Mitarbeitern in den Helv. Chim. Acta.)

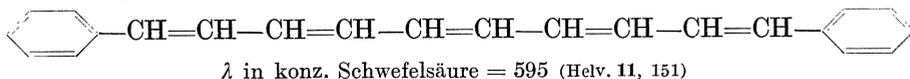
Bemerkenswert scheint die Tatsache, daß die Polyene vom Typus des Bixins oder Carotins ähnliche Farbenreaktionen aufweisen wie das Chrysophenin. Beide Arten von Verbindungen sind dadurch ausgezeichnet, daß sie keine Auxochrome im Sinne der *Wittschen* Farbentheorie aufweisen. Beide Körperklassen sind lebhaft gelbe Verbindungen, welche mit konzentrierter Schwefelsäure meist blaue Additionsverbindungen geben, die ungefähr bei 600 ein Absorptionsband aufweisen. Die starke Absorption (Chrysophenin ist noch immer der intensivste gelbe Farbstoff) beruht in beiden Fällen ausschließlich auf den zahlreichen konjugierten Doppelbindungen:

Beispiel: Chrysophenin GOO



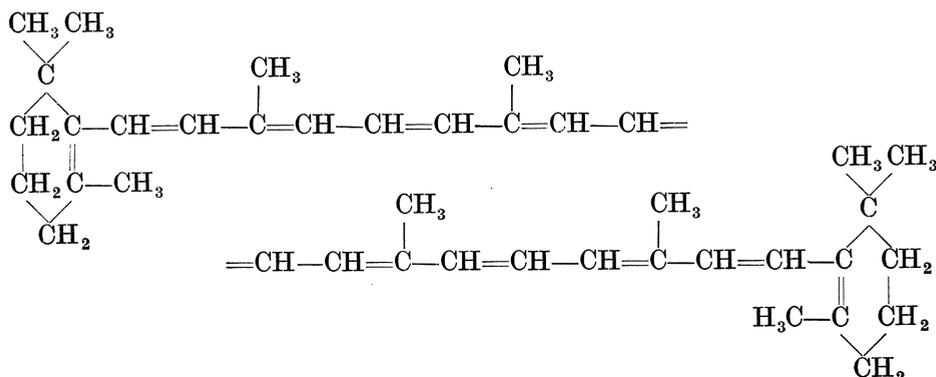
Ob man statt der konjugierten Doppelbindungen die neuere Schreibweise verwendet, wie sie z. B. bei *Hückel* auf S. 18 ff. (I) angegeben ist, spielt hier keine Rolle.

Diphenyl-deca-pentaen: (*R. Kuhn* und *A. Winterstein*: Helv. 11, 87 ff. (1928))



¹⁾ Dissertation *H. Dinner*: E. T. H. Zürich 1927.

β -Carotin: (P. Karrer und R. Morf: Helv. 14, 1034 (1931))



Anmerkung. Bezüglich der Frage, wie sich der Farbstoffchemiker zu den neuen Theorien der Physik zu verhalten habe, möchte ich mich durchaus der Meinung *W. Hückels* anschließen, der mir folgendes schreibt:

„Ich glaube nicht, daß es nötig ist, etwas über die modernen Vorstellungen der Lichtabsorption zu sagen. Ob man bei den komplizierten organischen Molekülen die selektive Lichtabsorption als gegeben durch die Eigenfrequenzen und Übergangswahrscheinlichkeiten der Elektronen nach der quantenmechanischen Dispersionstheorie ausdrücken soll, erscheint mir praktisch belanglos, da, wie auf S. 108, Band II von *W. Hückel* gesagt wird, Eigenfrequenzen und Übergangswahrscheinlichkeiten in solchen Fällen in einem theoretisch nicht einfachen Zusammenhang mit der Lichtabsorption stehen.“

„Man kann immer noch die selektive Lichtabsorption als Resonanzphänomen zwischen den elektromagnetischen Lichtwellen und den schwingungsfähigen Elektronen auffassen, bei dem die elektromagnetische Lichtenergie letzten Endes in Wärmeenergie übergeführt wird. Weshalb aber eine bestimmte funktionelle Gruppe, etwa Carbonyl, gerade in der beobachteten Stelle das Maximum der Absorption besitzt, läßt sich heute noch nicht voraus berechnen.“ (*W. Hückel* an den Autor am 26. Mai 1932.)

Man darf auch bei der Diskussion über „Konstitution und Farbe“ nie übersehen, daß es sich hier um ein physikalisches Problem handelt und daß der Chemiker nur über die Verknüpfung der Atome unter sich Auskunft zu geben vermag. Es gilt auch da der Ausspruch *F. Habers*, den er in bezug auf die Untersuchung der Naturstoffe getan hat, nämlich: „Die unbegrenzte Mannigfaltigkeit der Moleküle verlangt die künstlerische Hand des Experimentators . . .“ *Naturwiss.* 1932, S. 601.

Literatur zum I. Kapitel.

Hückel, W.: Theoretische Grundlagen der Organischen Chemie.

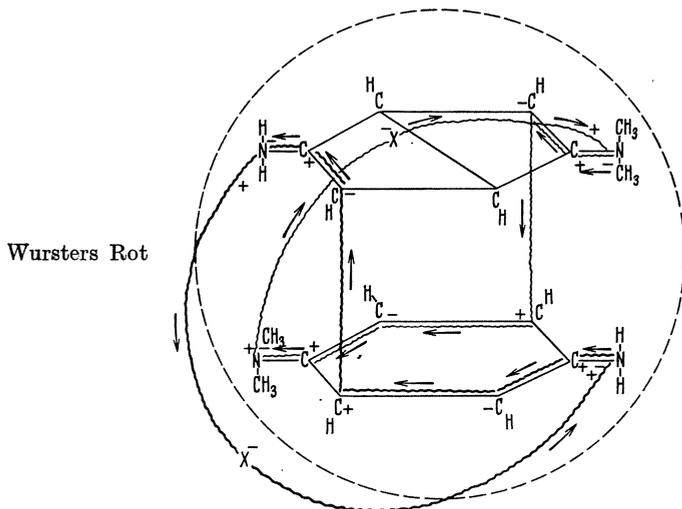
Spezial-Artikel über „Konstitution und Farbe“.

Madelung, W.: J. pr. 111, 100—146; 114, 1—55; 115, 24—44. Basische Farbsalze der Diphenylmethanreihe; Beiträge zur Kenntnis der farbigen Salze der Di- und Triphenylmethanreihe. I, II (1926).

König, W.: J. pr. 112, 1—36. Über den Begriff der „Polymethinfarbstoffe“ und eine davon ableitbare allgemeine Farbstoff-Formel als Grundlage einer neuen Systematik der Farbenchemie (20. Nov. 1925).

Die Vorschläge von *W. König* führen zu komplizierten Formelbildern, welche kaum als Grundlage zu einer praktischen Farbstoffchemie angesehen werden können. Es werden die bekannten geraden und „Schlangenbindungen“ verwendet, welche nach dem Stande der heutigen Erkenntnis lediglich Umschreibungen bedeuten. Eine Formel, wie sie

auf S. 34 und 35 (Abb. 1 und 2) angegeben ist, zeigt wohl deutlich, daß der organische Chemiker nicht in der Lage ist, die Verhältnisse klar darzustellen.



Wizinger, R.: Organische Farbstoffe. Berlin-Bonn 1933.

Analog wie *W. König* versucht *Wizinger* die organischen Farbstoffe in ein neues Schema einzureihen. Er stellt auf Grund der Koordinationstheorie die Farbstoffe unter gemeinsamen Gesichtspunkten zusammen, die eine entschiedene Vereinfachung bedeuten. Dagegen glaube ich nicht, daß sich diese Theorie in der Praxis durchsetzen wird, weil sich die alte Nomenklatur *Nietzki's* durchaus bewährt hat und die *Wizingerschen* Ansichten, die sich z. T. auf jene *Pfeiffers* und im weiteren auf jene *Diltheys* und *Madelungs* loc. cit. stützen, jeden Zusammenhang mit den Bedürfnissen des praktischen Farbstoffchemikers vermissen lassen. Wie unbestimmt z. B. die Ansichten *Madelungs* erscheinen, möge ein Zitat aus einem Aufsatz im Journal für praktische Chemie erläutern. *Madelung* sagt in Bd. 114 S. 31 (1926) folgendes:

„Nach der heute geltenden physikalischen Theorie der Absorption kann man annehmen, daß infolge einer Resonanz bestimmter¹⁾ elektromagnetischer Wellen mit bestimmten¹⁾ schwingenden Bestandteilen der Moleküle, als welche im wesentlichen einzelne, bestimmten¹⁾ Atomen angehörende Elektronen anzusehen sind, eine quantenmäßig erfolgende Umformung der Strahlungsenergie in Wärme stattfindet. Welchen Atomen die hierbei betroffenen Elektronen angehören, darüber vermag die Physik zunächst nichts auszusagen“ usw. Ich kann in derartigen Aussagen keine Grundlagen für eine tiefere Erkenntnis des Phänomens der „Farbigkeit“ erblicken und verweise auf die Bemerkungen *Hückels* auf S. 7 dieses Buches.

Dilthey und *Wizinger*: Über eine Erweiterung der *Wittschen* Farbtheorie auf koordinationschemischer Grundlage. J. pr. (2) 118, 321 (1928) und verschiedene andere Mitteilungen a. a. O.

Wizinger, R.: Über das Wesen der Auxochrome und Antiauxochrome. Zeit. f. angew. Chem. 39, 564 (1926).

Moir, J.: C. 1924—1930. 24 Mitteilungen über Farbe und chemische Konstitution.

Dilthey, W. und Mitarbeiter: J. pr. und B. 1925—1932; Z. f. angew. Chem. 40, 678 (1927) u. a. m. 15 Mitteilungen über „Heteropolare Kohlenstoffverbindungen“.

¹⁾ Die Sperrung der sich folgenden „bestimmten“ stammt von mir und soll gerade die Unbestimmtheit derartigen Aussagen beleuchten.

Kuhn, R.: Heteropolare Ringe im Gefüge organischer Farbstoffe. In dieser Abhandlung versucht *Kuhn* die Verhältnisse mit +- und —Zeichen klarzumachen, eine Methode, die meines Erachtens kaum zum Ziele führen kann. Naturwiss. 1932, S. 618—625.

Dan Radulescu und Mitarbeiter: C. 1929—1931. 14 Mitteilungen.

Burawoy, A.: B. 63, 3155 und 64, 462. „Lichtabsorption und Konstitution.“

Hodgson, H. H.: J.C.S. und J.S.D.C. 1926—1931. 5 Mitteilungen über „Farbe und Konstitution vom Standpunkt der neueren Elektronentheorie.“

Mircea, V. Jonescu: C. 1924—1928. 3 Mitteilungen, „Beitrag zum Studium der Beziehungen zwischen der molekularen Konstitution und Farbe.“

Wizinger, R.: „Über Tetraphenyläthanfarbstoffe.“ B. 60, 1377 (1927).

Stieglitz, J.: „Eine Theorie der Farbbildung.“ J. Franklin Inst. 200, 35 (1925).

Eine ausgezeichnete Übersicht, betreffend die Additionsprodukte der Chinone, findet man in *V. v. Richters* Chemie der Kohlenstoffverbindungen, Bd. 2 (bearbeitet von Dr. *Richard Anschütz*).

Green, A.: Quinoid Addition as the Mechanisme of Dyestuff Formation. International Congress of applied Chemistry Vol. XXV, p. 463.

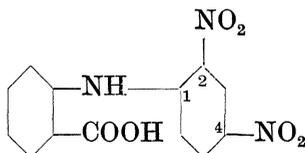
Anmerkung. Die Literatur zu diesem Kapitel ist sehr umfangreich und kann hier nicht vollständig berücksichtigt werden. Man vergleiche besonders noch die zahlreichen Abhandlungen von *F. Kehrman* und *A. Hantzsch* über dieses Thema.

Zweites Kapitel.

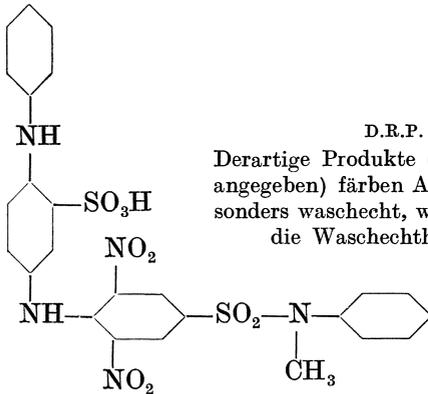
Nitro-, Nitroso-, Triphenylmethan-, Akridin-, Thiazin-, Oxazin-, Azinfarbstoffe. Schwefelfarbstoffe.

Seit dem Erscheinen des Hauptwerkes sind auf dem Gebiete oben genannter Farbstoffe keine grundlegenden Fortschritte zu verzeichnen, aber es sind in den verschiedenen Gruppen einige neue und wissenschaftlich sowie technisch interessante Vertreter bekannt geworden. Die Konstitution der sogenannten heterozyklischen Farbstoffe ist von einigen Forschern weiter studiert worden, aber es sind keine neuen prinzipiellen Gesichtspunkte aufgetaucht, und ich verweise auf das, was ich in dem Kapitel über Konstitution und Farbe gesagt habe. *Fritz Mayer* hat in seiner „Chemie der Organischen Farbstoffe“ Band 1. Künstliche organische Farbstoffe jeweils bei den einzelnen Gruppen das Material eingehend kommentiert, so daß ich lediglich darauf verweise. Irgendwelchen Einfluß auf die Ausarbeitung in technischer Hinsicht haben diese Erörterungen meines Wissens nicht gehabt.

Neu ist die Beobachtung, daß sich der Nitrofarbstoff von untenstehender Konstitution:



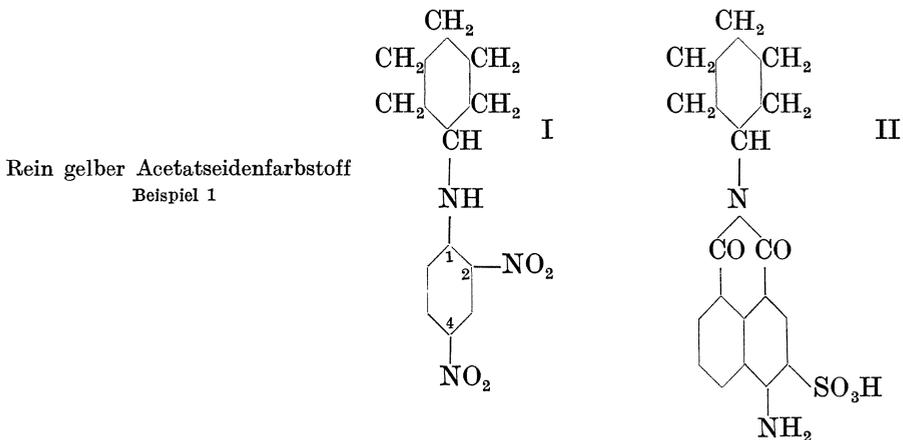
mit Aluminiumsulfat und Bariumsulfat in Gegenwart von Soda zu einem lichtechten Lackfarbstoff verlacken läßt, wobei es gleichgültig ist, ob man an Stelle der Anthranilsäure die Sulfanilsäure verwendet. Interessant ist ferner die Tatsache, daß sich Farbstoffe folgender Konstitution, trotz des Vorhandenseins einer sauren Gruppe, wie z. B. einer Sulfogruppe, oder einer Carboxylgruppe, sehr gut zum Färben von Acetatseide eignen.



D.R.P. 504247 *I.G. Farbenindustrie A. G.* 17, 926

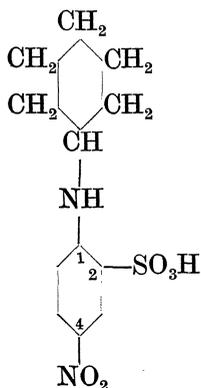
Derartige Produkte (es werden in dem Patente zahlreiche Varianten angegeben) färben Acetatseide lebhaft gelb an, sind jedoch nicht besonders waschecht, wie überhaupt die Einführung einer sauren Gruppe die Waschechtheit auf Acetatseide ungünstig beeinflusst

In die Gruppe der Acetatseidenfarbstoffe gehören auch die neuen Derivate von Nitroverbindungen, welche den Cyclohexylaminrest enthalten. Es sei auf den Farbstoff des D.R.P. 507831 (*I.G. Farbenindustrie*, 17, 927) verwiesen, welcher durch Kondensation von 1-Chlor-2,4-dinitrobenzol mit Cyclohexylamin entsteht:



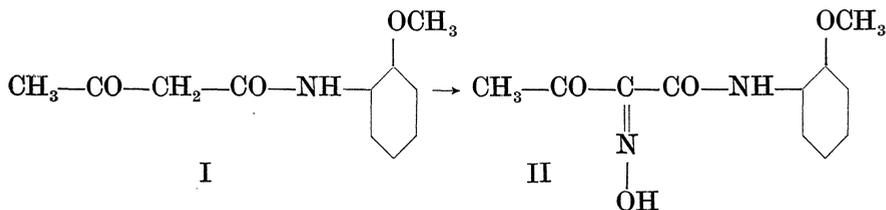
Diese Kombination (I) erinnert an das schöne Brillantsulfoflavin (II) des D.R.P. 531291 (*I. G.* 18, 867, Beisp. 3.

Verwendet man an Stelle des Dinitrochlorbenzols die 1-Chlor-4-nitrobenzol-2-sulfosäure, dann entsteht ein Nitrofarbstoff folgender Konstitution, welcher sowohl Acetatseide, als auch Wolle rein gelb färbt.



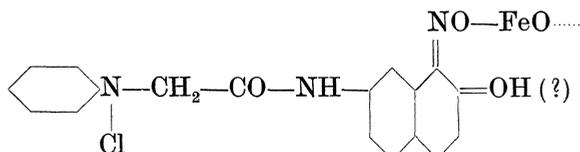
Beispiel 3 des D.R.P. 507831, 17, 928,
I.G.

Nitrosfarbstoffe sind nur wenige neue erhalten worden, und die Ausbeute beschränkt sich auf ganz wenige, technisch kaum interessante Vertreter. Dagegen soll eine Variation angegeben werden, weil sie einen neuartigen Effekt erkennen läßt. Es ist die Verbindung, welche aus dem Acetessig-o-anisidid (I) durch Nitrosierung und nachherige Verlackung mit Ferrohydroxyd erhalten wird (II):



Der Ferrolack der Verbindung II ist ein blauer sehr lichtechter Lackfarbstoff, dessen Bildung sich vielleicht auch dadurch erklären läßt, daß bei der Verlackung (Umsetzung mit Ferrooxyd) die im Benzolkern stehende Methoxygruppe zur —OH-Gruppe verseift wird. Diese Möglichkeit ist nicht ohne weiteres ausgeschlossen, weil, wie auf S. 42 bei den Azofarbstoffen ausgeführt wurde, die OCH₃-Gruppe unter Umständen sehr leicht verändert wird. (Siehe auch das D.R.P. 577165 vom 9. III. 31. *Frdl.* 20, in welcher Azofarbstoffe aus o-Dianisidin der gleichen Umwandlung fähig sind, z. B. die Kombination o-Dianisidin zweimal gekuppelt mit 2, 8, 6-Dioxy-naphthalinsulfosäure. Auch in jenem Beispiel scheint die Methoxygruppe verändert zu werden.)

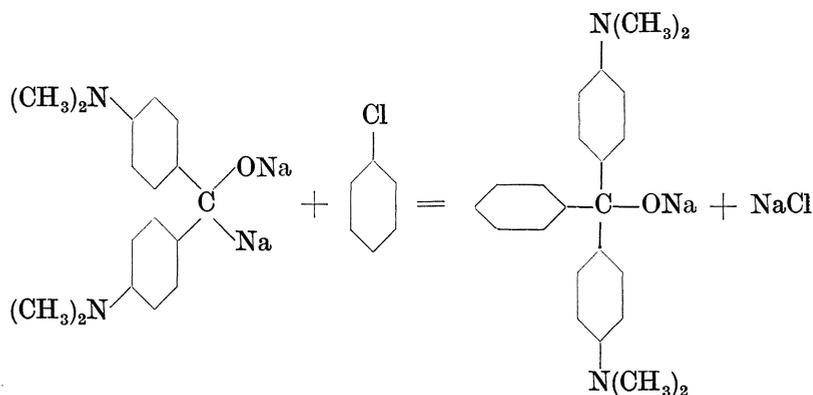
Zum Schlusse sei noch die Beobachtung von I. R. Geigy (*Conzetti, Ach.*) genannt, in welcher lebhaft grüne Eisenlacke beschrieben werden, die folgende Konstitution haben:



D.R.P. 473526, 16, 1036 (*J. R. Geigy A. G.*)

Die Kondensationsprodukte aus Chloranil des D.R.P. 414390, 15, S. 429, welche ebenfalls Nitrofarbstoffe sind, sollen bei den Oxazinen behandelt werden.

Triphenylmethanfarbstoffe sind ebenfalls nur wenige bekannt geworden, aber es sind einige wichtige Beobachtungen gemacht worden. Grundlegende Neuerungen in bezug auf die Herstellung sind kaum zu nennen, jedoch soll die interessante Synthese der *British Dyestuffs Corporation* immerhin erwähnt werden. Diese hat die Beobachtung gemacht, daß sich das Natriumsalz der Basen vom Typus des *Michlerschen* Ketones mit Chlorbenzol kondensieren läßt, wobei man z. B. das Malachitgrün in glatter Synthese erhält:

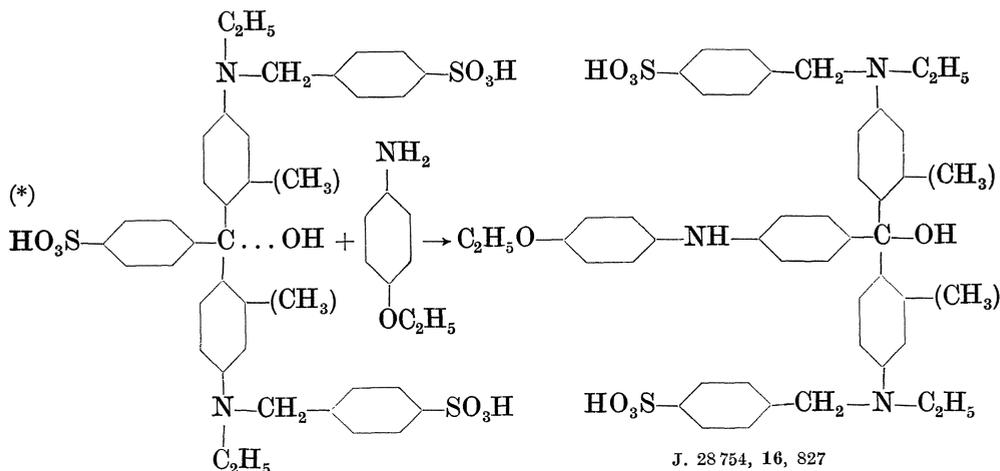


D.R.P. 461148, 16, 825

Dinatriumsalz des *Michlerschen* Ketons

Natriumsalz des Malachitgrüns

Die Arylierung von Triphenylmethanfarbstoffen ist von verschiedener Seite weiter studiert worden. Dabei wurde u. a. gefunden, daß sich das Fuchsin oder das para-Rosanilin (siehe Hauptwerk S. 246) bedeutend leichter mit p-Phenetidin ($C_2H_5O-C_6H_4-NH_2$) arylieren lassen als mit Anilin (D.R.P. 508499, 17, 938 I. C. I.). Ebenfalls mit der Arylierung eines schon lange bekannten Triphenylmethanfarbstoffes befaßt sich die Pat.-Anm. I. 28754 der *I. G. Farbenindustrie*, welche gefunden hat, daß sich das Lichtgrün oder Guineagrün untenstehender Konstitution mit p-Phenetidin zu einem Triamidotriphenylmethan kondensieren läßt, das bei sehr lebhafter blauer Nuance sich durch bemerkenswert gesteigerte Lichtechtheit auszeichnet. Diese Synthese ist allerdings nicht ganz neu, indem der unten notierte Triphenylmethanfarbstoff bereits in dem Beispiel 2 des D.R.P. 292998, 13, 337 beschrieben wurde, wo er aus p-Nitrobenzaldehyd hergestellt wurde. Der dort erhaltene Leukofarbstoff wird dann genau wie das Guineagrün nachträglich mit p-Phenetidin kondensiert und darauf oxydiert. Die Formelbilder geben den nötigen Kommentar.

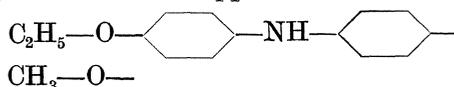


Guineagrün (Hauptwerk S. 231)

Brillantindocyanin 6 B (*I.G.*). Die Lichtechtheit ist gut, aber nicht hervorragend

Die Synthese des D.R.P. 292 998 (s. o.) verläuft analog, indem man von einem Farbstoffe (resp. dessen Leukokörper) ausgeht, welcher an Stelle der mit (*) bezeichneten SO_3H -Gruppe die Nitrogruppe ($-\text{NO}_2$) enthält¹). Verwendet man statt der Äthylbenzylanilinsulfosäure die Äthyl-benzyl-mtoluidinsulfosäure, so entsteht ein ganz analoger Farbstoff, welcher jedoch unmittelbar benachbart dem zentralen Kohlenstoffatom zwei Methylgruppen aufweist, die in der Formel eingeklammert sind $-(\text{CH}_3)$. Der so konstituierte Farbstoff ist bedeutend grünstichiger und auch beträchtlich alkaliechter. Er kommt unter dem Namen Brillantindocyanin G in den Handel ($\lambda = 568,5$).

Da, wie aus dem oben Gesagten hervorgeht, diese Erfindung nicht ganz neu ist, wurde auch kein deutsches Patent erteilt. Dagegen muß in diesem Zusammenhange auf eine bemerkenswerte Tatsache aufmerksam gemacht werden. Farbstoffe, welche die Gruppe:



oder

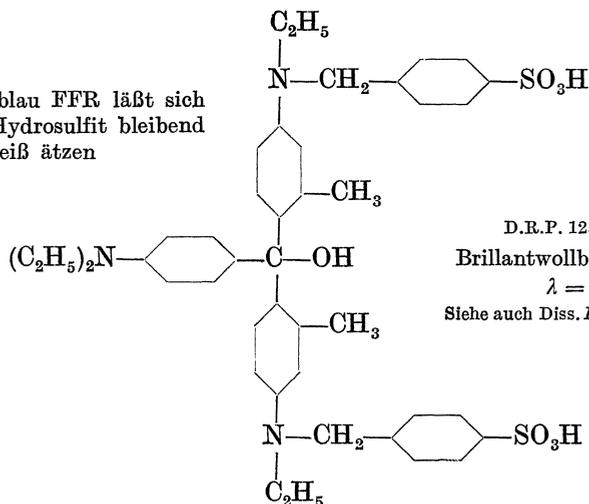
enthalten, sind im allgemeinen wenig lichtecht. Es ist daher sehr überraschend, daß durch Einführung dieses Restes die Lichtechtheit des neuen blauen Farbstoffes gegenüber den bisher bekannten Typen stark gesteigert wird. Sozusagen alle Azofarbstoffe, welche den oben notierten Rest enthalten, sind technisch wertlos, mit Ausnahme der bei den Azofarbstoffen ausführlich erwähnten Variaminblauarken, die sich ihrerseits ebenfalls durch eine ganz unerwartete gesteigerte Lichtechtheit auszeichnen. Wir stehen hier vor einer Tatsache, welche bis jetzt unerklärlich ist und die man lediglich festzustellen hat.

In die Klasse der alkaliechten Triphenylmethanfarbstoffe gehören noch einige Kombinationen, die an dieser Stelle erwähnt werden sollen. Die

¹) Neben der Nitrogruppe oder der Sulfogruppe kann auch die Acyl-O-Gruppe leicht ausgetauscht werden; s. D.R.P. 293 322, 13, 338.

eine ist das schöne befriedigend alkaliechte Brillantwollblau FFR, welches durch Kondensation von p-Diäthylaminobenzaldehyd mit Äthyl-benzyl-toluidinsulfosäure erhalten wird (Formel I). Die andere Kombination ist das Kondensationsprodukt von p-Diäthylamino-o-chlorbenzaldehyd mit Äthyl-benzylanilinsulfosäure (Formel II). Beide Farbstoffe zeichnen sich durch lebhafte blaue Nuance aus, die gegen verdünnten Ammoniak beständig ist. Die Lichtechtheit ist, wie bei allen derartigen Triphenylmethanfarbstoffen, schlecht.

Das Brillantwollblau FFR läßt sich auf Wolle mit Hydrosulfit bleibend rein weiß ätzen

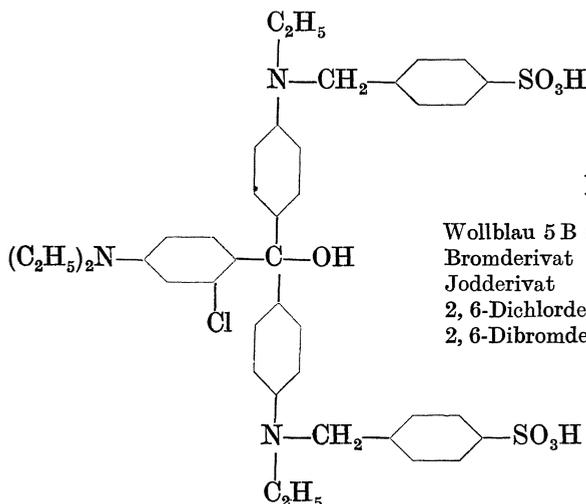


D.R.P. 125 134, 6, 258

Brillantwollblau FFR (I.G.)

$\lambda = 612,5$

Siehe auch Diss. R. Fehr, Zürich 1929



Wollblau 5 B (I.G.) $\lambda = 616,2; 560,8$

Bromderivat $\lambda = 617,1; 562,8$

Jodderivat $\lambda = 618,5; 564,2$

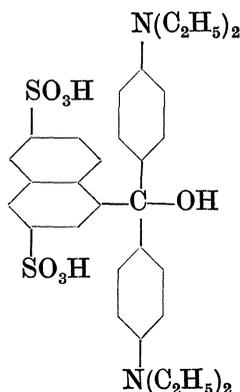
2, 6-Dichlorderivat $\lambda = 640,5$

2, 6-Dibromderivat $\lambda = 642,7^1)$

Beide Farbstoffe wurden zu Zeiten sehr viel verwendet, aber gegenwärtig scheinen sie weniger beliebt zu sein.

Es soll an dieser Stelle noch darauf aufmerksam gemacht werden, daß der unter dem Namen Naphthalingrün V bekannte Farbstoff nicht die im Hauptwerke auf S. 226 angegebene Konstitution hat, sondern die folgende:

¹⁾ Vgl. W. Bossard: Diss. E. T. H. Zürich 1935.

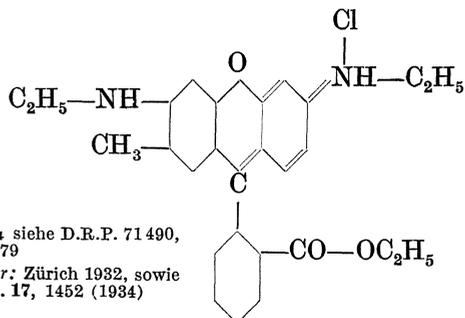


Naphthalingrün V
 Siehe Diss. *Frisch*, Zürich 1931
 und *Helv.* 13, 768; 14, 669

Die Kondensation der 2,7-Naphthalindisulfosäure mit dem „Benzhydrol“ erfolgt nicht in ortho-Stellung zu einer der beiden Sulfogruppen, sondern in meta-Stellung, wodurch die reingrüne Farbe dieses wichtigen Triphenylmethanfarbstoffes erklärt wird. Die wegen dieser Tatsache gemachte Bemerkung auf S. 226 des Hauptwerkes fällt also dahin. Der Farbstoff kann nach dem D.R.P. 485 663 der *British Dyestuffs Corporation* auch in der Weise hergestellt werden, daß man das Tetraäthylbenzhydrol zuerst mit der 2,7-Naphthalindisulfosäure zusammenbringt und das schwer lösliche Salz mit 5% iger Schwefelsäure ausfällt, worauf die Kondensation zum Leukofarbstoff nach gewohnter Methode mit konzentrierter Schwefelsäure erfolgt. Man erhält in dieser Weise einen sehr reinen Leukofarbstoff in guter Ausbeute, der sich glatt zum Farbstoff (mit PbO_2) oxydieren läßt. *Frdl.* 16, 831.

Trotz der im allgemeinen sehr schlechten Lichteinheit fast aller Triphenylmethanfarbstoffe werden noch immer sehr große Mengen davon gefärbt, weil sie in bezug auf Lebhaftigkeit immer noch in vorderster Reihe stehen. In der letzten Zeit werden aber mehr und mehr die besseren Anthrachinonfarbstoffe verwendet, da diese in jeder Beziehung bedeutend echter sind.

Das gleiche gilt auch von den Pyroninen, wo sich trotz aller Neuerungen das schöne Rhodamin B, sowie das ätzfeste Rhodamin 6 GP dauernd hält. Die Kombination, welche als Rhodamin 6 GP im Handel bekannt ist, wird aus mono-Äthyl-o-toluidin hergestellt. Sie hat folgende Konstitution:



$\lambda = 526,7; 495,0$

Rhodamin 6 GP¹⁾

Alkylierung mit H_2SO_4 siehe D.R.P. 71 490,
 3, 179

Siehe auch Diss. *Rufener*: Zürich 1932, sowie
Fierz-Rufener: *Helv.* 17, 1452 (1934)

¹⁾ Dieser Farbstoff wird heute von fast allen Farbenfabriken der Welt in den Handel gebracht, da seine Konstitution während des Krieges durch Kauf des Rezeptes allgemein bekannt wurde.

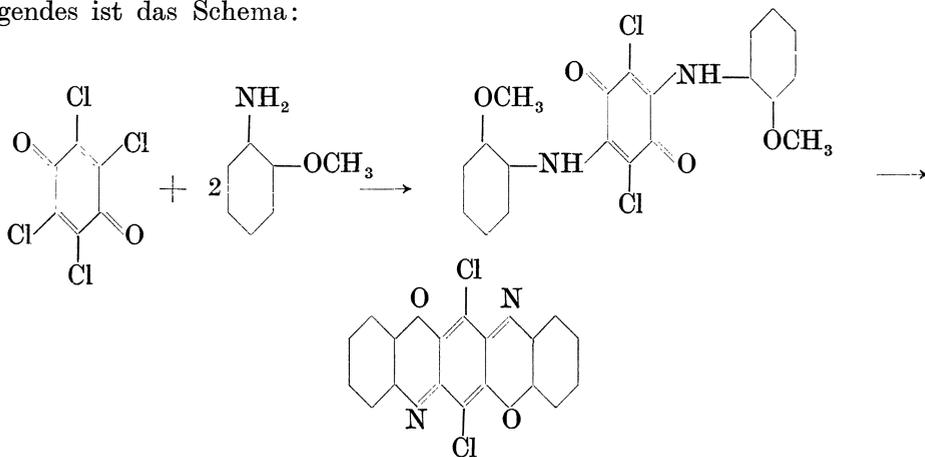
Auch in diesem Falle wird, genau wie beim Brillantwollblau FFR, die Ätzbarkeit (bleibende Weißböden, resp. Widerstandsfähigkeit gegen Hydro-sulfit) durch die CH_3 -Gruppe verbessert.

In bezug auf die Fabrikation der Pyronine sind keine Neuerungen grundlegender Art bekannt geworden. Interessant ist vielleicht die Tatsache, daß man gewisse Rhodamine in der Weise herstellen kann, daß man die Kondensation des Phthalsäureanhydrides mit dem Dialkyl-mamidophenol in kochendem 1, 2-Dichlorbenzol, statt mit Chlorzink vornimmt, was aber technisch keinen großen Vorteil bietet und zudem nur bei ganz bestimmten Zwischenprodukten befriedigende Ausbeuten ergibt.

Bei den Akridinen können keine wesentlichen Fortschritte gemeldet werden, außer bei den pharmazeutisch wirksamen Derivaten, welche in dem Kapitel über die pharmakologische Wirksamkeit einiger künstlicher organischer Farbstoffe erwähnt wurden, weshalb ich besonders darauf verweise. Auch die Thiazine geben keine Veranlassung, sich eingehend damit zu befassen, weil die Neuerungen hier nicht erwähnt werden können. Man findet sie z. B. in den Bänden *Friedländer* 15 bis 19 aufgeführt, sie scheinen aber keinerlei technische Bedeutung erlangt zu haben. Das Nötige findet man in dem folgenden Abschnitte über Schwefel-farbstoffe.

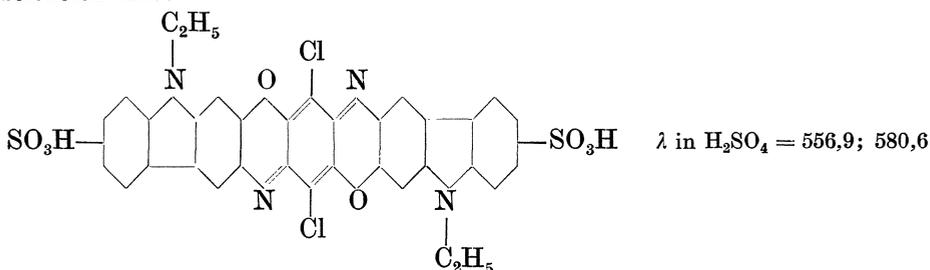
Das Gebiet der Oxazinfarbstoffe ist um einige interessante und neuartige Vertreter bereichert worden und man arbeitet intensiv darüber.

Man hat gefunden, daß die seinerzeit von den *Farbwerken vorm. Meister Lucius & Brüning* erstmalig aufgefundenen einfachen Oxazine, deren Formeln aber damals nicht richtig gedeutet wurden, die Grundkörper wichtiger lichtechter neuer Kombinationen sind. Die ersten Vertreter dieser Reihe werden aus Chloranil (Tetrachlor-p-benzochinon) in der Weise gewonnen, daß man dieses mit geeigneten Aminen kondensiert und dann zwei neue Ringe durch oxydative oder andere Kombination erzeugt. Folgendes ist das Schema:



Lösung in konz. H_2SO_4 : rein königsblau
D.R.P. 255 642. Beispiel 3, 11, 254.

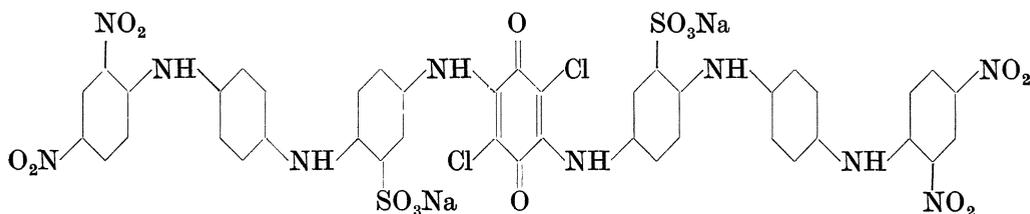
Verwendet man an Stelle des einfachen Amines (man kann aber nicht einfach Anilin verwenden) kompliziertere Basen, wie z. B. das N-Äthyl-3-aminocarbazol, so gelangt man zu sehr lebhaften rein blauen Basen, welche durch nachfolgende Sulfuration in wertvolle lebhaft blaue Baumwoll- und Wollfarbstoffe übergeführt werden können. Als Beispiel diene das lichtechte und sehr lebhaft blaue Siriusbrillantblau FFR, welches folgende Konstitution hat:



Brillantsiriusblau FFR (auch andere Bezeichnungen!)

D.R.P. 517 194, 17, 942. Beispiel 1 (I.G.)

Dieser und analoge Farbstoffe werden durch Hydrosulfit glatt zum Leukokörper reduziert und reoxydieren sich an der Luft zum unveränderten Farbstoff. Sie sind ausgezeichnet lichtecht, aber nicht besonders alkali- oder säureecht. In die gleiche Klasse von Verbindungen gehören auch die komplizierten Nitrofarbstoffe D.R.P. 414 390 (I. G.), welche durch Kondensation verschiedener Nitroverbindungen mit Chloranil (Tetrachlor-p-benzochinon) erhalten werden. Als Beispiel nenne ich das Beispiel 2 des Patentes, in welchem Dinitroanilinoaminodiphenylamin-o-sulfosäure mit Chloranil kondensiert wird. Er hat folgende Konstitution:

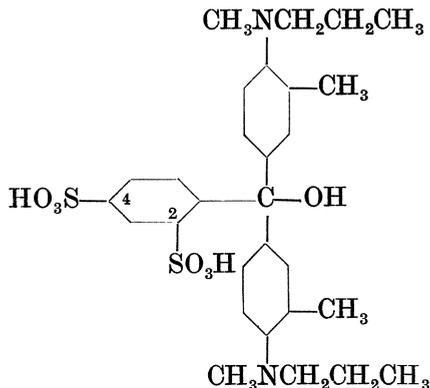


D.R.P. 414 390, 15, 429 (I.G.).

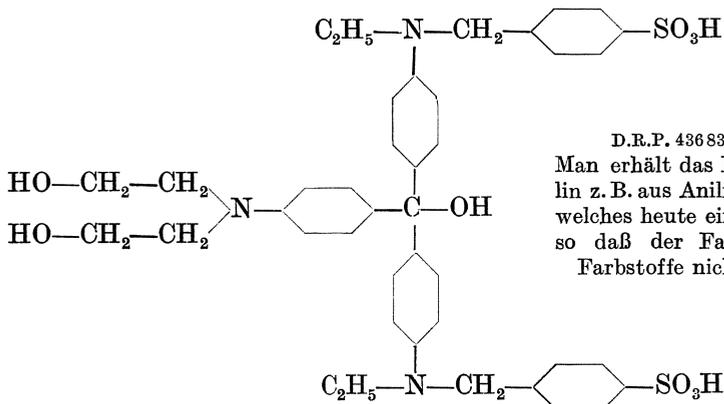
Diese Farbstoffe eignen sich besonders zum Färben von Leder. Sie stellen gewissermaßen die Zwischenprodukte besonderer Art für die im vorstehenden beschriebenen neuen Oxazine dar.

Es kann hier noch eine allgemeine Bemerkung über den Einfluß der Substitution in den Auxochromen gemacht werden, die sozusagen ganz allgemein in der Gruppe der Triphenylmethan-, Azin-, Oxazin-, Thiazin- und Akridinfarbstoffe Geltung hat. Es wurde gefunden, daß Derivate des Chlorbenzyls oder höhere Alkylaminoverbindungen der aromatischen Reihe, wie beispielsweise Butylanilin oder Dibutylanilin bedeutend farbkraftigere und unter Umständen auch lebhaftere Farbstoffe geben, als die bisher verwendeten substituierten aromatischen Amine.

So wird z. B. in dem D.R.P. 490377, 16, 828, *I. G.* angegeben, daß der Farbstoff von der Konstitution:



ungefähr doppelt so farbkünftig ist als der Farbstoff aus mono-Methyl-*o*-toluidin. Verwendet man an Stelle des Äthyl-benzyl-anilins das 4-Chlorbenzyl-äthylanilin zur Synthese von Triphenylmethanfarbstoffen, dann erhält man z. B. das dem Xylenblau entsprechende Dichlorbenzylderivat (siehe Hauptwerk S. 233), welches lebhafter in der Nuance ist und besser auf die Wolle aufzieht¹⁾. Ebenfalls einen neuen färberischen Effekt erhält man, wenn man in den Säureviolett die Aralkylgruppe (z. B. $-\text{C}_6\text{H}_4-\text{N}(\text{CH}_3)_2$) durch den Rest des Bis-(β -oxyäthyl)-anilins ersetzt.



D.R.P. 436830, 15, 447 (*I. G.*)

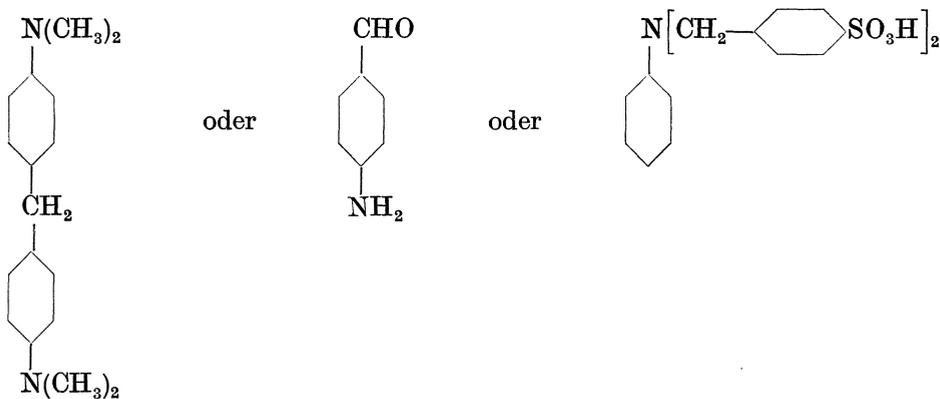
Man erhält das Bis-(β -oxyäthyl)-anilin z. B. aus Anilin und Äthylenoxyd, welches heute ein Handelsartikel ist, so daß der Fabrikation derartiger Farbstoffe nichts im Wege steht

Derartige neue Farbstoffe zeigen die unangenehme Eigenschaft des „Schmierens“ im Färbebade nicht und neigen auch nicht zum sogenannten „Bronzieren“ der erhaltenen Färbung, welche auf einer Überfärbung beruht.

Daß das Auftreten starker Farbigkeit unter Umständen durch ganz unerwartete Faktoren bedingt ist, über deren Wirksamkeit man sich a priori nicht im klaren ist, zeigen auch verschiedene Beobachtungen, die bei der Bildung von Additionsverbindungen gemacht wurden und die vielleicht in die Klasse der Chinhydrone oder analoger Nebenvalenzverbindungen gehören.

¹⁾ D.R.P. 430560, 15, 444. *I. G. Farbenindustrie A. G.*

Einer der am längsten bekannten Fälle ist die starke Farbigeit des Tannin-Antimonlackes des Tetramethyl-diamido-benzhydrols, welcher von *Emilio Nölting* zum ersten Male zur quantitativen Bestimmung dieses technisch wichtigen Hydrols benützt wurde¹⁾. Die D.R.P. 498154, 504017 und 523464 beschreiben die Herstellung neuartiger Komplexverbindungen, wobei man entweder von ganz farblosen Materialien ausgehen kann oder farblose Ausgangsmaterialien und farbige gleichzeitig verwendet. So entsteht aus dem farblosen 4,4'-Tetramethyldiamido-diphenylmethan und phosphor-wolfram-molybdänsaurem Natrium eine tiefblaue Komplexverbindung, die sich als Pigmentfarbstoff eignet. Mit p-Aminobenzaldehyd erhält man einen orangen, mit Bis-(p-sulfobenzyl)-anilin (Natriumsalz) einen intensiv roten Farbstoff. Warum nun Verbindungen dieser Konstitutionen:



mit Phosphor-wolfram-molybdänsäure tiefgefärbte beständige Additionsverbindungen bilden, kann wohl nach unsern heutigen Kenntnissen kaum befriedigend erklärt werden, und Versuche, derartige Phänomene mit den vom Chemiker gebrauchten Zeichen glaubhaft zu machen, führen zu unbefriedigenden Formeln, welche der Physiker ablehnen muß. Wer Näheres über diese Komplexverbindungen erfahren will, sei auf die oben genannten Patente besonders verwiesen.

In Bezug auf die Löslichkeit basischer Triphenylmethanfarbstoffe kann noch auf die Pat.-Anm. I. 41771 der *I. G.* hingewiesen werden. Es wurde nämlich gefunden, daß die Phosphate vieler Triphenylmethanfarbstoffe sehr leicht löslich sind, wodurch ihre technische Verwendung bedeutend erleichtert ist²⁾. Über die Einführung des Methyltaurinrestes in Gallocyaninfarbstoffe sehe man die Pat.-Anm. I 44226, *Frdl.* 21 nach, 14. IV. 1934.

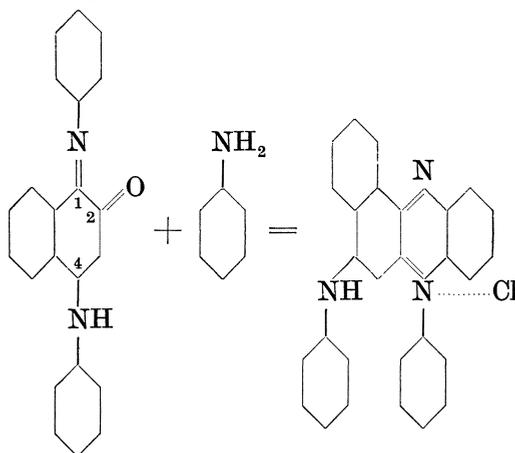
Auf dem Gebiete der Azinfarbstoffe ist in den letzten zehn Jahren nicht viel Neues bekannt geworden, was technische Bedeutung hat, dagegen

¹⁾ Private Mitteilung *E. Nöltings* an den Schreiber. Siehe auch *Berl-Lunge*: Technische Untersuchungsmethoden, Bd. 5, 8. Aufl., S. 1280 (1934).

²⁾ Es muß allerdings betont werden, daß diese Beobachtung nicht ganz neu ist, so daß zu vermuten ist, daß die Erfindung nicht im ganzen Umfange geschützt werden kann. Siehe z. B. unter Nachtblau, Colour Index Nr. 731.

sind neue und wissenschaftlich interessante Methoden aufgefunden worden, welche vielleicht in späteren Jahren ihre Früchte tragen werden. Es seien willkürlich einige dieser Reaktionen herausgegriffen, um den Studierenden einen Begriff von der geleisteten Arbeit auf diesem Gebiete zu geben.

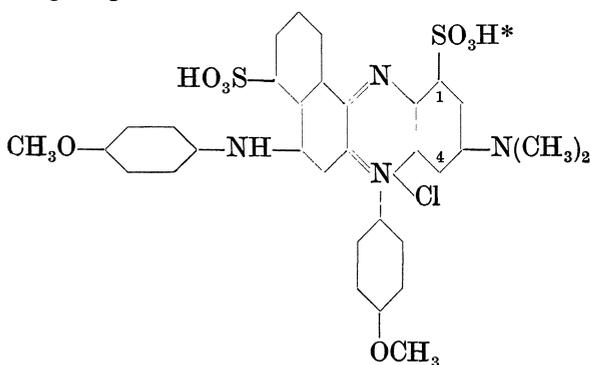
In dem D.R.P. 422119 (Soc. ann. Mat. Colorantes; *A. Wahl* und Mitarbeiter) wird eine neue Reaktion beschrieben, nach welcher man zu zahlreichen Azinfarbstoffen gelangt. Sie besteht in der Kondensation von 4-Arylamino-1-arylimino-2-naphthochinon mit aromatischen Aminen, z. B.



D.R.P. 422115, 15, 433 (*Poirrier*)

Technische Bedeutung hat diese Synthese bis jetzt nicht erlangt.

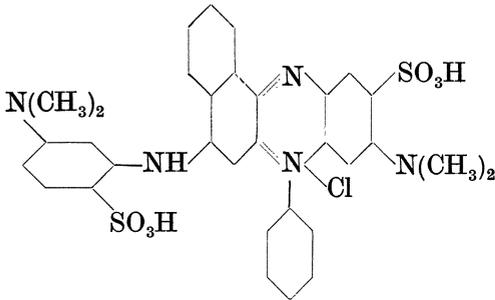
Dann verweise ich auf die verschiedenen neuen Naphthazinfarbstoffe vom Typus des Wollechtsblau BL, welches schon im Hauptwerke auf S. 332 beschrieben wurde. In dem D.R.P. 450922 der *I. G. Farbenindustrie A. G.* wird ein neuer Farbstoff beschrieben, der sich durch besonders lebhaft Nuance bei guter Lichtechtheit auszeichnet. Es ist die Verbindung folgender Konstitution:



D.R.P. 450922. 15, 434

Wesentlich an dieser Erfindung ist die Stellung der Sulfogruppe, welche mit einem * bezeichnet ist, wogegen im Wollechtsblau GL diese Sulfogruppe in 4-Stellung steht. Die Darstellung dieses Farbstoffes erfolgt nach den genau gleichen Prinzipien, wie ich es auf S. 332 des Hauptwerkes angegeben habe.

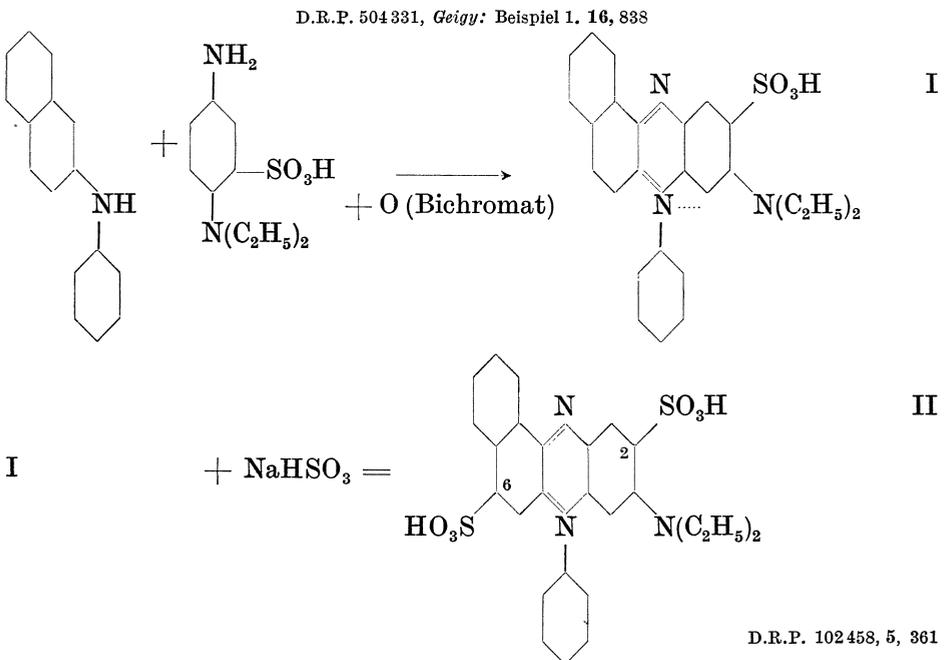
Ebenfalls Azinfarbstoffe, die nach dem analogen Prinzip aufgebaut werden, sind die schönen und echten Novazolsäureblau (auch Polarblau) der *J. R. Geigy A. G.* in Basel. Diese hat gefunden, daß besonders echte und wertvolle Azinfarbstoffe erhalten werden, wenn eine Sulfogruppe in 16-Stellung ist, z. B.:



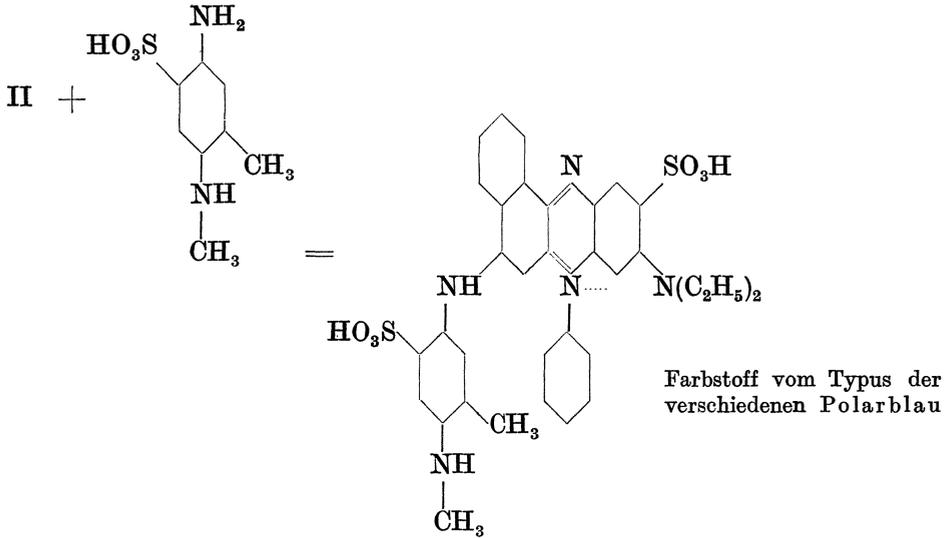
D.R.P. 465 581, 16, 837, *Geigy*.
Siehe *Fritz Mayer: Org. Farbst.*

Die Steigerung der Echtheiten ist in diesem Falle sehr überraschend und hat eine Art Analogon in dem schönen Polyazofarbstoff der gleichen Firma, wo gezeigt wird, daß durch die Verwendung von Chlor-metanilsäure resp. Meta-nilsäure an Stelle der Sulfanilsäure eine Verbesserung der allgemeinen Echtheiten erreicht werden kann. Siehe *Frdl.* 18, D.R.P. 553 942, S. 983.

Die Darstellung dieser Farbstoffe erfolgt in der Weise, daß man zuerst das Azin aus Phenyl-2-naphthylamin, z. B. I, herstellt, dieses dann mit Bisulfit in die Disulfosäure überführt, worauf man die Sulfogruppe in 6-Stellung (II) durch Erhitzen mit einer geeigneten aromatischen Base durch Arylaminsulfosäure ersetzt:

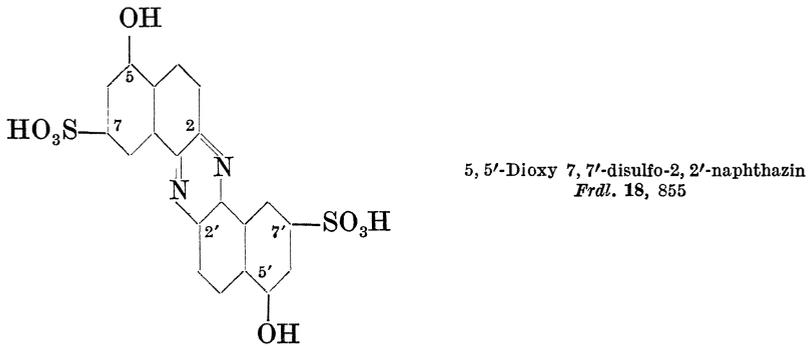


D.R.P. 102 458, 5, 361

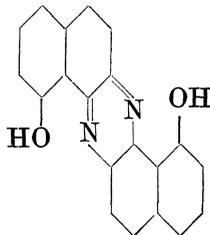


Die Novazolsäureblau (Polarblau) färben schöne, blumige Marineblautöne, die besonders in tieferen Färbungen ganz ausgezeichnete Echtheiten haben.

Neben den bereits genannten neuen Farbstoffen scheinen keine wichtigeren auf dem Markte erschienen zu sein, aber ich möchte der Vollständigkeit halber auf einige interessante Verbindungen hinweisen, welche zeigen, in welcher Richtung gearbeitet wird. So hat die *Gesellschaft für Chemische Industrie* in dem D.R.P. 532304 folgenden Körper beschrieben:

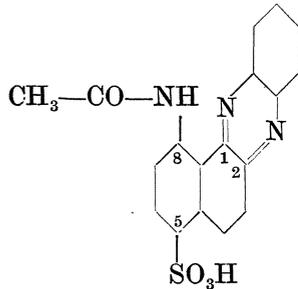


Auch der ähnliche Körper folgender Konstitution:



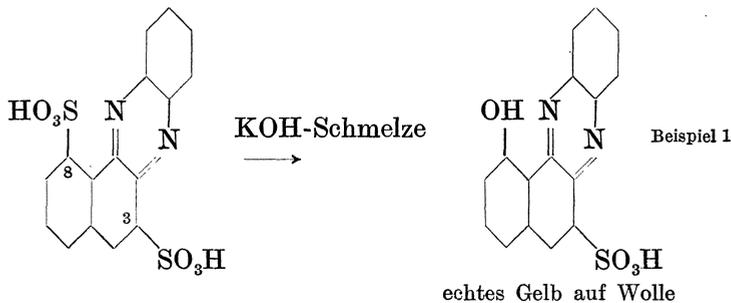
8, 8'-Dioxy-2, 2'-naphthazin wird von der *I. G. Farbenindustrie A. G.* in dem D.R.P. 481296 und 484273 unter Patentschutz gestellt. *Frdl.* 16, 852.

Bemerkenswert ist, daß dieses 8, 8'-2, 2'-Dioxynaphthazin durch starke Chlorierung in einen roten Küpenfarbstoff übergeht. Wie man aus obigen Formelbildern ersieht, erinnern diese Körper etwas an das bekannte Indanthrenblau R, Hauptwerk S. 588. Zum Schlusse nenne ich noch das Azin des D.R.P. 492161, 18, 859, wo folgender Körper beschrieben wird:

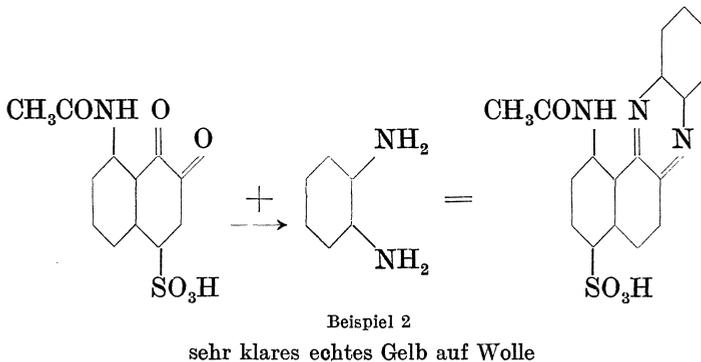


D.R.P. 492161 und Zusatz 495900, 18, 859

Man gewinnt derartige Verbindungen nach folgendem Schema, z. B.:



oder

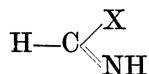


Dann sei noch darauf aufmerksam gemacht, daß man aus diesen amidierten Azinen sehr echte Azofarbstoffe herstellen kann (D.R.P. 548393 18, 862), welche sich durch große Lichtechtheit auszeichnen bei schöner Nuance. Es muß darauf verwiesen werden, weil diese Verhältnisse hier nicht ausführlich erörtert werden können.

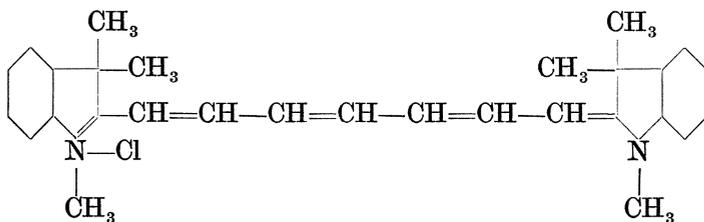
Von den Farbstoffen der Cyaninreihe sind in den letzten Jahren verschiedene bekannt geworden, ohne daß prinzipiell neue Typen aufgetaucht wären. Die Zusammenstellung in *Fritz Mayer* ist so ausführlich, daß ich es mir versage, auch an dieser Stelle darauf einzutreten. Man informiere sich dort auf S. 137 bis 149.

Es soll hier nur darauf hingewiesen werden, daß das schöne Astraviolett FF der *I. G. Farbenindustrie* nicht ein Chlorderivat des Astrafloxin FF, sondern ein Acetylaminderivat dieses Farbstoffes ist. Siehe Hauptwerk S. 426.

Die Darstellung dieser schönen basischen Farbstoffe ist von verschiedener Seite weiter studiert worden und neue Methoden wurden aufgefunden. Ich nenne die Verwendung von Methylenbasen (*Kuhn-Winterstein*, D.R.P. 599560, 19, 1584) und die Verwendung von Verbindungen vom Typus:



an Stelle des ortho-Ameisensäureesters. D.R.P. 539784, *Ciba*, 18, 888. Dann hat man ferner gefunden, daß sich auch das Additionsprodukt des Pyridins mit Dinitrochlorbenzol zur Erzeugung neuer Polymethinfarbstoffe eignet wie das in dem interessanten D.R.P. 499967, 17, 945 der *I. G. Farbenindustrie* angegeben wird. Die Additionsprodukte obiger Art gehen bekanntlich leicht in offenkettige Polyenverbindungen über (siehe Hauptwerk S. 411). Diese offenkettigen Verbindungen kondensieren sich unter gegebenen Bedingungen leicht mit Trialkylindoleninen zu neuen Indoleninfarbstoffen, von denen das Beispiel 1 des oben angegebenen Patentbeschlusses notiert sei.



Beispiel 1
D.R.P. 499967
17, 945 (*I.G. König, E.*)

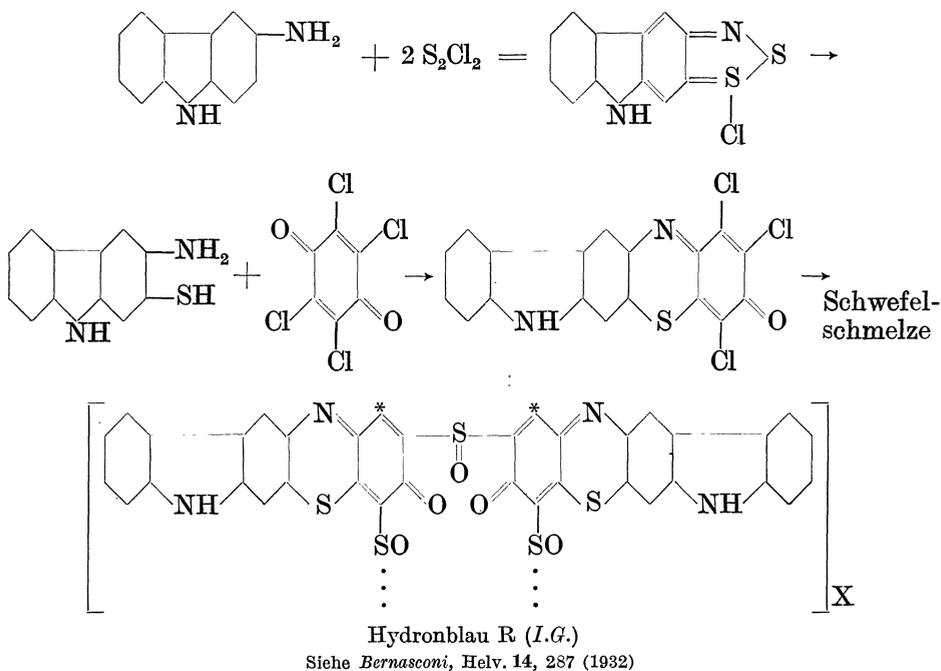
Schöner sehr klarer blauer Farbstoff. Die Details muß man in dem umfangreichen Patente nachlesen, wo alle nötigen Formeln angegeben sind.

Über die Schwefelfarbstoffe ist seit dem Erscheinen des Hauptwerkes ziemlich viel wissenschaftlich gearbeitet worden und die erhaltenen Ergebnisse sind zu einem gewissen Abschlusse gelangt. Die auf S. 388 geäußerte Vermutung, daß die Moleküle dieser Farbstoffe „nicht sehr groß sein dürften“, hat sich in gewissem Sinne bestätigt, indem gefunden wurde, daß das Grundmolekül fast aller Schwefelfarbstoffe verhältnismäßig klein ist, und daß es leicht gelingt, analysenreine Produkte zu

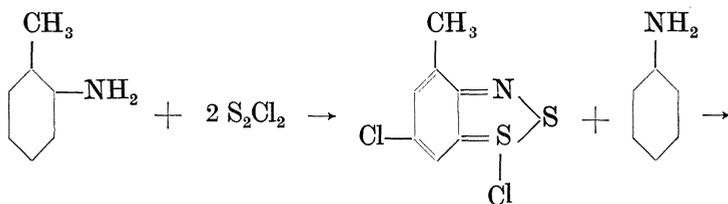
Stellen noch SH-Gruppen in das Molekül eintreten, meist aber werden die dort befindlichen Chloratome durch Wasserstoff ersetzt. [Ausführlich hat über diese Reaktion *v. Weinberg* berichtet in den B. 63, 120.]

Die Unlöslichkeit der Schwefelfarbstoffe muß in ihrem besonderen Chemismus gesucht werden. Es liegen hier höchstwahrscheinlich hochpolymere Verbindungen im Sinne *H. Staudingers* vor.

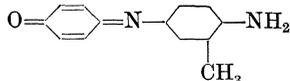
Analog entsteht aus dem *Herz*schen Körper folgender Konstitution das bekannte wichtige Hydronblau R (*I.G.*):

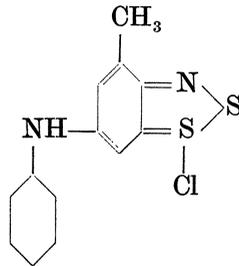


Ferner kann man durch eine weitere Variante der *Herz*schen Methode zum Pyrogenblau der *Gesellschaft für Chemische Industrie* (Basel) gelangen, wenn man statt vom *p*-Dimethylaminoanilin von Anilin oder *o*-Toluidin ausgeht. Es gelingt, die Arylamino-Gruppe leicht in den *Herz*schen Körper nach folgendem Schema einzuführen:

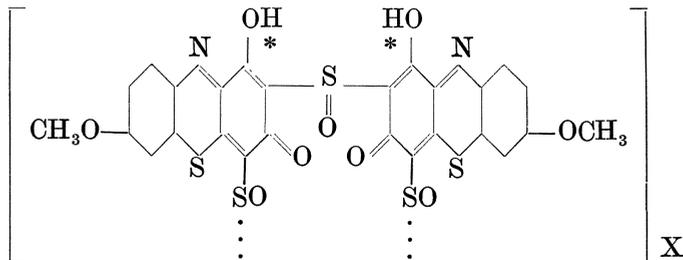


Anmerkung: Es sei hier erwähnt, daß das wichtige Immedialindon R oder 2R aus dem Indoanilin folgender Konstitution durch Schwefelschmelze erhalten wird:





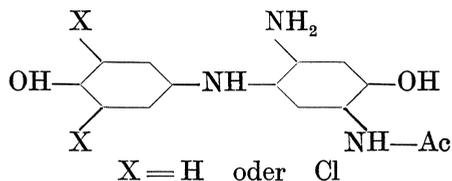
Die folgenden Reaktionen schließen sich eng an jene des Immedial-reinblau an, so daß sie nicht noch einmal notiert werden sollen. Die durch die Schwefelschmelze erhältlichen synthetischen Schwefelfarbstoffe unterscheiden sich je nach dem sogenannten „Schwefelungsgrade“ oft etwas in ihrem Schwefelgehalte, aber es scheint nun festzustehen, daß das Grundskelett dieser Farbstoffe nach obigem Prinzip aufgebaut ist. Verwendet man p-substituierte Amine, z. B. p-Anisidin, dann entstehen je nach dem Ausgangsmaterial braunrote bis bordeauxrote Schwefelfarbstoffe. Bei den Farbstoffen, welche z. B. die CH_3O -Gruppe enthalten, konnte gezeigt werden, daß bei vorsichtiger Schwefelung, wie z. B. in einer Lösung von Cyclohexanol¹⁾, die CH_3O -Gruppen vollkommen intakt bleiben, so daß also ein Farbstoff folgender Konstitution entsteht:



Rein bordeauxroter Schwefelfarbstoff
Diss. Zürcher, Zürich 1934. Siehe auch J.S.D.C. 1935

Steht an Stelle der CH_3O -Gruppe die CH_3 -Gruppe, dann sind die erhaltenen Schwefelfarbstoffe mehr braunrot²⁾.

Die Nuance der Schwefelfarbstoffe wird nach einem neuen D.R.P. der *I.G. Farbenindustrie A.G.* (D.R.P. 609753; *Frdl.* 21) nach violett verschoben, wenn man Diphenylaminderivate folgender Konstitution der Schwefelung unterwirft:

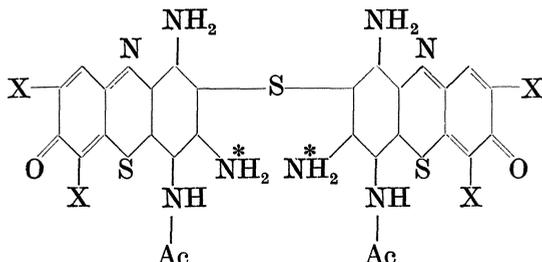


Man kann annehmen, daß die NH-Ac -Gruppe den Eintritt des Schwefels in das Molekül an der betreffenden Stelle verhindert, so daß Schwefel-

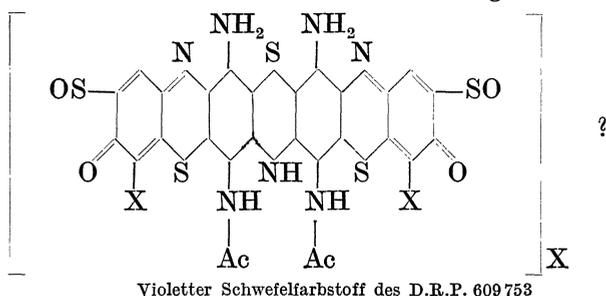
¹⁾ D.R.P. 502071, 17, 1431, *I. G.*

²⁾ *Jones and Reid: J.A.C.S.* 54, 4393.

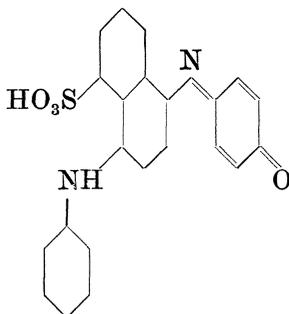
farbstoffe entstehen, welche vielleicht untenstehende oder eine ähnliche Konstitution haben:



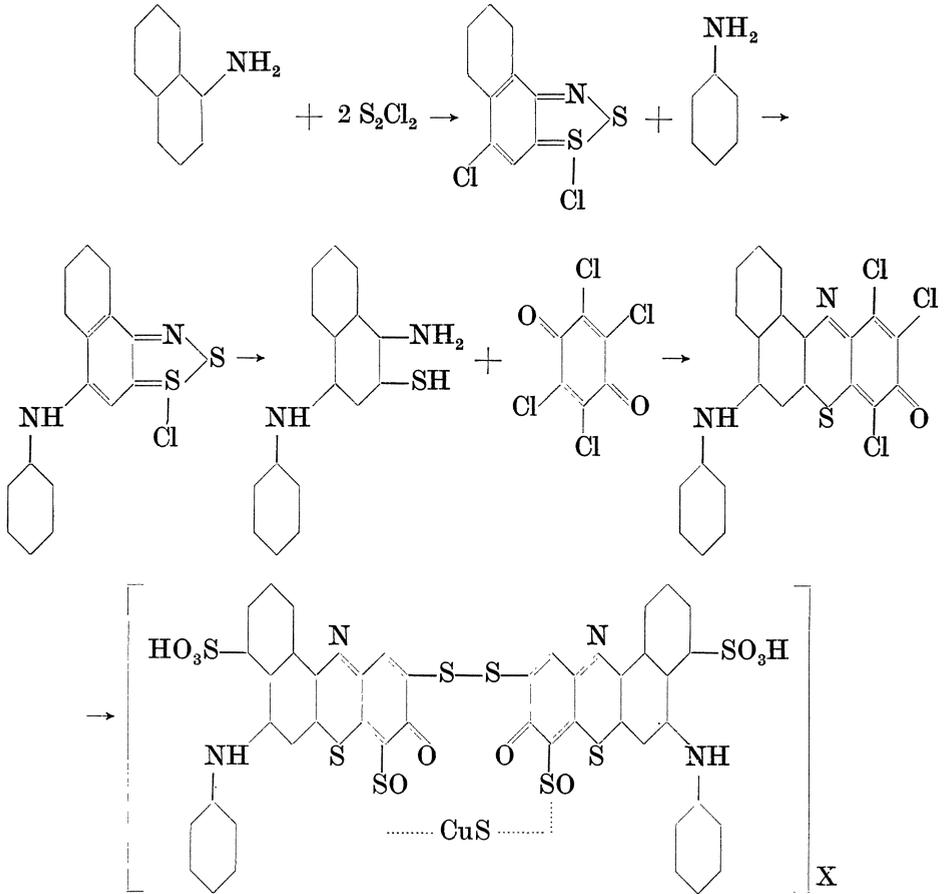
Es ist natürlich nicht möglich, ohne eine genaue Untersuchung zu entscheiden, ob die mit einem * bezeichneten NH_2 -Gruppen sich nicht unter Abspaltung von NH_3 zu einem Thiodiphenylaminring schließen und ob nicht die mit X bezeichneten Gruppen durch SH oder SO ersetzt werden. In diesem Falle läge also ein Schwefelfarbstoff folgender Konstitution vor, dessen Formel lediglich als eine der vielen denkbaren Möglichkeiten notiert wird:



Interessant ist ferner die Konstitutionsaufklärung des unter dem Namen Pyrogengrün (Ciba) bekannten Farbstoffes, welcher aus folgendem Indoanilin zuerst von der Firma *Sandoz* (Basel) erhalten wurde. Es gelang,

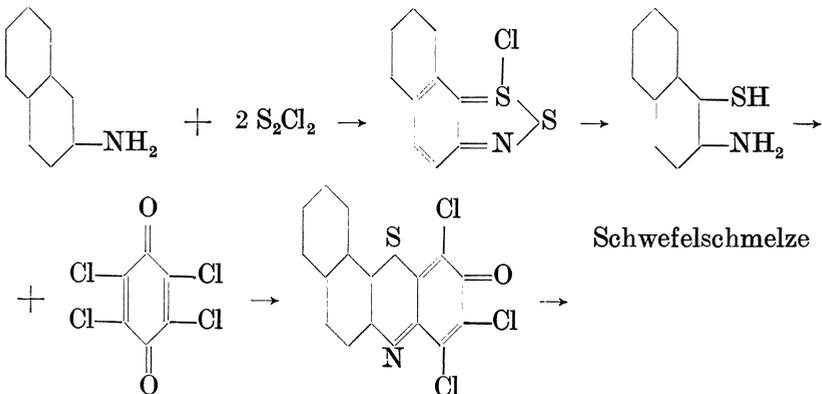


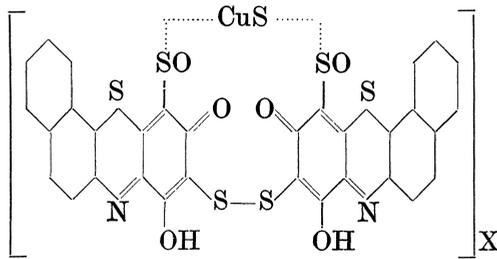
durch den *Herz*schen Aufbau auch diesen Schwefelfarbstoff eindeutig zu synthetisieren, wobei die wichtige Beobachtung gemacht wurde, daß der technisch gereinigte Schwefelfarbstoff genau ein Mol. CuS auf das unten angegebene Molekül enthält. Das Kupfersulfid ist so komplex gebunden, daß es erst durch Zerstörung des Farbstoffes (z. B. Oxydation mit H_2O_2) herausgelöst wird. Folgendes ist die von *Keller* und *Vannotti* im Laboratorium des Autors realisierte Synthese:



Schwefelung in Gegenwart von Kupfersalzen und nachträgliche Sulfuration. Die Sulfo-
gruppen treten in 8-Stellung ein. Der nicht sulfurierte Farbstoff färbt wegen seiner
Schwerlöslichkeit nur schlecht, am besten aus Hydrosulfit-Küpe.

Es wurde auch ein einfacherer grüner Schwefelfarbstoff synthetisiert,
welcher keine Arylaminogruppe enthält, und zwar nach der Synthese von
Herz aus 2-Naphthylamin nach folgendem Schema:

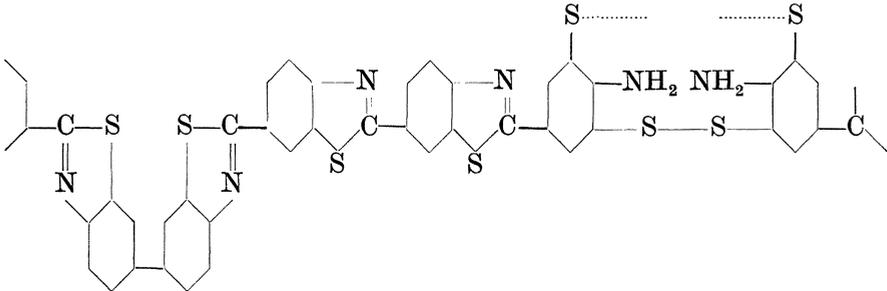




Grüner Schwefelfarbstoff aus 2-Naphthylamin
 Siehe Diss. *Vannotti*¹⁾ und *Fierz-David* in J.S.D.C. 51, 50 (1935)

Es ist überraschend, daß ein Schwefelfarbstoff obiger Konstitution sozusagen die gleiche Nuance wie das Pyrogengrün zeigt, obgleich er keine sogenannten Auxochrome ($-\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_5$) hat.

Die blauen und grünen Schwefelfarbstoffe sind nach den neueren Untersuchungen wohl recht befriedigend aufgeklärt, aber andere Gruppen können noch nicht ganz sicher formuliert werden. Zwar können die gelben Schwefelfarbstoffe, wie das schon *P. Friedlaender*²⁾ angenommen hat, mit ziemlicher Sicherheit als Thiazole aufgefaßt werden; so darf man das Immedialgelb von *Cassella*, welches man durch Schwefelschmelze von Primulinbase zusammen mit Benzidin erhält, in Anlehnung an das Indanthren-gelb GF wohl wie folgt schreiben:



Bei den andern gelben Schwefelfarbstoffen liegt noch nicht genügend Material vor, daß man sich mit dieser Bestimmtheit äußern dürfte. Immerhin haben derartige Untersuchungen heute kein besonderes technisches Interesse, weshalb es wohl zu erklären ist, daß sich die Chemiker andern Gebieten zuwenden.

Die Thiazol-Anthrachinonschwefelfarbstoffe wurden unter den Anthrachinonderivaten besprochen.

Über die schwarzen Schwefelfarbstoffe kann man sich trotz vieler Untersuchungen noch kein sicheres Bild machen. Immerhin scheint festzustehen, daß die meisten schwarzen Schwefelfarbstoffe saure Gruppen enthalten, weil sie, sowie sie ganz salzfrei sind, in Wasser leicht löslich werden, genau wie das Pyrogengrün (s. o.).

¹⁾ Diss. E. T. H. Zürich, 1933.

²⁾ *Frdl.* 7, 488.

Man hat einen Einblick in die Bildungsweise dieser schwarzen Produkte gewonnen, indem die Schwefelung der auf S. 27 erwähnten Methoxy-Schwefelfarbstoffe weiter getrieben wurde. Dabei hat es sich gezeigt, daß mit fortschreitender Einwirkung des Polysulfides nach und nach die Methoxylgruppen abgespalten werden, wobei sich der rote Farbton mehr und mehr nach Schwarz verschiebt. Man kann daraus den Schluß ziehen, daß durch die Elimination der CH_3O -Gruppe weitere Schwefelgruppen in das Farbstoffmolekül eintreten und sich sehr wahrscheinlich neue, Sauerstoff und Schwefel enthaltende Ringe bilden, welche für die Vertiefung des Farbtones nach Schwarz verantwortlich gemacht werden müssen. Näheres lese man in der zusammenfassenden Darstellung im J.S.D.C. 1935 nach.

Auch bei dem eigentlichen Schwefelschwarz ist es seit langem bekannt, daß sich unter Umständen zuerst rein blaue Farbstoffe bilden (siehe Hauptwerk S. 394, Immedialindon und Immedialschwarz, *Cassella*). Ferner zeigte es sich, daß die schwarzen Schwefelfarbstoffe, erhalten aus 2, 4-Dinitrophenol, sehr wahrscheinlich neben den chromophoren Ringen noch saure Gruppen (SO_3H , SO_2SH) enthalten, indem auch diese Farbstoffe, analog dem Pyrogengrün mit steigender Reinheit zum Schluß in Wasser vollkommen löslich werden. Daß in das Schwefelschwarzmolekül sehr leicht saure schwefelhaltige Gruppen eintreten, hat *Illjinski* (Moskau) gezeigt, indem Schwefelschwarz, welche in Gegenwart von Bisulfit getrocknet werden, unter Zutritt von Luft bei 60° in leicht lösliche schwarze Baumwoll- und Lederfarbstoffe übergehen¹⁾.

Drittes Kapitel.

Azofarbstoffe.

Trotz aller Fortschritte auf dem Gebiete der Küpenfarbstoffe haben sich die Azofarbstoffe als wichtigste Gruppe der künstlichen organischen Farbstoffe behauptet. Die Zahl der patentierten Erfindungen ist so groß, daß hier nur eine kleine Auswahl getroffen werden kann.

Das Bestreben der Erfinder richtet sich einerseits nach der Auffindung besonders lichtechter Kombinationen, andererseits nach der Herstellung von Azofarbstoffen, welche in bezug auf färberische Eigenschaften ganz bestimmte Vorteile bieten. Diese betreffen: Egalisieren aus ziemlich saurer Flotte, Walkechtheit, Kohechtheit (Pottingechtheit), Reibechtheit, Chlorrechtheit (auf Baumwolle) usw. Ferner entstand mit der Einführung der Acetatseide die wichtige Aufgabe, neue Farbstoffe zu finden, welche diese Faser, die mit den meisten bis dahin bekannten Farbstoffen nicht angefärbt wird, befriedigend färben. Diese Aufgabe ist heute weitgehend

¹⁾ Privatmitteilung Herrn Dr. *Illjinski* vom 18. Nov. 1934.

gelöst. Dann macht sich das Bestreben bemerkbar, vereinfachte Färbemethoden aufzufinden, die es dem Färber ermöglichen, rasch und möglichst billig den gewünschten Effekt zu erzielen. Nur wenige der sehr zahlreichen Erfindungen werden tatsächlich in der Praxis ausgeübt, aber unter den neuen Beobachtungen finden sich viele, die neben der praktischen Bedeutung auch starkes wissenschaftliches Interesse beanspruchen. Es werden daher im folgenden nicht nur die praktischen Seiten der Erfindertätigkeit erörtert, sondern, wenn es nötig erschien, auch die mehr theoretische Richtung wenigstens gestreift. Hier kann natürlich nur eine kleine Auswahl gegeben werden und es sei auf die Einleitungen der „Fortschritte auf dem Gebiete der Teerfarbenindustrie“ von *P. Friedlaender* verwiesen, welche in regelmäßigen Abständen erscheinen und alle bekannt gewordenen deutschen Ansprüche behandeln. Dem Interessenten ist es sicher erwünscht, daß in einem besonderen Abschnitte, wie das von verschiedenen Seiten angeregt wurde, eine Übersicht über die wichtigeren Pigment- und Lackfarbstoffe nebst ihrer Technologie gebracht wird. Ich bin Herrn Dr. *Blangey* (Zürich) für die Abfassung dieses Kapitels zu ganz besonderem Dank verpflichtet. Es findet sich am Schluß dieses Kapitels.

Aromatische Diazoverbindungen.

Die früher viel behandelte Frage nach der Konstitution der aromatischen Diazoverbindungen wurde auch in den letzten Jahren von verschiedenen Forschern studiert, aber es scheint dem Schreiber dieser Zeilen, daß keine neuen Tatsachen vorgebracht wurden, welche die Grundlagen der von *A. Hantzsch* vertretenen Theorie wesentlich ändern könnten. Es sei auf die zusammenfassende Arbeit *A. Hantzsch*¹⁾ ausdrücklich verwiesen, sowie auf die ausgezeichnete Monographie von *A. Eibner*²⁾, in denen die Verhältnisse klar dargelegt werden. Nach allem, was man heute weiß, liegen in den beiden isomeren Diazoverbindungen tatsächlich Stereoisomere vor, die man nach dem Vorschlage von *Hantzsch* als Syn- resp. Antidiazokörper bezeichnet.

Stabile Diazoverbindungen werden wie bekannt als bequeme Form der zersetzlichen Diazoniumverbindungen und leicht sich umlagernenden Diazotate in der Erzeugung von sogenannten „Eisfarben“ viel verwendet. Als interessante Neuerung sei die Verwendung von Borfluorid-Doppelsalzen der Diazoniumverbindungen genannt. Auch Aluminiumsulfat-Doppelsalze werden verwendet, sowie Zink-Doppelsalze³⁾.

Durch die Verwendung derartiger stabiler Diazokörper ist es möglich, die Druckoperation außerordentlich zu vereinfachen. Man druckt z. B. die Diazodoppelverbindung zusammen mit dem Naphtholat (Naphthol-

¹⁾ *Hantzsch, A.*: „Die Diazoverbindungen.“

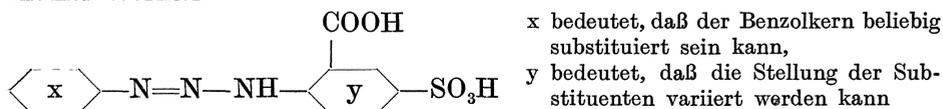
²⁾ *Eibner, A.*: „Zur Geschichte der aromatischen Diazoverbindungen“. München und Berlin: *R. Oldenburg* 1903.

³⁾ D.R.P. 495 631, 16, 1062. Siehe auch D.R.P. 438 743, 447 069, 15, 574. Verwendung von Aluminiumdoppelsalzen, 1, 5-Naphthalindisulfosäure u. a. m.

AS usw.) mit einer Verdickung auf den Baumwollstoff, trocknet im Hotflue und passiert darauf die Ware durch eine schwache Säurelösung, die gegebenenfalls noch Natriumacetat enthält. Dadurch wird aus der nichtkuppelnden Diazoverbindung (Antiverbindung) sofort die reaktionsfähige Diazoverbindung regeneriert, welche unmittelbar darauf mit dem Naphthol zum Farbstoff kuppelt. Derartige fertige Mischungen von Diazodoppelsalz und Naphtholat werden unter dem Namen Rapidechtfarben von der *I.G. Farbenindustrie A. G.* in den Handel gebracht. Man kann auf diese Art sehr echte Färbungen in kürzester Zeit erzeugen¹⁾. Durch die Verwendung verschiedenartiger Diazokörper, solchen, welche energisch und solchen, welche träge kuppeln, gelingt es auch, verschiedenfarbige Muster in einer einzigen Druckoperation zu erzeugen. Z. B. kuppelt Nitrotoluidin (diazotiert) bedeutend rascher als die Derivate des Aminodiphenylamins (Variaminblautypus), so daß man durch den Aufdruck saurer Reagenzien (Bisulfat z. B.) die Kuppelung des Diphenylaminderivates zugunsten des Benzolderivates unterdrücken kann. Es gelingt auf diese Weise, den beliebten Indigo-Alizarindruckartikel in ausgezeichneter Echtheit billig zu imitieren²⁾.

Über die bemerkenswerte Kuppelung von leicht zersetzlichen Diazokörpern in Gegenwart von Pyridin siehe auf S. 42.

Diazoamidverbindungen aus Sulfoanthranilsäuren und analogen Dicarbonsäuren sind z. B. in dem wichtigen amerikanischen Patente 1858628 vom 17. Mai 1932 beschrieben. Derartige Verbindungen von der allgemeinen Formel



können als neutrale Dinatriumsalze zusammen mit einem Naphthol oder anderen kuppelnden Phenolen auf die Faser gedruckt werden. Bei der Passage durch Essigsäure oder deren Dampf (heiß, damit die Kuppelung rasch erfolge!!) entsteht der Azofarbstoff auf der Faser. Derartige Kombinationen kommen unter dem Namen Rapidogenfarben (*I.G.*) (s. S. 40) in den Handel. Rapidogenfarbstoffe D.R.P. 513209, 17, 1062 sind Diazoaminoverbindungen aus Sulfoanthranilsäure u. a. m., D.R.P. 510441, 17, 1060, Diazoaminoverbindungen aus Sarkosin u. a. m., D.R.P. 500437, 17, 1058, Diazoaminoverbindungen aus substituierten aromatischen Aminen, wie z. B. Monomethylanilin-3-sulfosäure u. a. m., D.R.P. 502334, 17, 1065 Diazoaminoverbindungen aus Aminomethylschwefeliger Säure. Auch andere Diazoaminoverbindungen wurden patentrechtlich geschützt, können aber hier nicht alle erwähnt werden.

¹⁾ Über Diazotate und Diazoniumverbindungen siehe z. B. *Cambi* und *Szegö*: B. 61, 2081. *Angeli, A.*: B. 62, 1924. *Angeli* und *Jolles*: B. 62, 2099. *Dino Bigiavi* B. 62, 2101. *Cambi* und *Svietoslavski*: B. 62, 2034. *Hantzsch, A.*: B. 62, 1235 (1929) u. a. a. O.

²⁾ Siehe z. B. die schöne Musterkarte der genannten Firma „Variaminblausalz RT“ vom Dez. 1931 (*I.G.* 651/B). Ferner die Zusammenstellung in Bd. 16 der *Friedlaenderschen* Patentsammlung auf S. 1605 ff. und die Mustertafel.

Diese Produkte geben zusammen mit den verschiedensten „Naphtholen“ echte Drucke bei einfachster technischer Anwendung.

Es geben nur schwach basische Amine stabile Nitrosamine und dadurch Rapidechtfarbstoffe. Die stärker basischen Amine führt man in die Diazaminoverbindungen über, nämlich zur Darstellung der Rapidogenfarben. Nur wenige Amine lassen sich auf beide Arten stabilisieren, womit auch die technische Erklärung gegeben ist, daß zwei an sich ähnliche Präparate im Handel sind. Die Beispiele dieser Patente sind ganz ähnlich wie jene des amerikanischen Patentes¹⁾.

Monoazofarbstoffe.

Die Zahl der neu bekanntgewordenen Monoazofarbstoffe ist sehr groß und ein Teil davon wird in dem Kapitel über Lackfarbstoffe behandelt, weshalb darauf verwiesen sei. Unter den Monoazofarbstoffen beanspruchen ohne Zweifel die Kombinationen vom Typus des Naphthol-AS bei weitem das größte Interesse. Zu den im Hauptwerk genannten Kombinationen sind eine ganze Anzahl neuer hinzugekommen, die teils eine weitere Verbesserung der an sich schon hervorragenden Echtheiten bezwecken, z. T. sind es neue Farbtöne, die dadurch erhalten wurden, daß neue Komponenten verwendet wurden. Die Fortschritte, welche hier erzielt wurden, sind sozusagen ausschließlich das Verdienst der *I.G. Farbenindustrie A. G.*, welche das Gebiet in hervorragender Weise gründlich bearbeitete. Es wurde festgestellt, daß besonders die ganz reinen einheitlichen Basen befähigt sind, lebhafte und auch echte Farbstoffe zu bilden. Hier spielt sehr wahrscheinlich die gleichmäßige physikalische Krystallstruktur (Krystallgitter) eine wesentliche Rolle. Es werden heute die Basen in der Form von Chlorhydraten oder als stabilisierte Diazotate in vollkommener Reinheit auf den Markt gebracht.

Die neuen diazotierbaren Basen, welche als neue Komponenten vorgeschlagen wurden, zeichnen sich z. T. durch große Kompliziertheit aus. Durch die Häufung von Substituenten im Benzolkern bewirkt man die Vertiefung des Farbtones, wodurch mit geeigneten „Naphtholen“ Färbungen von Violett, Blau und Grün erhalten werden. Die Naphthole leiten sich zum großen Teile von *o*-Oxycarbonsäurearyliden ab, die analog zusammengesetzt sind wie das bekannte Naphthol-AS. Auch bei den Naphtholen sind sehr zahlreiche neue Verbindungen untersucht und unter Patentschutz gestellt worden. Neben den Naphthalinderivaten sind geschützt die Oxycarbazolcarbonsäurearylide, die Oxynaphthocarbazolderivate und die Oxyanthracencarbonsäurearylide, um nur die wichtigsten zu nennen. Durch die Verwendung dieser neuen „Naphthole“ ist es möglich, braune, schwarze und grüne Töne in hervorragender Echtheit zu erzeugen, so daß die meisten Wünsche des Färbers erfüllt sind.

¹⁾ Siehe auch *Annuaire*: Muhlhouse 1933, *E. Sack* S. 25 und *J. Niederhauser*, S. 51.

Einige neuere Basen zur Erzeugung von Naphthol-AS-Färbungen.

Die Basen oder deren Diazoverbindungen in verschiedenen Formen (s. vorstehend), welche sich als Entwicklungskomponenten zur Erzeugung von Färbungen vom Typus der Naphthol-AS-Farbstoffe eignen, sowie die Naphthole sind seit dem Erscheinen des Hauptwerkes durch zahlreiche neue und interessante Vertreter bereichert worden. Man hat erkannt, daß nicht nur die Oxycarbonsäure einen weitgehenden Einfluß auf die Nuance ausüben kann, sondern daß auch das zur Kuppelung verwendete Amin eine oft ausschlaggebende Rolle spielt. Aber nicht nur die Kuppelungskomponente hat einen großen Einfluß, sondern auch das Amin, welches in der Form des Arylides in den „Naphtholkern“ eingeführt wird. Es sind demnach außerordentlich viele Möglichkeiten gegeben, und die Beispiele, welche unter Patentschutz gestellt wurden, gehen in die vielen Hunderte. Fast ausnahmslos sind es Kombinationen, welche von den Chemikern der *I.G. Farbenindustrie* aufgefunden wurden und die vorliegende systematische Bearbeitung dieses wichtigen Gebietes darf als mustergültig angesprochen werden. Bei der großen Zahl der Kombinationen ist es unmöglich, hier eine erschöpfende Darstellung zu bringen und es sollen daher nur die wichtigeren Neuerungen besprochen werden. Es ist nicht möglich, von vornherein zu sagen, welchen Einfluß eine gegebene „Base“ auf den Farbton haben wird. Immerhin ist zu sagen, daß durch Häufung von Substituenten sich der Farbton meist von Gelb über Rot nach Blau verschiebt. Eine gewisse Grenze ist hier gezogen, indem es z. B. nicht möglich ist, mit einfachen Basen braune oder grüne bis schwarze Nuancen zu erhalten, so daß man genötigt ist, auch das zur Verwendung kommende „Naphthol“ weitgehend zu substituieren.

Die folgende kleine Tabelle erläutert das Gesagte.

Durch Kupplung einer Base mit dem klassischen Naphthol-AS entstehen ganz verschiedene Farbtöne je nach der Konstitution dieser Base.

So gibt:

o-Nitranilin, d. i. Ectorange GR-Base	mit Naphthol-AS	ein reines Orange
m-Chloranilin, d. i. Ectorange GC-Base	„ „ „	gelbes Orange
m-Nitranilin, d. i. Ectorange R-Base	„ „ „	röteres Orange
o-Chloranilin, d. i. Echtgelb G-Base	„ „ „	stark gelbes Orange
p-Nitranilin, d. i. Echtrot GG-Base (auch GGS)	„ „ „	ein rotes Orange

Analog verhalten sich die andern negativ substituierten Aniline, von denen noch genannt seien: 2,5-Dichloranilin (Echtscharlach GG-Base), o-Chlorp-Nitranilin (Echtrot 3 GL-Base). Ebenso sind bekannt die noch höher chlorierten Aniline.

Verwendet man die entsprechenden Toluidine, dann verschiebt sich die Nuance meist noch mehr nach Rot, wobei die allgemeinen Echtheiten

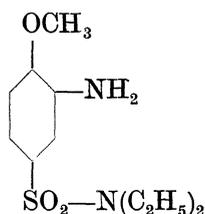
unter Umständen stark gesteigert werden. Ich nenne die folgenden Toluidinderivate:

- 4-Chlor-2-aminotoluol (Echtrot KB-Base)
- 5-Chlor-2-aminotoluol (Echtrot TR-Base)
- 6-Chlor-2-aminotoluol (Echtscharlach TR-Base)
- m-Nitro-o-toluidin (Echtrot RL-Base)
- p-Nitro-o-toluidin (Echtscharlach G- resp. GG-Base).

Es muß hier ausdrücklich bemerkt werden, daß in vielen Fällen nicht das Naphthol-AS die günstigsten Resultate bei der Kuppelung gibt, sondern daß von Fall zu Fall untersucht werden muß, welches „Naphthol“ sich am besten eignet. Es sind auch die Fluorderivate als Basen vorgeschlagen worden, was der Vollständigkeit halber gesagt sei.

m-Nitro-p-toluidin (Echtrot G-Base, auch GL-Base genannt) wird viel verwendet. Auch die höher chlorierten m-Nitro-p-toluidine sind unter Patentschutz gestellt worden.

Das Bestreben, möglichst lebhaft und auch kochechte und lichtechte Kombinationen zu erhalten, hat dazu geführt, daß sehr komplizierte Basen hergestellt wurden, welche in der Tat die verlangten Eigenschaften aufweisen. Ich nenne als besonders interessante Kombination die wichtige Echtrot ITR-Base, welche folgende Konstitution hat:



D.R.P. 480 814, 16, 907

Die mit dem Naphthol-AS ITR (s. weiter hinten) erhaltenen Rottöne nähern sich sehr stark dem Alizarinrot und zeigen in tieferen Nuancen Echtheiten, die sich mit jenen des klassischen Türkischrot ohne weiteres vergleichen lassen.

Die Alkoxybenzolabkömmlinge sind ebenfalls eingehend untersucht worden und man hat gefunden, daß auch diese gegebenenfalls interessante Farbstoffe geben. Ich nenne das o-Anisidin (Echtrot BB-Base), bei welchem der Einfluß der -OCH₃-Gruppe, welche den Farbton nach blaurot verschiebt, deutlich bemerkbar wird. Durch Halogenierung der Anisidine verschiebt sich die Nuance der Azofarbstoffe meist nach gelb. Es sei genannt das 4-Chlor-1,2-anisidin (Echtrot RC-Base) und ferner das 3-Nitro-1,4-anisidin (Echtbordeaux GP-Basse) sowie das 4-Nitro-1,2-anisidin (Echtrot B-Base) und das 3-Nitro-1,2-anisidin (Echtscharlach R-Base) auch RC und RCL s. J.S.D.C 1924, 227 und a. a. O.

Durch noch „stärkere Belastung“ des Benzolkernes, oder durch Verwendung mehrkerniger Basen (Naphthylamine, Hydrochinonäther usw.) können mit dem einfachen Naphthol-AS Farbtöne erhalten werden, welche bis nach Blau verschoben sind. Es seien folgende Basen genannt:

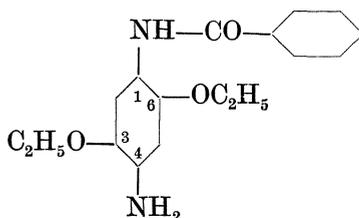
Variaminblau-B-Base 4'-Methoxy-4-aminodiphenylamin	} D.R.P. 508585, 17, 967
Variaminblau-RT-Base 4-Aminodiphenylamin	
Variaminblau-FG-Base 4-Amino-3-methoxydiphenylamin (?)	

Die mit diesen Basen erzeugten schönen Blau stellen den wichtigsten Fortschritt auf dem Gebiete der Naphthol-AS-Kombinationen dar und verdrängen den Indigo in weitgehendem Maße wegen ihrer ausgezeichneten Chlor-, Licht- und Beuechtheit. Sie lassen sich auch ausgezeichnet mit Rongalit weiß ätzen.

Ebenfalls wichtig sind die Derivate, welche als charakteristische Komponente die $-NH-CO-C_6H_5$ (Benzoylaminogruppe) enthalten. Mit diesen Basen erhält man rein violette bis rein blaue Töne von hervorragender Echtheit. Ich nenne die folgenden:

4-Amino-1-benzoylamino-3-methoxy-6-methylbenzol:

d. i. Echtviolett B-Base, ferner 4-Amino-1-benzoylamino-3,6-dimethoxybenzol (Echtblau RR-Base). Das entsprechende Diäthylderivat ist die Echtblau BB-Base:

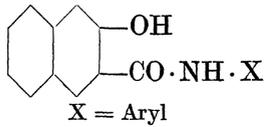


Echtblau BB-Base
D.R.P. 561 400, 18, 454
556 866, 18, 456
566 601, 18, 555

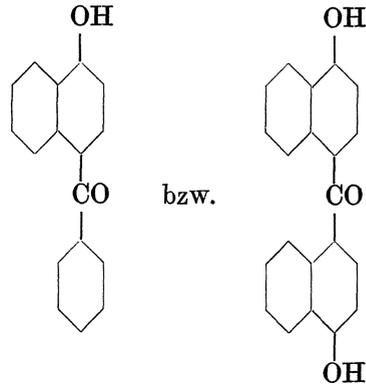
Die Echttrot RBE-Base ist wahrscheinlich das 6-Amino-4-benzoylamino-1,3-xylo! (?).

Außer den einfachen Aminen der Benzolreihe sind auch einige andere Amine als Basen vorgeschlagen worden, aber sie haben gegenüber den bereits bekannten keine große Bedeutung erlangt. Ich nenne 1-Naphthylamin oder Echtgranat-B-Base und das 2-Naphthylamin (Echtscharlach-B-Base). Das 1-Aminoanthrachinon ist unter dem Namen Echttrot AL-Base bekannt geworden. Damit sind die tatsächlich verwendeten Basen keineswegs alle genannt, aber es ist unmöglich, alle zu erwähnen.

Naphthole vom Typus des Naphthol-AS sind in den letzten 10 Jahren sehr zahlreich bekannt geworden und auch hier ist es in allererster Linie die *I.G. Farbenindustrie A. G.*, welche durch systematische Forschungen zu neuen und technisch sehr wertvollen Ergebnissen gekommen ist. Daneben muß noch das Cibanaphthol der *Gesellschaft für chemische Industrie* in Basel genannt werden, welches einem andern Typus angehört:



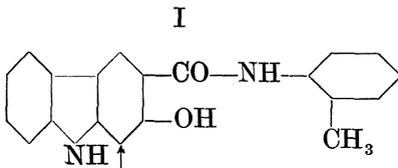
Naphthol-AS



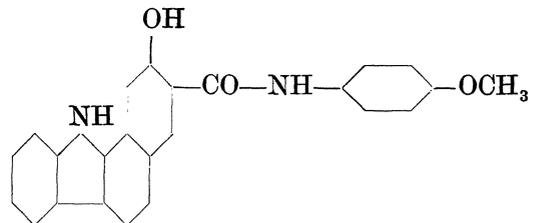
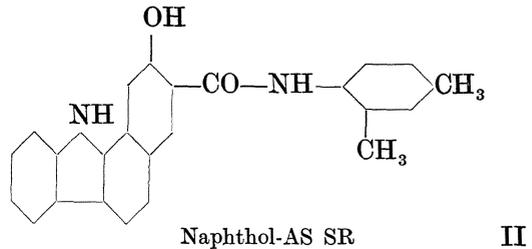
Cibanaphthol

D.R.P. 378 909, 14, 470
393 701, 14, 1028

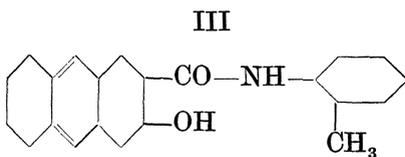
Durch Veränderung des Arylaminrestes in der 2,3-Oxynaphthoesäure gelangt man zu Produkten, welche mit den im vorstehenden beschriebenen Basen Töne ergeben, welche starke Nuancenverschiebungen zeigen. Durch Substitution des Naphtholrestes oder durch weitergehende Veränderungen im Molekül erhält man neue Naphthole, welche unter Umständen braune, grüne und schwarze Töne ergeben. Folgende Zusammenstellung zeigt die weitgehende Wirkung derartiger Variationen.



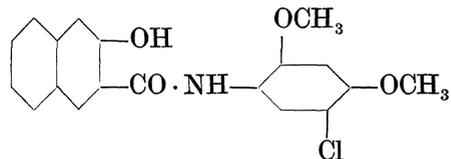
D.R.P. 535 670 u. a. m.
Naphthol-AS LB



D.R.R. 539 116, 18, 949; E.P. 347 113; J.S.D.C. 1931, 139



Naphthol-AS GR
D.R.P. 549 983, 19, 1609



B.A.S.F.; D.R.P. 135 331, 6, 1297

Der Typus I, ein Carbazol-oxy-carbonsäurearylid, gibt mit verschiedenen Basen sehr echte braune Töne der verschiedensten Nuance, welche in vielen Fällen indanthrenecht bezeichnet werden. So entsteht bei der Kuppelung mit Chloranilin ein schönes Catechoubraun, mit o-Nitranilin ein schönes sehr echtes Braun. Die Musterkarten der *I.G. Farbenindustrie A.G.* (z. B. Nr. 832 vom Jahre 1933) zeigen eine ganze Anzahl derartiger interessanter Kombinationen, bei denen die verschiedensten Basen Verwendung finden. Neu ist ebenfalls die Verwendung der Derivate des Naphthocarbazols, welches tiefschwarze sehr echte Färbungen ergibt. Als Basen werden z. B. die Echtrot RL- und die Echtrot B-Base vorgeschlagen, aber es ist natürlich ohne weiteres möglich, auch andere Kuppelungskomponenten zu verwenden. Wird im Naphthol-AS ein weiterer Benzolring angefügt, so daß an Stelle der 2,3-Oxynaphthoesäure die 2,3-Oxyanthracencarbonsäure als Grundsubstanz zur Verwendung kommt (Formel III), dann verschiebt sich der Farbton stark nach Grün, wodurch das erstmal auf diesem Gebiete wertvolle lebhaftere Grüntöne erhalten werden. (Die Anthrachinonderivate, die hier nicht besprochen werden sollen, haben sich nicht bewährt, sie wurden als Basen vorgeschlagen.) Bemerkenswert ist, daß sich hier genau wie bei den Indigofarbstoffen und den Schwefelfarbstoffen der Farbton durch einfache Vergrößerung des Moleküls um einen Benzolring von Reinblau nach Reingrün verschiebt (Naphthindigo, Pyrogengrün). Zur Herstellung eines reinen Grün kann z. B. die vorstehend erwähnte Echtblau RR- oder Echtblau BB-Base verwendet werden. Diese Grüntöne sind nicht ganz so echt, wie die andern Kombinationen, sind aber eine sehr willkommene Ergänzung der Musterkarte, welche heute fast alle gewünschten Töne des Färbers umfaßt.

Das Erscheinen dieser neuen Basen und Naphthole hat viele der früher verwendeten in den Hintergrund geschoben, obschon auch heute noch verschiedene vielfach gebraucht werden. Ich nenne der Vollständigkeit halber das o-Dianisidin (als Naphthol-AS = Naphthol-AS BR, *J.S.D.C.* 1925, S. 345). Zum Schluß wären noch die Aminoazofarbstoffe zu nennen, welche dunkle sehr echte Färbungen ergeben, wenn man sie auf der Faser mit verschiedenen „Naphtholen“ kombiniert. Es seien genannt: o-Aminoazo-toluidin (Echtgranat GBC-Base) sowie o-Anisyl-azo-1-naphthylamin (Echtschwarz LB-Base; siehe *J.S.D.C.* 1926, S. 227).

Die Anwendung einiger Basen verursacht unter Umständen Schwierigkeiten, weil die Diazotierung nicht leicht erfolgt. Man hat daher zuerst vorgeschlagen, die Diazotierung durch Zusatz von Alkohol als Benetzungsmittel zu erleichtern. Seitdem jedoch die meisten Basen in der Form ihrer stabilisierten Diazotate oder analoger Verbindungen in den Handel gebracht werden, ist auch diese anfängliche Schwierigkeit belanglos geworden.

Zusammenfassend darf gesagt werden, daß die vergangenen 10 Jahre einen sehr großen Fortschritt auf dem Gebiete der Naphthol-AS-Farben

erkennen lassen, und daß damit die Vorteile mancher Küpenfarbstoffe nicht mehr so schwer wiegen. Besonders die Variaminblau bedeuten eine starke weitere Beeinträchtigung des Verbrauches an Indigo für die Baumwollfärberei. Auch in der Baumwolldruckerei haben sich die Rapidecht- und Rapidogen-Kombinationen trotz ihres etwas hohen Preises rasch eingebürgert, weil man durch diese neuen Verfahren in der Lage ist, sehr echte und lebhaftige Druckartikel in kürzester Zeit in jeder beliebigen Nuance zu erzeugen.

Neben den hier aufgezählten Produkten gibt es eine fast unübersehbare Zahl von Kombinationen, zu deren Studium auf die Patentliteratur verwiesen werden muß. Es sind so viele Naphthole einerseits und so viele Basen andererseits vorgeschlagen worden, daß es ganz unmöglich ist, sie an dieser Stelle zu behandeln. Es sei noch auf die umfangreiche Dissertation von *Ernst Scheel* (Frankfurt a. M. 1927) verwiesen, in welcher eine große Zahl von 2,3-Oxynaphthoesäureaniliden in Bezug auf ihre Affinität zur Baumwollfaser studiert wurden (Laboratorium Prof. *Fritz Mayer*).

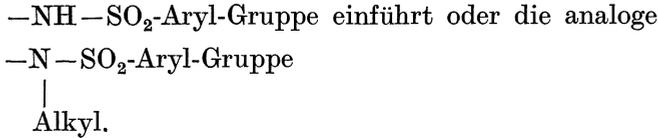
Saure Monoazofarbstoffe.

Unter den sehr zahlreichen neueren Monoazofarbstoffen sind besonders jene bemerkenswert, welche dank ihrer Konstitution ganz bestimmte färberische Eigenschaften aufweisen. Die Farbenfabriken bemühen sich, Farbstoffe zu synthetisieren, die neben guter Lichtechtheit eine gute Walkechtheit zusammen mit befriedigendem Egalisieren aus saurem Bade aufweisen. Alle wünschenswerten Eigenschaften sind natürlich kaum vereinbar, weil sehr gute Walkechtheit oder gar Kochechtheit sich wohl nicht mit dem Egalisieren aus saurem Bade vereinigen lassen. Immerhin kennt man heute eine ganze Klasse von Farbstoffen, die diese Eigenschaften in recht hohem Grade aufweisen. Derartige Produkte kommen unter den Trivialnamen Supraminfarbstoffe, Xylenechtfarbstoffe, Fullacidfarbstoffe, Erioso-lidfarbstoffe usw. usw. in den Handel. Zum Teil sind das alte, sehr bekannte Kombinationen, z. T. stellen sie neuartige Verbindungen dar.

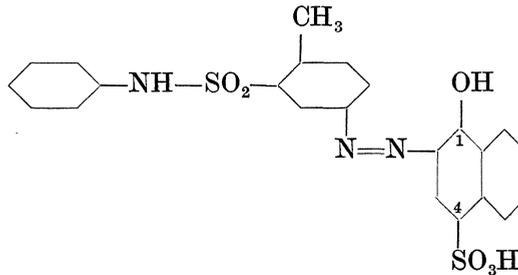
Es sind bestimmte Atomgruppierungen, welche bestimmte färberische Eigenschaften des Farbstoffes bedingen. Oft summieren sich die Eigenschaften verschiedener Gruppen und es ist nicht möglich, von vornherein zu sagen, wie sich eine gegebene Verbindung in der Praxis verhalten werde. Als Beispiele sollen nur wenige Atomgruppierungen aufgeführt werden. Daß durch die $-O-SO_2$ -Aryl-Gruppe die Walkechtheit erhöht und oft bedingt wurde, wurde bereits im Hauptwerke auf S. 191 u. a. O. bei den Polarfarbstoffen gesagt. Im allgemeinen ist ein Farbstoff, welcher diese Gruppe enthält, gut bis sehr gut walkecht, dagegen egalisiert er meist nicht genügend. Daß es Ausnahmen gibt, zeigt z. B. das schöne *Geigy*-sche Polargelb 5 G (siehe S. 77 des Hauptwerkes), welches trotz seiner p-Toluolsulfogruppe recht gut egalisiert und daneben sehr gut walkecht ist.

Durch sorgfältige Färbemethoden, sehr schwach saures Bad z. B. u. a. m. kann man auch an sich schlecht egalisierende Walkfarbstoffe recht befriedigend egal färben. Die Musterkarten der Farbenfabriken sagen darüber das Nötige.

Gut egalisierende und doch recht gut walkechte Farbstoffe werden erhalten, wenn man in das Farbstoffmolekül z. B. die

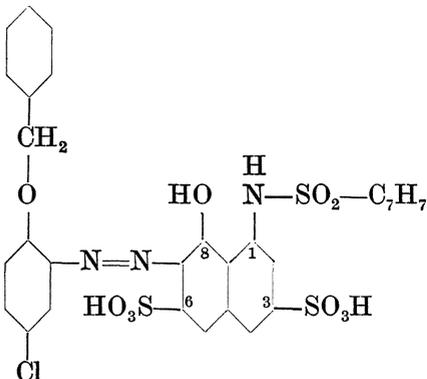


Ferner wurde gefunden, daß die Aldehydgruppe unter Umständen zum gleichen Ziele führt. So sind die Azofarbstoffe des m-Aminobenzaldehydes oft von ausgezeichneter Echtheit in bezug auf Walke und Egalisieren. Auch das m-Amidobenzoessäureanilid gehört in die gleiche Reihe. Fast jede Firma hat heute ihre Spezialitäten. Ich begnüge mich mit der Notierung des bekannten Supraminrot R der *I.G. Farbenindustrie A. G.*, welches die untenstehende Konstitution hat:

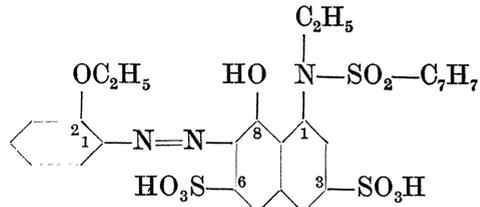


Supraminrot R (*I.G.*) D.R.P. 230594, 10, 807

Als Beispiele walkechter Farbstoffe nenne ich das schöne Polarbrillantrot 3 B (I) von *Geigy* und das analog zusammengesetzte Produkt des D.R.P. 416617, 15, 482 der *I.G. Farbenindustrie A. G.* (II):



I



Beispiel 1. D.R.P. 416617, 20, 482

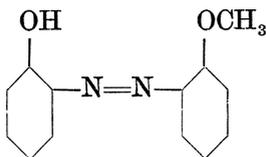
II

Das Produkt der *I.G.* ist in der $-NH$ -Gruppe äthylisiert, wodurch es alkali-echter als das *Geigy'sche* Produkt ist (siehe auch *Brunner*: Analyse der Azofarbstoffe, S. 113). Die Monoazofarbstoffe, welche als Lackfarbstoffe Verwendung finden, sind in dem betreffenden Kapitel behandelt. Zu den sauren Monoazofarbstoffen wären der Vollständigkeit halber noch zu erwähnen die Kombinationen, welche eine Azylaminogruppe enthalten. Diese Azylaminogruppe kann entweder in dem Kern sein, welcher die diazotierbare Aminogruppe enthält, sie kann aber, wie in den Polarbrillantfarbstoffen, die oben erwähnt wurden, in der Kuppelungskomponente stehen. Im Hauptwerke wurden einige dieser Farbstoffe behandelt. Ich nenne noch die folgenden: Echtlichtrot G, d. i. die Kombination von 5-Azetylamino-2-sulfoanilin sauer gekuppelt mit γ -Säure. Es sind auch Farbstoffe, die früher als Lackfarbstoffe in den Handel gebracht wurden, nachträglich als Supraminfarbstoffe in den Musterkarten erschienen, so das bereits auf S. 122 des Hauptwerkes erwähnte Anthosin BN, welches die Kombination m-Chloranilin \rightarrow 2,4-Dichlorbenzoyl-K-Säure ist. Siehe auch unter Lackfarbstoffen auf S. 67 und 68. Andere Azylamino-Azofarbstoffe wurden schon im Hauptwerke, z. B. auf S. 130 (Brillantsulfonrot B(S)) erwähnt.

Dis- und Polyazofarbstoffe.

Unter den sehr zahlreichen, durch Patente geschützten Dis- und Polyazofarbstoffen der letzten Jahre finden sich einige wichtige sehr echte Farbstoffe. Prinzipiell ist, allerdings mit wenigen Ausnahmen, nichts Neues zu erkennen, aber die vorgeschlagenen Kombinationen sind neuartig sowohl in ihrer Zusammensetzung als auch in ihrer Herstellungsweise.

Neu und vom theoretischen Standpunkte aus kaum erklärlich ist die Kuppelung in wässerigem Pyridin, wie sie von der *I.G. Farbenindustrie A. G.* in verschiedenen Patenten geschützt ist. Als charakteristische Kuppelungskomponente derartiger Kombinationen wird die 1-Amino-2-äthoxy-naphthalin-6-sulfosäure verwendet (Äthoxycyclohexsäure). Diese Komponente läßt sich in Azofarbstoffkombinationen wohl leicht weiter diazotieren, aber die Vereinigung mit einer Kuppelungskomponente gelingt nur in Gegenwart von Pyridin. Ob, wie die Patentnehmerin annimmt, der Diazokörper einfach durch Alkali zerstört wird, oder ob es sich hier um die Abspaltung der Äthoxygruppe handelt, ist nicht sicher. Es wurde in meinem Laboratorium von Herrn *Schucan* gefunden, daß die Äthoxygruppe sehr leicht angegriffen wird, so daß also eine Substitution der $-OC_2H_5$ -Gruppe durch OH sehr wohl denkbar ist. Ich verweise in dieser Hinsicht auf die interessante Beobachtung der *I.G. Farbenindustrie A. G.*, die in den D.R.P. 474997, 16, 968; 545624, 18, 1021, zeigt, daß Kombinationen vom Typus

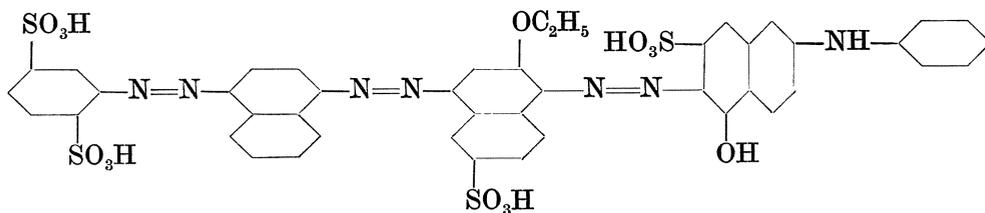


Analog verhalten sich die Disazo-Farbstoffe aus o-Dianisidin, welche ebenfalls Kupferkomplexsalze geben können. Siehe D.R.P. 577 165, *Frdl.* 20.

leicht komplexe Chromlacke bilden können, offenbar unter Ersatz der $-\text{OCH}_3$ -Gruppe durch die OH-Gruppe.

Die Reihe der lichtechten Polyazofarbstoffe hat in den Kombinationen, welche die erwähnte Äthoxycyclusäure enthalten, einen sehr wertvollen Zuwachs in dem Siriusblau 6 G erhalten¹⁾.

Die Kombination:



D.R.P. 450 998, 453 133, 15, 521 ff.

zeichnet sich durch lebhaftige Grünblauance und ausgezeichnete Lichtechtheit aus. Es sind neben dieser Kombination noch viele analoge unter Patentschutz gestellt. Siehe z. B. D.R.P. 431 265, 15, 529; 469 288, 16, 985; 476 080, 16, 996; 477 914, 16, 999; 478 045, 16, 997; 481 494, 16, 998; 481 642, 16, 995; 562 645, 19, 1738.

Grüne direktziehende Baumwollfarbstoffe. Die älteste Kombination, welche einen ziemlich reinen grünen Farbton zeigt, ist das Diamingrün B (*Cassella*) und die ihm analogen Benzidinkombinationen (siehe Hauptwerk S. 193). Jene Färbungen sind recht lichtunecht, so daß das Bedürfnis nach einem wirklich gut lichtechten Grün bestand. Man kann grüne Farbstoffe in der Reihe der Azofarbstoffe entweder in der Form von Kupfer oder Chromlacken herstellen, welche aber meist keine Affinität zur Zellulosefaser haben. Durch die „molekulare Kombination“, wenn man sich so ausdrücken darf, eines gelben und blauen Farbstoffes gelingt es dagegen, grüne direktziehende Kombinationen zu erhalten, welche sich durch gute Lichtechtheit und gute Affinität zur Cellulose auszeichnen. Die erste Kombination, welche diese besondere Eigenschaft aufweist, war jene des D.R.P. 419 585 und Zusatz D.R.P. 420 818. Es wird dort vorgeschlagen, daß man einen blauen und einen grünen Azofarbstoff mit Phosgen zu einem unsymmetrischen Harnstoffderivate kondensiere, so daß Farbstoffe vom Typus

Blau-NH-CO-NH-Gelb

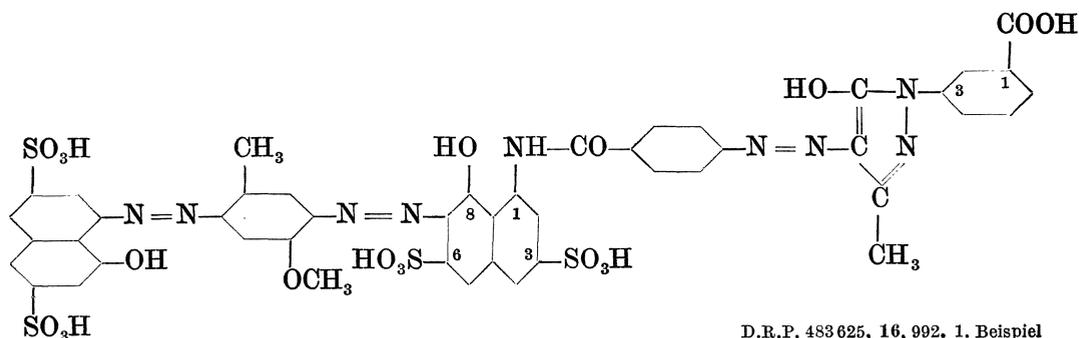
entstehen. Z. B.

¹⁾ Die *I. G. Farbenindustrie A. G.* hat die besonders lichtechten Direkt-Farbstoffe unter dem Namen „Siriusfarben“ zusammengefaßt und die älteren Namen, wie „Benzolicht“ und ähnl., unterdrückt. Z. B. Sirius- oder Siriuslichtfarben.

Anilindisulfosäure-Clevesäure- α -Naphthylamin-J-Säure-NH-CO-NH-
o-Anisidin-m-Aminobenzoessäure.

Beispiel 1. D.R.P. 419585, 15, 525.

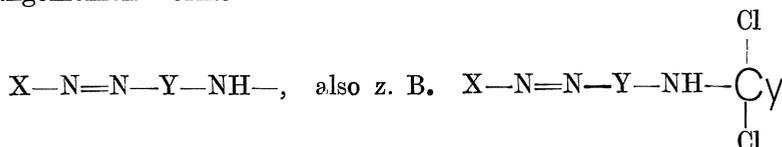
Ob derartige Kombinationen, die wohl kaum einheitlich sind, in den Handel gekommen sind, weiß ich nicht. Analog sind die sehr komplizierten Azofarbstoffe, die z. B. in dem D.R.P. 483652, 16, 992 beschrieben werden. Hier ist an Stelle der $-\text{CO}-$ Gruppe, welche die beiden Farbstoffe trennt, die $-\text{NH}-\text{CO}-\text{C}_6\text{H}_4-$ Gruppe zwischen die Komponenten Gelb-Blau geschoben. In dem zweiten Beispiel wird diese bzw. eine ähnliche Gruppe zweimal verwendet.



D.R.P. 483625, 16, 992. 1. Beispiel

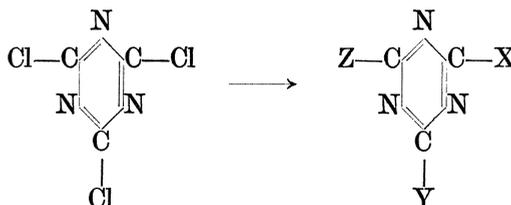
Die interessanteste Erfindung auf dem Gebiete der Azofarbstoffe ist vielleicht die Anwendung des Cyanurchlorides zum Aufbau wertvoller, neuer, lichtechter Mono- und Polyazofarbstoffe, welches von der *Gesellschaft für Chemische Industrie* in Basel auch zum Aufbau interessanter Küpenfarbstoffe vorgeschlagen wurde (siehe unter Anthrachinonfarbstoffen Hauptwerk S. 575).

Die drei Chloratome des Cyanurchlorides können stufenweise durch die Gruppe $-\text{NH}-\text{X}$ ersetzt werden, wobei X eine beliebige Struktur haben kann. Ersetzt man ein Chloratom durch einen Monoazofarbstoffrest von der allgemeinen Formel



dann erhält man einen Farbstoff, welcher ähnlich färbt, wie wenn man die Aminogruppe durch Azyl (Benzoyl, Acetyl usw.) substituiert. Verwendet man andere Azofarbstoffe, dann entstehen Kombinationen, welche je nach der Zahl der in das Molekül des Cyanurchlorides eintretenden Azofarbstoffmoleküle ein, zwei oder drei Farbstoffgruppen enthalten können. Es ist auch möglich, an Stelle nur eines Azofarbstoffes zwei oder drei verschiedene Farbstoffmoleküle einzuführen, oder endlich an Stelle eines Farbstoffes das Chloratom intakt zu lassen, oder dasselbe durch ein Arylamin oder Amin zu ersetzen.

Das untenstehende Schema gibt die nötige Erklärung.

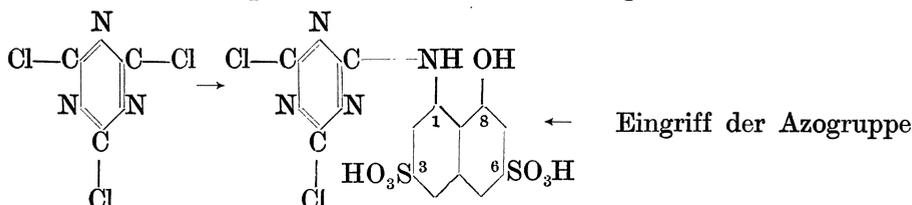


X, Y, Z = Cl, Azofarbstoffrest, Arylaminogruppe

D.R.P. 436 179, 15, 531, ferner Schweizer Patente 109 481, 111 702-113, 111 274-275, 110 623-693, 110 405-07. Ferner die analogen I.G.-Patente. Schweizer Patente 140 415, 143 566-582, Nov. 1930.

Die Zahl der auf diese Weise erhältlichen Farbstoffe ist natürlich ungemein groß und es sind verschiedene Vertreter davon im Handel anzutreffen. Ich nenne das Chlorantinlichtblau 8 GL, das Chlorantinlichtrot 5 GL, das Direktbrillantrosa B, das Diazoechtgelb 3 GLL, 3 RL, Diazoechtgrün BL, sowie einige Chromdruckrot und Diazotierbraun. Der wichtigste Vertreter der Gruppe ist das schöne reingrüne Chlorantinlichtgrün BL, welches dadurch entsteht, daß in das Cyanurmolekül ein gelber und ein blauer Azofarbstoff eingeführt wird, während das dritte Chloratom entweder im Molekül verbleibt oder durch die Anilidogruppe ersetzt wird. Dieses Direktgrün ist der echtste Vertreter der grünen Direktfarbstoffe.

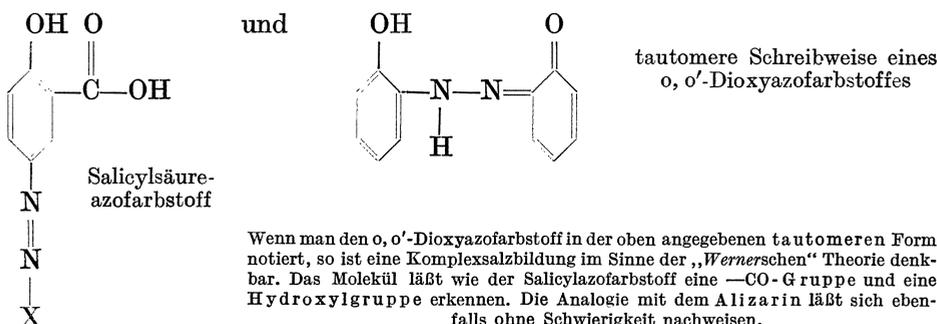
Die oben beschriebenen Azofarbstoffe können aber auch z. T. derart hergestellt werden, daß man zuerst das Cyanurchlorid mit einer Amidonaphtholmono- oder -disulfosäure kondensiert, worauf man auf dieses primäre Kondensationsprodukt eine Diazoverbindung einwirken läßt:



In dem erwähnten D.R.P. 436 179, 15, 531 sind allein 35 Beispiele aufgeführt.

Komplexe Chrom- und Kupferlacke von Azofarbstoffen.

Die Anwendung der Beizenfarbstoffe vom Typus:



in der Form komplexer Lacke, die schon im Hauptwerke ausführlich erwähnt wurden, hat sich in der Färberei weitgehend durchgesetzt. Die Befürchtungen, daß das etwas stärker säurehaltige Färbebad der Wolle und der Apparatur schade, hat sich nicht bewahrheitet. Ferner hat man durch genaue Untersuchungen festgestellt, daß jene Farbstoffe, welche als nachchromierte Produkte die besten sind, sich nicht immer auch als Neolan- oder Palatinechtfarbstoffe¹⁾ eignen. Es sind daher viele neue Kombinationen aufgefunden worden, die weitgehend durch Patente geschützt sind. Ferner wurde gefunden, daß man zu einem brauchbaren Farbstoff gelangt, wenn man auf ein Molekül Azofarbstoff nicht ganz ein Molekül Chromoxyd oder Kupferoxyd verwendet. Auch Mischlacke (Cr-Cu) sind vorgeschlagen worden. Die Herstellungsweise variiert ganz nach dem vorliegenden Azofarbstoff, und es ist unmöglich, von vornherein auszusagen, ob man alkalisch, sauer, neutral usw. arbeiten muß, um zu einem technisch brauchbaren Farbstoff zu gelangen. Kleine Nuancenunterschiede entscheiden hier oft. Es ist sogar nicht einmal nötig, den fertigen Azofarbstoff nachträglich in den Chromkomplex überzuführen, sondern es ist unter Umständen möglich, von chromhaltigen Ausgangsmaterialien auszugehen. Diese verhalten sich gegebenenfalls interessant. Ich verweise auf das D.R.P. 590321 der *I. G. Farbenindustrie A. G.*²⁾, in welchem gezeigt wird, daß der Chromlack der Aminosalicylsäure sich glatt diazotieren und kuppeln läßt, und zwar kuppelt diese „Chromdiazoniumverbindung“ bedeutend energischer als die Aminosalicylsäure, so daß sie sich beispielsweise mit G-Säure (2-Naphthol-6,8-disulfosäure) oder Salicylsäure kuppeln läßt. In letzterem Falle erhält man das Eriochromflavin A (*Geigy*). (Siehe S. 174 des Hauptwerkes.)

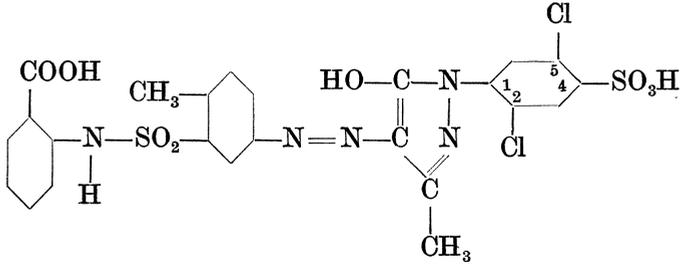
Die Zahl der patentierten Farbstoffe dieses Gebietes ist so groß und die Zahl der Patente fast unübersehbar, daß ich auf die Originalliteratur verweisen muß, die z. B. in der *Friedlaenderschen* Sammlung vollständig aufgezählt ist. Neben den komplexen Chromlacken sind auch zahlreiche chromierbare Azofarbstoffe bekannt geworden, aber sie bieten kaum besonderes Interesse. Es kann vielleicht erwähnt werden, daß auch solche Azofarbstoffe chromierbar sind, welche nicht die oben angegebene Konstitution haben. Es sind solche, die sozusagen eine „externe“ chromierbare Gruppe enthalten³⁾. Ein derartiger chromierbarer Monoazofarbstoff, dessen Nuance beim Nachchromieren wenig oder nicht umschlägt, ist in der Patentanmeldung C. 45201 der *Chemischen Fabrik vorm. Sandoz* (*Frdl.* 19, 1660) beschrieben⁴⁾, wo gezeigt wird, daß die Konfiguration:

¹⁾ Neolanfarbstoffe nennt die *Gesellschaft für Chemische Industrie (Ciba)* diese Produkte, Palatinechtfarbstoffe die *I. G. Farbenindustrie A. G.* Die Neolan- und Palatinechtfarbstoffe sind gut, aber nicht absolut walkecht. Keiner ist befriedigend kochecht (pottingecht).

²⁾ Die dort geschilderte Methode ist technisch recht kompliziert, weil man die Chromverbindung der Aminosalicylsäure durch Kochen von Aminosalicylsäure mit Pyridin und Chromchlorid erhalten soll und ferner die Diazotierung in Eisessig und Salzsäure vornehmen muß. Beispiel 1 (*Frdl.* 20, noch nicht erschienen.)

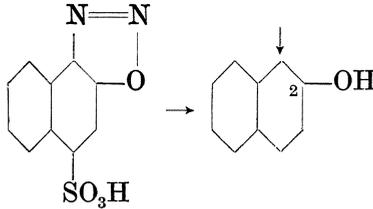
³⁾ Dieser Ausdruck ist analog dem Ausdruck „externe diazotierbare Gruppe“, wie diese z. B. in den Rosanthenfarbstoffen der *Ciba* enthalten ist. Seite 149 Hauptwerk.

⁴⁾ N. B. Die Angabe im Register des Bandes 19 ist unrichtig!

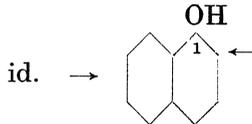


lebhaft grünelbe Töne liefert, die beim Nachchromieren wenig nach Rot umschlagen. Auch das schöne Diamantrot 3 B der *I. G. Farbenindustrie A. G.* ist ein ähnlicher Monoazofarbstoff, welcher aus γ -Säure (sauer gekuppelt) mit einer Diazokomponente entsteht, die eine „externe“ Oxycarboxylgruppe enthält. Nachfolgend seien einige wenige Neolanfarbstoffe aufgeführt.

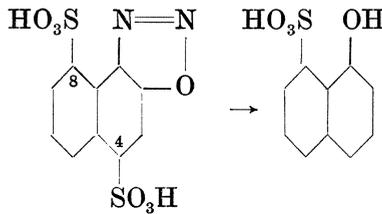
Neolanblau B



Neolanblau G

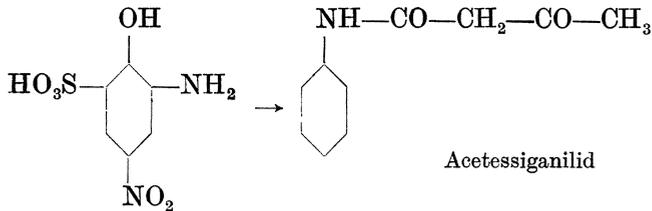


Neolanblau 2 G



Hier wurde zuerst das Sulfamid an Stelle der freien Sulfosäure vorgeschlagen. Bei der Kupplung wird aber die $-\text{SO}_2-\text{NH}_2$ -Gruppe verseift

Noelangelb GR

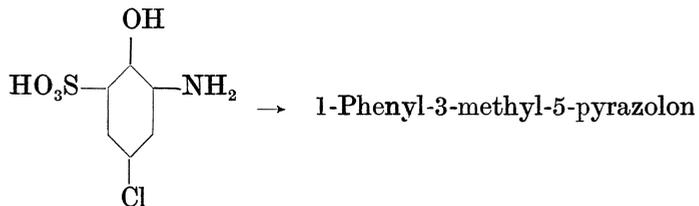


Acetessiganilid

Neolanrot B

= Eriochromrot B (*Geigy*)

Neolanrot R



Azofarbstoffe, welche zum Färben von Kunstseide dienen.

Die Verbreitung der verschiedenen Kunstseiden mit ihren mannigfaltigen färberischen Eigenschaften hat es mit sich gebracht, daß die Farbenfabriken vor die Aufgabe gestellt wurden, neue Farbstoffe zu finden, welche die Wünsche der Praxis erfüllen. Die Einteilung der Farbstoffe nach ihren rein färberischen Eigenschaften widerspricht der Darstellung nach einem wissenschaftlichen System. Es ist jedoch aus praktischen Gründen vielleicht erlaubt, hier eine Ausnahme zu machen, weil viele Kunstseidenfarbstoffe in die Gruppe der Monoazofarbstoffe gehören.

Man unterscheidet zwischen Farbstoffen, welche regenerierte Cellulose (Viscose, Kupratseide, Chardonnetseide) befriedigend färben und andererseits Acetatseidenfarbstoffen. Da sich die Acetatseide mit den meisten früher verwendeten Farbstoffen überhaupt nicht anfärbte, bilden die neuen Acetatseidenfarbstoffe eine Klasse für sich.

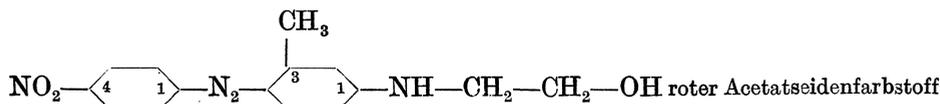
Die Farbstoffe zum Färben regenerierter Cellulose müssen ganz bestimmte Eigenschaften haben, damit sie die oft ungleichmäßige (streifige) Kunstseide egal färben. Farbstoffe, welche sehr gut auf Baumwolle ziehen, eignen sich meist weniger für Kunstseide, weil sie unegal färben. Dagegen sind Farbstoffe von verhältnismäßig kleinem Molekulargewicht oft vorteilhaft. Man hat aus den alten bekannten Direktfarbstoffen jene ausgewählt, welche gut egalisieren. Ich nenne als wichtiges Blau das bereits im Hauptwerke erwähnte Chicagoblau 6 B, ferner das Benzolichtviolett B (Siriusviolett B) ein Disazofarbstoff mit Phenyl-J-säure als Endkomponente. Verhältnismäßig gut lichtechte Farbstoffe entstehen aus o-Oxyazofarbstoffen, die mit J-Säure oder Phenyl-J-säure hergestellt werden. Es hat sich als vorteilhaft erwiesen, aus diesen komplexbildenden Farbstoffen den Kupferlack herzustellen, weil dieser besser egalisiert und eine lebhaftere Nuance besitzt. Die Riganfarbstoffe (Riganblau *Ciba*) sind z. T. Farbstoffe dieses Typus. Man kuppelt beispielsweise Nitroaminophenole oder deren Sulfo Säuren mit J-Säure bzw. J-Säure-Derivaten und führt den Azofarbstoff in den Kupferlack über. Es sei noch erwähnt, daß Kupferlacke derartiger Farbstoffe nicht nur zum Färben von Kunstseide verwendet werden. Kupferlacke anderer Kombinationen eignen sich in manchen Fällen zur Erzeugung lichtechter Baumwollfärbungen. Die Kupferlacke vom Typus des Riganblau sind nicht besonders lichtecht.

Acetatseidenfarbstoffe. Die Farbstoffe, welche Acetatseide anfärben, gehören in die verschiedensten Klassen und nur ein Teil sind Azofarbstoffe. Prinzipiell kann man sagen, daß jeder Farbstoff, welcher in Aceton löslich ist, Acetatseide färben wird. Es werden heute fast ausschließlich in Wasser praktisch unlösliche Farbstoffe verwendet, die man durch feine Verteilung mit emulgierenden Substanzen in eine Form bringt, welche die Färbung ermöglicht. Jene Farbstoffe, welche Sulfo- oder Carboxylgruppen enthalten, treten gegenüber den ersterwähnten vollkommen zurück.

Der Vorschlag von *A. Green*, Aminoazofarbstoffe durch Überführung in die ω -Sulfomethanverbindung löslich zu machen (Jonamine, siehe Hauptwerk S. 112), hat sich wohl als gangbar, aber nicht einmal nötig erwiesen. Fast jede Aminoazoverbindung der Benzol- oder Naphthalinreihe färbt Acetatseide, wenn man dafür sorgt, daß sie so fein verteilt ist, daß die Färbung aus wässriger Suspension erfolgen kann. Über die Art der Färbemethode geben die vielen Broschüren der Farbenfabriken Auskunft. Die Handelsnamen dieser Farbstoffe können hier nicht vollzählig gebracht werden. Die *I. G. Farbenindustrie A. G.* nennt ihre Produkte Celliton-, Cellitonecht-, Cellitazol-, (Entwicklerfarbstoffe), Cellit-, Cellitecht-Farbstoffe usw. (H_2O -lösliche Farbstoffe, unbedeutend), je nach der besonderen Echtheit oder der Verwendungsart.

Bemerkung zu den Acetatseidenfarbstoffen.

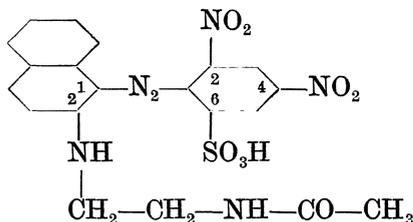
Eine der wichtigsten Erfindungen auf dem Gebiete der Acetatseidenfarbstoffe ist die Darstellung von Derivaten des Glykolchlorhydrins, welches in das Farbstoffmolekül eingeführt wird. Die meisten Azofarbstoffe, aber auch andere Typen, erhalten dadurch die Eigenschaft, Acetatseide leicht und waschecht anzufärben. Als Beispiel sei genannt die Kombination:



Oxyäthyl-m-toluidin gekuppelt mit p-Nitranilin
D.R.P. 447 420, Beispiel 3, 15, 474 (*I. G. K. H. Mayer* und *C. Schuster*)

An Stelle des Oxyäthylrestes kann man auch den Epichlorhydrinrest einführen (*Dreyfuss-Celanese Ltd.*).

Aber nicht nur Kombinationen vom obigen Typus eignen sich als Acetatseidenfarbstoffe, sondern auch jene, bei denen z. B. die Amino-komponente folgendermaßen substituiert ist.



Beispiel 2 des D.R.P. 437 071, 15, 488, rot-
violetter Acetatseidenfarbstoff (*W. Duisberg*
und Mitarbeiter)

2,4-Dinitranilin-6-sulfosäure gekuppelt mit Acetyl- ω -aminoäthyl- β -naphthylamin des D.R.P. 437 071. Beispiel 2.

Bemerkenswert ist, daß derartige Azofarbstoffe, trotz des Vorhandenseins einer Sulfogruppe, Acetatseide leicht und sehr echt anfärben, eine Eigenschaft, welche sie in die gleiche Reihe mit dem auf S. 50 erwähnten Beispiel (γ -Säure sauer gekuppelt mit 2,4-Dinitro-6-bromanilin) stellt.

Die Handelsnamen einiger anderer Firmen sind: Setacyldirektfarbstoffe (*Geigy*), Cibacetfarbstoffe (*Ciba*), Acetonin- und Acetochinonfarbstoffe (*Etablissements Kuhlmann*) u. a. m.

Einige Azofarbstoffe, welche Acetatseide befriedigend färben.

Anilin → Chlor-phenylmethylpyrazolon (D.R.P. 472 355, 16, 1034)	gelb
p-Phenylendiamin → p-Kresol (D.R.P. 469 514, 16, 1630)	gelb
o-Chlor-p-nitranilin → Anilin (S.P. 156 449)	orange
p-Nitranilin → Oxyäthylanilin (D.R.P. 447 420, 15, 473)	rot
p-Nitranilin → Dioxyäthylaniline (D.R.P. 479 343, 16, 1633)	gelb-blaurot

Hier wäre noch zu bemerken, daß violette und blaue Acetatseidenfarbstoffe der Anthrachinonreihe angehören, ferner daß schwarze Marken, außer den Entwicklungsfarbstoffen, Gemische sind. Eine Ausnahme bildet das neue Cellitonätzblau R, das sicher der Azoreihe angehört. Es ist sehr wahrscheinlich die Kombination 2,4-Dinitro-6-bromanilin, sauer gekuppelt mit γ -Säure (2,8-Amidonaphthol-6-sulfosäure). Auch die Kombination 2,4-Dinitro-6-bromanilin gekuppelt mit α -Naphthylamin ist ein rein blauer ätzbarer Acetatseidenfarbstoff. Siehe Pat.-Anm. *I. G. Farbenindustrie A. G.* I. 44841 (*Frdl.* 21, noch nicht erschienen) vom 8. Juli 1932.

Viertes Kapitel.

Einiges über Pigment- und Lackfarbstoffe.

Louis Blangey.

Pigmentfarbstoffe sind an und für sich unlöslich in Wasser; Lackfarbstoffe sind an sich wasserlösliche Farbstoffe, die durch ein geeignetes Fällungsmittel (Verlackungsmittel) in wasserunlösliche, farbige Verbindungen (Farblacke) übergeführt werden können. Beide dienen zur Herstellung von Pigmentfarben.

Als Pigmentfarben oder Körperfarben bezeichnet man allgemein wasserunlösliche, weiße, schwarze oder bunte, feste Substanzen, die in feiner Verteilung entweder als solche den zu färbenden Materialien, wie z. B. Siegellack, Linoleum, Kautschukmischungen, Celluloidwaren, Bakelit und andern Kunstmassen einverleibt oder, in einem flüssigen Medium suspendiert, durch Aufstreichen, Aufspritzen, Tauchen oder Drucken auf beliebige Unterlagen aufgebracht werden. Dieses flüssige Medium, meist Bindemittel genannt, kann sein:

1. eine wässrige Lösung oder Suspension eines den Zusammenhang der Farbteilchen unter sich und mit der Unterlage bewirkenden, anorganischen (Kalkmilch, Wasserglas usw.) oder organischen (Leim, Tragant, Stärke, Dextrin, Casein usw.) Stoffes: Wasserfarben (Kalkfarben, Leimfarben, Caseinfarben usw.), Buntpapier- und Tapetenteigfarben.

2. ein Firnis, d. h. ein gekochtes trocknendes Öl (Leinöl, chinesisches Holzöl usw.), je nach dem Verwendungszweck mit oder ohne Zusatz einer das Trocknen beschleunigenden Metallverbindung (Sikkativ): Ölfarben, Buch- und Steindruckfarben.

3. ein Lack, d. h. eine Lösung einer festen oder an der Luft fest werdenden, meist harzigen Substanz, des sogenannten Lackkörpers in einem organischen Lösungsmittel. Als Beispiele seien genannt Spritlacke (Lösungen von natürlichen oder künstlichen Harzen in Alkohol), Öllacke, fette Lacke (Lösungen von Firnis oder Firnis und Harzen in Terpentinöl oder Terpentinersatzmitteln, Benzin usw.), Celluloselacke (Lösungen von Celluloseestern, insbesondere Nitro- oder Acetylcellulose, in geeigneten Lösungsmittelgemischen), Kombinationslacke, die gleichzeitig trocknende Öle und Cellulosederivate enthalten, usw.

NB. Von den mit einer Körperfarbe angeriebenen Lacken, die beim Verdunsten des Lösungsmittels eine in der Regel undurchsichtige, deckende Schicht hinterlassen, sind zu unterscheiden die durch einen im betreffenden Lösungsmittel löslichen Farbstoff gefärbten, durchsichtig auftrocknenden Lacke.

Als Pigmentfarben benützte man von alters her vorwiegend anorganische Verbindungen, sowohl natürlich vorkommende, sogenannte Erdfarben (z. B. Ocker, Sienaerde, Grünerde usw.) als auch künstlich erzeugte Mineralfarben (z. B. Mennige, Chromgelb, Berlinerblau, Ultramarin, Chromoxydgrün u. v. a.), daneben auch einige durch Fällung pflanzlicher oder tierischer Farbstoffe mit geeigneten Metallsalzen erzeugte Farblacke (z. B. Krapplack, Schüttgelb, Blauholzlacke, Carmin usw.). In neuerer Zeit haben auch die Teerfarbstoffe für die Pigmentfarbenfabrikation eine zunehmende Bedeutung erlangt, insbesondere seitdem sich die Teerfarbenindustrie nicht mehr damit begnügt, unter den für die Textilfärberei hergestellten Farbstoffen diejenigen auszuwählen, die sich mehr oder weniger auch zur Erzeugung von Pigmentfarben eignen, sondern zielbewußt darauf ausgeht, neue Farbstoffe zu finden, die — ohne Rücksicht auf ihre Verwendbarkeit für Textilzwecke — in möglichst hohem Maße diejenigen Eigenschaften besitzen, die für ihre Benützung in der Pigmentfarbenfabrikation wertvoll sind (Erfindung des Litholrot R durch *P. Julius* in der B.A.S.F. 1899)¹⁾. Es liegt in der Tat auf der Hand, daß die Färberei der Textilfasern und ähnlicher Materialien einerseits, die Herstellung von Pigmentfarben andererseits an die verwendeten Farbstoffe ganz verschiedene Anforderungen stellen, die nur selten von einem und demselben Produkt erfüllt werden können. Die in der Textilfärberei ausschlaggebenden Eigenschaften der Affinität zur Faser, des Egalisiervermögens, der Wasch- und Walkechtheit kommen bei Pigmentfarben naturgemäß nicht in Betracht; dafür werden an letztere eine Reihe ganz anderer Ansprüche gestellt.

Bevor darauf näher eingegangen wird, soll noch erwähnt werden, daß die im Vergleich zu den Erd- und Mineralfarben sehr viel größere Farb-

¹⁾ D.R.P. 112833 (B) 6, 1032.

stärke der Teerfarbstoffe es unmöglich macht, die letzteren für sich allein als Körperfarben zu verwenden. Vielmehr müssen sie stets mit oft sehr bedeutenden Mengen von Verdünnungsmitteln vermischt sein, die vielfach die Nuance des Farbstoffs erst richtig zur Geltung kommen lassen und die dem zu erzeugenden Anstrich oder Druck die nötige Fülle verleihen. Diese Verdünnungs- und Füllmittel bezeichnet man als *Substrate*. Als solche eignen sich diejenigen Stoffe, die selbst die an Pigmentfarben zu stellenden Anforderungen erfüllen, also vor allem die anorganischen Körperfarben, vorzugsweise natürlich die ungefärbten, wie Bleiweiß, Zinkweiß, Lithopon, Kreide, Bariumsulfat (in Form von natürlichem Schwefelspat oder von künstlich gefällttem Blanc fixe), Calciumsulfat (Leichtspat oder Lenzin), Kaolin, Weißerde usw., unter Umständen aber auch farbige, wie Ocker, Mennige, Grünerde usw. Daneben spielen einige Verbindungen, die für sich allein als Pigmentfarben kaum in Betracht kommen, als Substrate eine bedeutende Rolle, so das Aluminiumphosphat (Alizarinsubstrat) und vor allem das gefällte Tonerdehydrat, letzteres namentlich für graphische Farben wegen seiner Weichheit und der Möglichkeit, es je nach den Fällungsbedingungen in mehr undurchsichtiger, deckender oder mehr durchscheinender, lasierender Form zu erhalten. Organische Substrate, wie Stärke, haben nur untergeordnete Bedeutung. Die Eigenschaften der Pigmentfarben hängen in hohem Maße vom benutzten Substrat ab, so daß die richtige Wahl des für den jeweiligen Verwendungszweck geeignetsten Substrats ebenso wichtig ist wie die Wahl des Farbstoffs.

Die hauptsächlichsten **Eigenschaften**, die von Pigmentfarben bzw. von den zu ihrer Herstellung dienenden Teerfarbstoffen verlangt werden, sind folgende:

1. **Wasserechtheit, Fällbarkeit.** Pigmentfarben dürfen bei Berührung mit Wasser nicht auslaufen, sie dürfen keine wasserlöslichen Bestandteile enthalten. Die zu ihrer Herstellung verwendeten Teerfarbstoffe müssen daher entweder an und für sich in Wasser unlöslich sein (Pigmentfarbstoffe) oder durch geeignete Fällungsmittel in unlösliche oder wenigstens möglichst schwerlösliche Farblacke übergeführt werden können (Lackfarbstoffe). Die möglichst vollständige Fällbarkeit der Lackfarbstoffe ist schon deshalb von praktischer Bedeutung, weil sonst bei der Verlackung stark gefärbte Abwässer entstehen würden, deren Beseitigung unter Umständen Schwierigkeiten bereitet. Im übrigen sind die Anforderungen an die Wasserechtheit der Körperfarben je nach ihrem Verwendungszweck verschieden; sie sind am strengsten bei denjenigen, die für den lithographischen Druck oder ähnliche Druckverfahren bestimmt sind, bei denen die Druckplatte während des Drucks andauernd befeuchtet werden muß, so daß nicht absolut wasserunlösliche Farben das Weiß anschmutzen würden.

2. **Kalkechtheit, Alkaliechtheit.** Kalkecht nennt man Farben,

die von Kalkmilch weder gelöst, noch im Farbton verändert werden. Diese Eigenschaft wird nicht nur von den eigentlichen Kalkfarben verlangt, sondern auch von allen Pigmentfarben, die bei ihrer Verarbeitung oder ihrer Verwendung (z. B. beim Aufbringen auf kalkhaltige Wände) mit feuchtem Ätzkalk in Berührung kommen können. Dazu gehören u. a. die Leimfarben für Wandmalerei und die Tapetenteigfarben. Von letzteren wird gute Alkaliechtheit besonders dann gefordert, wenn bei ihrem Aufdruck sogenannter alkalischer Pflanzenleim (alkalisch aufgeschlossene Stärke) als Bindemittel dienen soll.

3. Spritechtheit, Lackierfähigkeit. Soll ein Anstrich oder ein Druck nachträglich mit Spritlack überzogen, lackiert werden, so dürfen die verwendeten Farben in Spiritus nicht löslich sein, da sie sonst den Lacküberzug und damit die Stellen, die andersfarbig oder weiß bleiben sollen, anfärben würden.

4. Ölechtheit. Soll ein Ölanstrich oder -druck mit einer andern, insbesondere mit weißer Farbe überstrichen oder überdruckt werden, so darf der Farbstoff der unteren Farbschicht in Öl nicht löslich sein, weil er sonst in die Übermalung ausbluten würde. Bei stark öllöslichen Farbstoffen besteht zudem die Gefahr des Durchschlagens.

Es gibt jedoch Spezialfälle, in denen umgekehrt eine möglichst gute Löslichkeit in Öl erwünscht ist. So bestehen die Doppeltonfarben, wie sie in der Reproduktionstechnik benützt werden, aus einer schwarzen Druckfarbe (in der Regel einer Suspension von Ruß in Firnis), der ein öllöslicher, bunter Farbstoff zugesetzt ist. Es entsteht dann um den schwarzen Druck ein äußerst schmaler, kaum als solcher erkennbarer, farbiger Rand, der das Schwarz nach der gewünschten Nuance hin abtönt.

5. Streich- und Druckfähigkeit. Darunter versteht man die Eignung einer Farbe zur Herstellung völlig gleichmäßiger Aufstriche oder Drucke, in denen keinerlei stärker gefärbte Striche oder Punkte erkennbar sind.

6. Deckkraft und Lasierfähigkeit. Im allgemeinen soll ein Farb-anstrich oder ein Druck die Unterlage möglichst decken, d. h. ihre Eigenfarbe und Oberflächenbeschaffenheit unsichtbar machen; es werden dann Farben von möglichst großer Deckkraft verlangt. Ein Maß für letztere ist die Mindestmenge an Farbe, die zum völligen Decken einer gegebenen Fläche nötig ist. In besonderen Fällen aber, namentlich dann, wenn durch Überstreichen oder Überdrucken mit einer anderen Farbe Mischöne erzeugt werden sollen, also vor allem im Mehrfarbendruck, ist es umgekehrt notwendig, daß die zum Überdrucken benützte Farbe die darunter liegende Farbschicht möglichst gut durchscheinen lasse. Farben, die dieser Bedingung genügen, nennt man Lasurfarben. Die Deckkraft bzw. Lasierfähigkeit einer Farbe hängt in erster Linie vom Substrat ab. Für Lasurfarben kommt als solches vor allem Tonerdehydrat in Frage, dessen Transparenz durch die Bedingungen, die bei seiner Ausfällung eingehalten werden, in hohem Grade beeinflußt werden kann. Einen gewissen Einfluß

auf die Deckkraft hat aber auch die Natur und der Verteilungsgrad des Pigmentfarbstoffs oder des Farblacks, und zwar wird durch feinere Verteilung die Deckkraft erhöht, durch gröbere die Lasierfähigkeit begünstigt.

Von der Deckkraft wohl zu unterscheiden ist die Farbstärke oder Ausgiebigkeit der Pigment- und Lackfarbstoffe; ein Maß dafür ist die Menge Farbstoff, die auf eine gegebene Menge Substrat angewandt werden muß, um eine bestimmte Farbintensität zu erreichen. Auch die Ausgiebigkeit hängt in hohem Maße vom Verteilungsgrad des Pigmentfarbstoffs oder des Farblacks ab; sie steigt mit zunehmender Feinheit der Verteilung.

7. Sublimierbarkeit und Hitzebeständigkeit. Pigmentfarben sollen nicht bei gewöhnlicher Temperatur mit der Zeit von ihrer Unterlage wegsublimieren. Es ist dies besonders wichtig bei graphischen Drucken, die z. B. als Illustrationen von Büchern dienen sollen, wo ein Sublimieren das Durchschlagen durch die benachbarten Buchseiten zur Folge hätte. Bei speziellen Verwendungsarten, namentlich im Blechdruck, wird darüber hinaus verlangt, daß die Farbe auch bei erhöhter Temperatur weder wegsublimiere, noch zerstört oder sonstwie verändert werde.

8. Lichtechtheit. Dies ist die einzige Eigenschaft, die sowohl bei Textilfarbstoffen als auch bei Pigmentfarben eine wichtige Rolle spielt. Es ist dabei zu bemerken, daß ein und derselbe Farbstoff sich nicht immer bei beiden Verwendungsarten bezüglich Lichtechtheit gleich verhält. Viele saure Farbstoffe, die auf Wolle gefärbt eine gute Lichtechtheit zeigen, sind, in Form ihrer Kalk- oder Barytlacke als Tapetenteigfarben verwendet, nur recht wenig lichtbeständig; aber auch das Umgekehrte kommt vor (z. B. bei Naphtholgelb S). Es ist ferner zu beachten, daß die Lichtechtheit auch vom Substrat, vom Bindemittel und bei Lackfarbstoffen insbesondere vom Verlackungsmittel oft in hohem Grade beeinflußt wird. Zum ersten Punkt sei z. B. erwähnt, daß einzelne Farblacke eine hervorragende Lichtechtheit nur dann zeigen, wenn sie auf sogenanntes Alizarinsubstrat (Aluminiumphosphat) niedergeschlagen werden. Der Einfluß des Bindemittels macht sich meist in dem Sinne geltend, daß der gleiche Farbstoff im Ölstrich bedeutend lichtechter ist als im Leimaufstrich, z. B. als Tapetenfarbe. Umgekehrt kommt es aber auch vor, daß im Tapetenstrich sehr lichtechte Farbstoffe als Ölfarben im Lichte rasch verschießen, so z. B. Siriusgelb der BASF (Naphthanthrachinon). Es scheint, daß in solchen Fällen unter der Mitwirkung des Lichts eine Reduktion des Farbstoffs durch das Öl stattfindet. Der Einfluß des Verlackungsmittels ist besonders bei den basischen Farbstoffen in die Augen springend. Während sie mit Tannin gefällt eine ebenso bescheidene Lichtechtheit aufweisen wie bei ihrer Verwendung zum Färben tannierter Baumwolle, zeigen sie mit komplexen Phosphorwolframsäuren niedergeschlagen (Fanalfarben BASF) eine ganz bedeutend bessere Lichtechtheit, und auf Grünerde fixiert (die dabei gleichzeitig als Fällungsmittel und als Substrat dient) sind sie zum Teil den lichtechtesten Produkten

ebenbürtig. Auch bei andern Farbstoffgruppen kommen, wenn auch mehr ausnahmsweise, auffallende Unterschiede vor; so kann von einem und demselben sauren Azofarbstoff der Calciumlack sehr gut, der Bariumlack nur mäßig lichtecht sein. Die Prüfung eines neuen Lackfarbstoffs auf seine technische Verwendbarkeit hat sich daher stets auf verschiedene Fällungsmittel, verschiedene Substrate und verschiedene Bindemittel zu erstrecken, wenn sie ein einigermaßen zuverlässiges Resultat liefern soll.

Natürlich werden für jeden einzelnen Verwendungszweck eines Pigment- oder Lackfarbstoffs nicht alle vorstehend erwähnten Echtheitseigenschaften gleichzeitig gefordert. Gleichwohl ist es von großem praktischem Vorteil, wenn ein Farbstoff diese Eigenschaften möglichst alle in sich vereinigt, weil der Pigmentfarbenfabrikant ihn dann für Produkte der verschiedensten Art benützen kann, selbst für solche, deren schließlicher Verwendungszweck ihm nicht bekannt ist, werden doch die Pigmentfarben zum Teil in trockner Form an andere Fabriken geliefert, die sie erst mit dem Bindemittel verreiben und in die endgültige Verbrauchsform bringen. Es ist denn auch das Bestreben der Teerfarbenindustrie, immer mehr solcher „Universalfarbstoffe“ auf den Markt zu bringen, die gleichzeitig wasser-, sprit-, öl-, kalk-, sublimierecht und lichtbeständig sind, und es gibt heute eine Reihe derartiger Produkte, die an Echtheit hinter den besten Mineralfarben nicht zurückstehen, so daß das auch auf diesem Gebiete von früher her noch bestehende Vorurteil gegen die „Anilinfarben“ nicht mehr gerechtfertigt ist.

Die für die Pigmentfarbenfabrikation verwendbaren Teerfarbstoffe zerfallen zunächst in die zwei eingangs schon definierten großen Gruppen:

I. Pigmentfarbstoffe, die an sich schon wasserunlöslich sind und zu ihrer Überführung in Pigmentfarben nur mit dem Substrat vermischt zu werden brauchen.

II. Lackfarbstoffe, die an sich wasserlöslich sind und erst in die unlöslichen Farblacke übergeführt werden müssen. Fällung und Mischung mit dem Substrat erfolgen meist in einer Operation, vielfach so, daß die Fällung in Gegenwart oder unter gleichzeitiger Miterzeugung des Substrats vorgenommen wird.

I. Pigmentfarbstoffe.

Pigmentfarbstoffe sind nach Definition in Wasser unlöslich; sie sollen sich auch in verdünnten Säuren und Alkalien nicht lösen, also keine ausgesprochen sauren oder basischen Gruppen enthalten. Damit sie nicht bei gewöhnlicher Temperatur sublimieren, darf ihr Molekulargewicht nicht allzu klein sein. Diesen Bedingungen entsprechen vor allem zwei Gruppen von Farbstoffen, a) Azofarbstoffe ohne Sulfo- und Carboxylgruppen, b) Küpenfarbstoffe, insbesondere solche der Anthrachinonreihe. Der ersten Gruppe schließen sich einige Nitrofarbstoffe an, der zweiten einige Verbindungen, die chemisch den Küpenfarbstoffen nahestehen, ohne selbst

solche zu sein. Eine beschränkte Anwendung als Pigment findet ferner das Anilinschwarz. Schwefelfarbstoffe scheinen bisher in der Pigmentfarbenindustrie keine Aufnahme gefunden zu haben.

a) Azofarbstoffe ohne Sulfo- oder Carboxylgruppen.

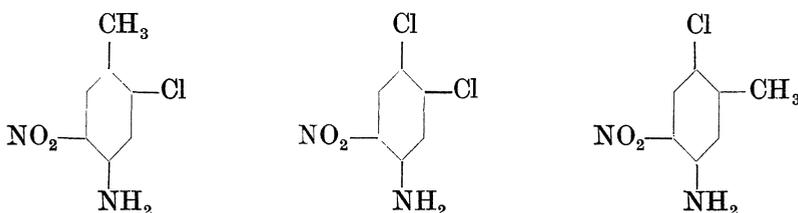
Diejenigen unlöslichen β -Naphtholkombinationen, die in der Baumwollfärberei als Eisfarben auf der Faser erzeugt werden, wie Pararot und Naphthylamingranat, sind früh schon auch in Substanz hergestellt und auf Pigmentfarben verarbeitet worden. Sie besitzen schöne Nuancen, große Deckkraft und Ausgiebigkeit und ziemlich gute Lichtechtheit; sie sind aber in organischen Lösungsmitteln verhältnismäßig leicht löslich und daher weder spritz- noch ölecht. Für Verwendungszwecke, bei denen diese Eigenschaften keine Rolle spielen, sind sie aber gut brauchbar, und es sind eine Reihe derartiger Farbstoffe auf den Markt gebracht worden, zum Teil auch solche, die nicht als Eisfarben benützt werden. Zu dieser Gruppe gehören z. B. die β -Naphtholkombinationen von:

m-Nitranilin	m-Nitranilinorange (M)
p-Nitranilin	Autolrot BGL (B), Pigmentrot B (M)
2-Chlor-4-aminotoluol	Autolorange (B) D.P.A. B 36 632 (B)
.	8, 711 (1904)
o-Anisidin	Pigmentpurpur (M)
4-Chlor-2-anisidin	Autolrot GL (B)
5-Nitro-2-anisidin	Tuskalinrot B (B)
6-Nitro-3-chloranilin	Tuskalinorange GN (B) D.R.P.
	202 908 (B) 9, 415 (1906)
4-Nitro-2-aminotoluol	Echtorange (By)
α -Naphthylamin	Autolrot RLP (B)

1905 wurde in der *AGFA* gefunden, daß die Öl- und Spritlöslichkeit des gewöhnlichen Pararots auf ein praktisch kaum mehr störendes Maß herabgesetzt wird, wenn man das p-Nitranilin durch sein in o-Stellung zur Aminogruppe monochloriertes Derivat ersetzt, wobei gleichzeitig die Nuance nach gelb verschoben wird¹⁾. Kurz darauf machten die *Elberfelder Farbwerke* die Beobachtung, daß der an sich schon bekannte, aber bis dahin unbeachtet gebliebene Farbstoff aus 3-Nitro-4-toluidin und β -Naphthol neben reinroter Nuance und vorzüglicher Lichtechtheit ebenfalls eine zwar nicht absolute, aber doch den praktischen Anforderungen genügende Öl- und Spritlöslichkeit aufweist. Da die Darstellung des Farbstoffs nicht mehr patentfähig war und in seiner bloßen Vermischung mit den üblichen Substraten vom deutschen Patentamt keine patentfähige Erfindung erblickt wurde, blieb das wertvolle Produkt in Deutschland ohne Patentschutz. Es wurde von einer Reihe von Farbstoffabriken unter verschiedenen Namen — Helioechtrot RL (By), Litholechtscharlach R (B), Pig-

¹⁾ D.R.P. 180301 (A) 8, 704 (1905), Permanentrot R (A).

mentechtrot HL (M), Sitaraechtrot (tM); versagte D.P.-Anm. F 20265 8, 725 (1905) — in den Handel gebracht und erlangte sehr bald große Bedeutung. Bei der weiteren Bearbeitung des neu erschlossenen Gebiets zeigte sich, daß die wertvollen Echtheitseigenschaften des Nitrotoluidin-farbstoffs — unter Verschiebung der Nuance gegen gelb — erhalten bleiben, wenn man die Methylgruppe durch ein Chloratom — Litholechtscharlach G (B), D.R.P. 200263, 8, 415 (1906) — oder durch eine zweite Nitrogruppe ersetzt — Permanentrot 2 G (A), Litholechtorange RN (B), Hansaorange R (M), D.R.P. 217266, 9, 418 (1907) — und daß sie sogar noch gesteigert werden, wenn man im Nitrotoluidin oder im Nitro-p-chloranilin noch einen Substituenten (Chlor oder Methylgruppe) in p-Stellung zur Nitrogruppe einführt: die Diazoverbindungen der Basen

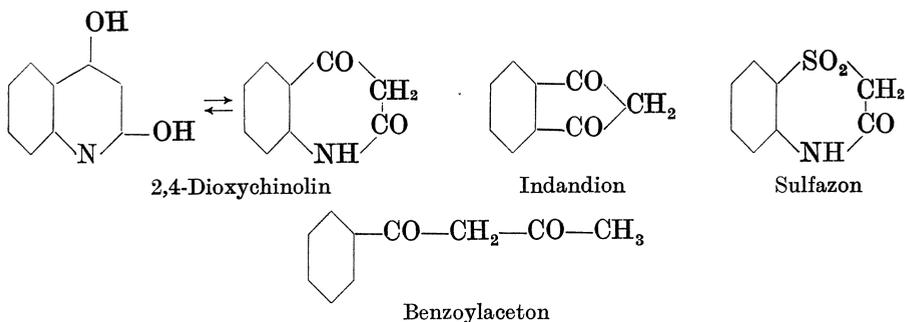


geben mit β -Naphthol vollkommen ölechte Pigmente von außergewöhnlicher Lichtechtheit (D.R.P. 223016 (B) 9, 1189 (1908), 226772 (B) 10, 931 (1908)).

Eine Verbesserung der Ölechtheit kann andererseits auch dadurch erzielt werden, daß man in die Naphtholkomponente einen die Löslichkeit herabsetzenden Substituenten einführt. So gibt das 2,3-Oxynaphthoesäureanilid (Naphthol-AS) schon mit 2,5-Dichloranilin und mit p-Nitranilin ölechte Pigmente, die auch sonst vorzügliche Echtheitseigenschaften besitzen — Grelarot (GrE) D.R.P. 256999, 11, 462 (1911), 258654, 11, 465 (1912). — Ähnlich verhalten sich die, eventuell noch im Benzoylrest oder am Stickstoff substituierten Benzoylaminoderivate des β -Naphthols, wie z. B. 1-Chlor-2-benzoylamino-7-naphthol (D.R.P. 283742 (B) 12, 377; 285230 (B) 12, 378; 288963 (B) 12, 379; 296991 (B) 13, 560; 297414 (B) 13, 561 (1914)).

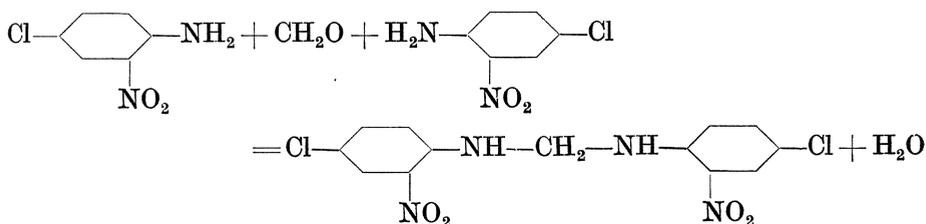
Während β -Naphthol und seine Derivate durchwegs orange bis rote Farbstoffe liefern, erhält man gelbe Pigmente von im übrigen ähnlichen Eigenschaften, wenn man als Komponente 1,3-Diketone oder ähnliche Verbindungen mit reaktionsfähiger Methylengruppe verwendet, die in offener Kette oder in einem Ring stehen kann. Dazu gehören: Phenylmethylpyrazolon (Hansagelb R (M) ist dessen Kombination mit diazotiertem 2,5-Dichloranilin), 2,4-Dioxychinolin (gibt mit diazotiertem o-Nitranilin das Litholechtgelb R (B) D.R.P. 165327, 8, 718 1904)), Indandion (D.R.P. 241723 (B) 10, 927 (1910); 248010, 10, 929 (1911)), Sulfazon (D.R.P. 273342 (M) 12, 381 (1912)), Benzoylacetone (D.P.A. B 74277 (B) 12, 383 (1913)) und vor allem Acetessiganilid (Hansa-

gelb 5 G, 3 G und G (M) sind dessen Kombinationen mit diazotiertem o-Nitranilin bzw. 4-Chlor-2-nitranilin bzw. 3-Nitro-4-toluidin, D.R.P. 257 488 (M) **11**, 452 (1909)) und dessen Kernsubstitutionsprodukte (Hansa-gelb 10 G = 4-Chlor-2-nitranilin → Acetessig-o-chloranilid, D.P.A. F 33 190 (By) **11**, 455 (1911)).



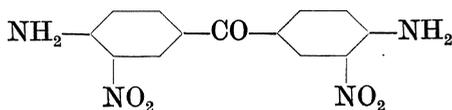
Wie aus vorstehendem hervorgeht, sind es mit wenigen Ausnahmen ausschließlich Derivate des o-Nitranilins, die sich in Form ihrer Diazoverbindungen zum Aufbau licht- und ölechter Pigmentazofarbstoffe eignen¹⁾.

Diese selben Derivate, insbesondere die halogenierten, lassen sich auch in anderer Weise in wertvolle Pigmente überführen, nämlich durch Kondensation mit Formaldehyd. Aus 4-Chlor-2-nitranilin entsteht so nach der Gleichung



das Litholechtgelb GG (B) (D.R.P. 220 630, **10**, 946 (1909)), das, in der Nuance dem Chromgelb sehr nahe kommend, gute Öleuchtigkeit und sehr gute Lichtechtheit besitzt; nur die Hitzebeständigkeit ist gering, da das Kondensationsprodukt bei höherer Temperatur wieder in seine Komponenten zerfällt.

Ebenfalls ein Derivat des o-Nitranilins ist das 3,3'-Dinitro-4,4'-diaminobenzophenon



das außergewöhnlich lichtecht, vollkommen öl- und spritecht und hitzebeständig ist (D.R.P. 291 516 (B) **12**, 309 (1913)).

¹⁾ Auffallenderweise gibt auch α -Aminoanthrachinon Azofarbstoffe von ganz ähnlichen Eigenschaften. D.R.P. 296 991 (B) **13**, 560; 297 414 (B) **13**, 561; 295 025 (B) **13**, 562; 297 185 (B) **13**, 562 (1914).

Die technische Herstellung der Pigmentazofarbstoffe erfordert ganz besondere Sorgfalt. Im Laboratorium hat man wohl die Möglichkeit, einen unreinen Pigmentfarbstoff zu trocknen, durch Umkristallisation aus einem organischen Lösungsmittel zu reinigen und dann durch Lösen in konz. Schwefelsäure und Eingießen dieser Lösung in Wasser wieder in feine Verteilung zu bringen. Für die fabrikmäßige Herstellung ist ein solches Verfahren aus wirtschaftlichen Gründen ausgeschlossen. Man muß unbedingt so arbeiten, daß der Farbstoff direkt chemisch rein und in der gewünschten physikalischen Form entsteht. Die erste Bedingung ist umso schwerer zu erfüllen, als gerade für die wertvollen Produkte vorwiegend Diazoverbindungen in Betracht kommen, die eine zur Diazogruppe o-ständige Nitrogruppe enthalten. Diese wird bekanntlich leicht gegen Hydroxyl ausgetauscht, namentlich in Gegenwart von Alkali; man ist daher in solchen Fällen gezwungen, die Kupplung bei möglichst tiefer Temperatur, möglichst rasch und in möglichst saurem Medium vorzunehmen, was wiederum den Übelstand zur Folge hat, daß man die Komponente nicht in Lösung, sondern nur in feiner Suspension verwenden kann. Unter solchen Bedingungen hergestellt, entstehen die Farbstoffe meist ohne weiteres in der gewünschten feinen Verteilung. Wenn man aber von nicht nitrierten Diazoverbindungen ausgeht, die üblicherweise in sodaalkalischer Lösung gekuppelt werden, ist dies keineswegs immer der Fall. Der Farbstoff scheidet sich vielmehr oft in harzigen Brocken ab, die für Pigmentzwecke ganz unbrauchbar sind. Man behilft sich in solchen Fällen durch Zusatz von Dispersionsmitteln, vornehmlich von Türkischrotöl, zur Kupplungsflüssigkeit und bemißt diesen Zusatz so, daß der Farbstoff in möglichst feiner, aber noch filtrierbarer Form ausfällt. In manchen Fällen läßt sich — auch bei saurer Kupplung — der Verteilungsgrad und damit die Ausgiebigkeit des fertig isolierten Pigmentfarbstoffs durch Zusatz von Zellpech (gereinigte und zur Trockne eingedampfte Ablauge der Sulfitcellulosefabrikation) noch weiter verbessern¹⁾. Um den feinen Verteilungszustand zu erhalten und eine innige Mischung mit dem Substrat zu erleichtern, kommen die Pigmentfarbstoffe meist in Pastenform in den Handel. Zum Teil werden sie auch in den Pigmentfarbenfabriken selbst hergestellt, wobei dann zur Erzielung einer besonders innigen Durchdringung die Kupplung in Gegenwart des Substrats erfolgen kann.

b) Küpenfarbstoffe.

Von den beiden Hauptgruppen der Küpenfarbstoffe, den indigoiden und den Anthracenküpenfarbstoffen, hat die erstere für die Pigmentfarbenindustrie nur sehr beschränkte Bedeutung erlangt. Indigo selbst und auch der außerordentlich lichtechte Thioindigo finden zwar für Spezialzwecke einige Verwendung; sie sind aber nicht ölecht und werden außer-

¹⁾ D.R.P. 222191 (B) 10, 407 (1909).

Fierz, Farbstoffe. Erg.-Bd.

dem vom Öl, namentlich bei starker Weißverdünnung, anscheinend reduziert und dadurch zerstört.

Dagegen entsprechen die Küpenfarbstoffe der Anthracenreihe, die Indanthrenfarbstoffe, im allgemeinen in hohem Maße den an Pigmentfarbstoffe gestellten Anforderungen. Sie sind vollkommen wasser-, alkali- und säureecht, haben bei ihrer bedeutenden Molekulargröße keine Neigung zum Sublimieren und sind in organischen Lösungsmitteln meist sehr schwer löslich, also auch sprit- und ölecht. Ihre Lichtechtheit übertrifft im allgemeinen diejenige aller andern Farbstoffklassen, und sie werden im Hinblick auf leichte Verküpbarekeit in fein verteilter Form hergestellt, so daß auch ihre physikalische Form für ihre Verwendung als Pigmentfarbstoffe günstig ist. Nur ihr hoher Preis steht einem Massenverbrauch im Wege. Sie finden Verwendung für besondere Zwecke, wo eine außerordentlich hohe Echtheit verlangt und auch bezahlt wird, so z. B. für den Druck von Wertpapieren, für die Herstellung teurer, garantiert lichtechter Tapeten usw.

Als wertvolle Pigmentfarbstoffe, die, ohne selbst Küpenfarbstoffe zu sein, diesen chemisch nahe stehen, sind noch zu erwähnen Siriusgelb G (B) = Naphthanthrachinon (D.R.P. 229 401 (B) 10, 772 (1908); 229 643 (B) 10, 773 (1909)); Helioechtgelb 3 GL (By) = 1-Salicylaminoanthrachinon (D.R.P. 225 232 (By) 9, 1197 (1908)) und Cibalackrot B, das Einwirkungsprodukt von Phenylessigsäurechlorid auf Indigo (D.R.P. 254 684 (J) 11, 290; 260 243 (J) 11, 293 (1911)).

II. Lackfarbstoffe.

Die als Lackfarbstoffe verwendbaren Teerfarbstoffe lassen sich nach den zu ihrer Fällung zu benützenden Verlackungsmitteln in folgende 4 Gruppen einteilen:

- a) Basische Farbstoffe,
- b) Saure Farbstoffe,
- c) Eosinfarbstoffe,
- d) Beizenfarbstoffe.

a) Basische Farbstoffe.

Unter diesem Namen faßt man — ohne Rücksicht auf ihre chemische Gruppenzugehörigkeit — alle diejenigen Teerfarbstoffe zusammen, die so starke basische Eigenschaften besitzen, daß ihre Salze mit Mineralsäuren beim Lösen in Wasser nicht hydrolysiert werden. Sie kommen in Form solcher wasserlöslicher Salze in den Handel. Zu den basischen Farbstoffen gehören hauptsächlich Repräsentanten der Di- und Triphenylmethan-, der Akridin-, der Azin-, Oxazin- und Thiazinreihe und einige Azofarbstoffe. Für ihre Verlackung stehen — abgesehen von einigen weniger gebräuchlichen Verfahren — im wesentlichen vier verschiedene Methoden zur Verfügung, nämlich:

1. Fällung mit Gerbstoffen und deren Ersatzprodukten. Es ist eine allgemeine Eigenschaft der basischen Farbstoffe, mit Gerbstofflösungen unlösliche Niederschläge zu geben. Will man solche Niederschläge als Farb-lacke benützen, so muß man, um möglichst klare Nuancen zu erhalten, natürlich Gerbstoffe wählen, die ihrerseits möglichst wenig gefärbt sind. Von natürlichen Gerbstoffen kommt vor allem Tannin in Betracht. Man kann aber mit dem gleichen Erfolg auch synthetische Gerbmittel verwenden; ein für diesen Zweck geeignetes Produkt dieser Art ist das Tamol N (B), ein Kondensationsprodukt von Naphthalinsulfosäure mit Formaldehyd (D.P.A. B 74976 (B) 12, 222; D.R.P. 292531 (B) 12, 600 (1913)). Besonders empfohlen werden in neuerer Zeit auch die alkalilöslichen, keinen Farbstoffcharakter besitzenden Einwirkungsprodukte von Schwefel auf Phenole (D.R.P. 399898 (M) 14, 1074; 400776 (M) 14, 1075 (1921)), die unter der Bezeichnung Katanol (*I.G.*) als Tanninersatz zum Fixieren der basischen Farbstoffe auf Baumwolle in den Handel kommen, sowie deren Komplexverbindungen mit Metallen der Schwefelwasserstoff- und Schwefelammoniumgruppe, die lichtechtere Lacke liefern sollen D.R.P. 574675 (By) (1931).

Alle diese Produkte geben mit basischen Farbstoffen Lacke von leuchtender Nuance, aber von nur sehr mäßiger Lichtechtheit.

2. Fällung mit komplexen Phosphorwolframsäuren, Phosphormolybdänsäuren u. dgl.¹⁾ Die mit diesen Fällungsmitteln erhaltenen Lacke sind, bei ebenfalls leuchtender Nuance, sehr viel lichtechter als die Tanninlacke; doch ist die Einwirkung von Alkali zu vermeiden, das auf die Komplexverbindungen spaltend wirkt. Farb-lacke dieser Art werden von der *I. G.* unter der Bezeichnung „Fanalfarben“ in den Handel gebracht; sie sind namentlich für die Tapetenindustrie eine wertvolle Bereicherung ihres Farbensortiments.

Dieses Verlackungsverfahren ist nicht auf die eigentlichen basischen Farbstoffe beschränkt; auch diejenigen Farbstoffe, die aus ihnen durch Einführung saurer Gruppen (insbesondere von Sulfogruppen) hervorgehen, geben mit Phosphorwolframsäure u. dgl. analoge Komplexverbindungen, die allerdings wasserlöslich sind und die nach Art der sauren Farbstoffe erst mit Calcium- oder Bariumsalzen gefällt werden müssen²⁾.

3. Fixierung auf Silicate, wie Weißerde, Grünerde u. dgl. Gewisse natürlich vorkommende, erdige Silicate, die unter dem Namen Weißerde, Grünerde usw. selbst als Pigmentfarben Verwendung finden, haben die Eigenschaft, basische Farbstoffe wasserecht zu fixieren, wobei das Silicat gleichzeitig als Verlackungsmittel und als Substrat dient. Merkwürdigerweise sind die so entstehenden Lacke, im Gegensatz zu den basischen Farbstoffen selbst, vorzüglich lichtecht. Man muß daraus schließen, daß nicht

¹⁾ D.R.P. 286467 (B) 12, 221 (1913); 289878 (B) 12, 222 (1914); 449539 (B) 15, 1815 (1925); 488199 (B) 16, 1676 (1926).

²⁾ D.R.P. 347129 (B) 14, 1126 (1914).

eine bloße Adsorption vorliegt, sondern daß eine richtige chemische Verbindung zwischen Silicat und Farbstoff entsteht.

4. Fällung durch saure Farbstoffe. Werden wässrige Lösungen von basischen und von sauren Farbstoffen vereinigt, so entsteht aus dem basischen und dem sauren Bestandteil ein Salz, das meist schwerlöslich oder unlöslich ist und daher als Farblack dienen kann. Man kann dabei (vgl. z. B. D.R.P. 301555 (By) 13, 442 (1913)) den sauren und den basischen Farbstoff von möglichst ähnlicher Nuance wählen, um einen Farblack zu erhalten, der ebenfalls den gleichen Farbton aufweist. Der saure Farbstoff kann aber auch von ganz abweichender Farbe sein; der Farblack zeigt dann einen Mischton.

b) Saure Farbstoffe.

Als saure Farbstoffe bezeichnet man alle Farbstoffe, die eine die Bildung neutral reagierender Alkalisalze ermöglichende saure Gruppe (praktisch kommen nur Sulfo- und Carboxylgruppen in Betracht) enthalten.

Ihre Verlackung kann durch Überführung in irgendwelche genügend schwerlösliche Metallsalze erfolgen. Praktisch kommen jedoch als Fällungsmittel fast ausschließlich Calcium- und Bariumchlorid in Betracht; Salze anderer Metalle gelangen nur ganz vereinzelt zur Anwendung. Es ist aber darauf hinzuweisen, daß, wenn die Verlackung in Gegenwart von Tonerdehydrat erfolgt, das sehr oft als Substrat dient, eine Mitbeteiligung des letzteren an der Lackbildung nicht ausgeschlossen ist. Die Kalklacke sind bei roten Farbstoffen meist etwas blautichiger als die Barytlacke; doch ist der Unterschied in der Nuance und auch in den Echtheitseigenschaften im allgemeinen nicht groß. Ausnahmen kommen allerdings vor, wo die beiden Lacke stark abweichende Nuancen — und dann meist auch ganz verschiedene Echtheitseigenschaften — zeigen. Bei der Prüfung neuer Farbstoffe auf ihre Verwendbarkeit als Lackfarbstoffe sind daher stets Kalk- und Barytlacke zu prüfen.

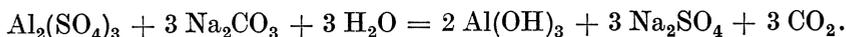
Während die auch als Lackbildung bezeichnete Fixierung der Beizenfarbstoffe durch Metallbeizen auf der Faser chemisch als Bildung einer Komplexverbindung zwischen Farbstoff und Beizenmetall aufzufassen ist, derart, daß das Beizenmetall einerseits mit einer Hauptvalenz an eine saure salzbildende Gruppe und andererseits koordinativ an eine benachbarte, zur Komplexbildung befähigte Gruppe gebunden wird, ist die Farblackbildung aus sauren Lackfarbstoffen im allgemeinen wohl eine einfache Salzbildung. Wenn jedoch im Farbstoffmolekül neben Sulfo- und Carboxylgruppen auch Gruppen vorhanden sind, die zur Komplexbildung neigen, so können beide Reaktionsarten nacheinander sich abspielen. Dafür kommen namentlich in Betracht:

1. Sulfo- und Carbonsäuren von basischen Farbstoffen. Hier kann die basische Gruppe wie bei den basischen Farbstoffen selbst (siehe dort S. 61) an Phosphorwolframsäure oder ähnliche komplexe Säuren gebunden wer-

den, worauf die so entstehenden, durch ihre sauren Gruppen noch wasserlöslichen Produkte wie gewöhnliche saure Lackfarbstoffe mit CaCl_2 oder BaCl_2 gefällt werden.

2. Beizenfarbstoffe, die außer den beizenziehenden Gruppen noch Sulfo- oder Carboxylgruppen enthalten. Analog kann auch hier die beizenziehende Gruppe an ein geeignetes Beizenmetall (siehe bei Beizenfarbstoffen, S. 68), die Sulfo- oder Carboxylgruppe an Ca oder Ba gebunden werden.

Die Verlackung erfolgt meist in Gegenwart oder unter gleichzeitiger Erzeugung des Substrats. So kann man z. B. zur Herstellung der vielgebrauchten sogenannten Tonerdebarytlacke folgendermaßen verfahren: Eine wässrige Lösung von Aluminiumsulfat wird mit der äquivalenten Menge Sodalösung zusammengebracht, wobei unter Entweichen von CO_2 Tonerdehydrat ausfällt, während Na_2SO_4 in Lösung bleibt:



Zu dieser Suspension — der auch noch gemahlener Schwerspat zugesetzt werden kann — fügt man den in Wasser gelösten oder in feiner Verteilung suspendierten Farbstoff und darauf — in der Kälte oder in der Wärme — Chlorbariumlösung in solcher Menge zu, daß einerseits der Farbstoff vollständig als Bariumsalz gefällt, andererseits das vorhandene Na_2SO_4 in BaSO_4 (Blanc fixe) übergeführt wird. Der aus $\text{Al}(\text{OH})_3$, BaSO_4 und dem Ba-Salz des Farbstoffs bestehende Niederschlag wird abfiltriert, zur Entfernung löslicher Salze (NaCl und eventuell überschüssiges BaCl_2) gut ausgewaschen und in Teigform verwendet oder getrocknet und gemahlen. Bei diesem, wie auch bei andern Verlackungsverfahren kann die Reihenfolge der Zusätze, die Menge des Fällungsmittels und die Fällungstemperatur unter Umständen von wesentlichem Einfluß sowohl auf die chemische Zusammensetzung als auch auf die physikalische Form und damit auf die Eigenschaften des erzeugten Farblacks sein. Für jeden Farbstoff müssen daher die günstigsten Verlackungsbedingungen ermittelt werden. Sie sind auf jeden Fall so zu wählen, daß eine vollständige Umsetzung mit dem Fällungsmittel gewährleistet ist. Genügend lösliche Farbstoffe sind in vollkommen gelöster Form zu verwenden. Lackfarbstoffe, die schon als Alkalisalze schwer löslich sind, werden zweckmäßig bei ihrer Herstellung nicht getrocknet, sondern in Pastenform zur Verlackung gebracht; wo dies nicht angängig ist, ist durch energische mechanische Durcharbeitung dafür zu sorgen, daß keine Farbstoffteilchen der Umsetzung entgehen. So läßt sich z. B. das als Alkalisalz sehr schwer lösliche Litholrot R so verlacken, daß der trockene Farbstoff auf dem Kollergang gemahlen und während dieser Operation die nötige Menge Chlorbarium oder Chlorcalcium in Form einer konzentrierten wässrigen Lösung aufgespritzt wird¹⁾. In manchen Fällen ist bei der Verlackung die Gegenwart dispergierender Mittel, wie Türkischrotöl, von Vorteil.

¹⁾ D.R.P. 175360 (B) 8, 734 (1905).

Die äußerst zahlreichen sauren Farbstoffe können chemisch fast allen Gruppen der Teerfarbstoffe angehören. Als Lackfarbstoffe können im Prinzip alle diejenigen benützt werden, die mit irgendwelchen Metallsalzen, besonders aber mit Barium- oder Calciumsalzen, genügend schwerlösliche Fällungen geben. Praktisch scheidet jedoch ein großer Teil dieser Farbstoffe — ganz abgesehen von ihren Echtheitseigenschaften — schon deswegen aus, weil die aus ihnen erhältlichen Farblacke nur unansehnliche Nuancen besitzen. Immerhin findet eine große Zahl saurer Farbstoffe aus den verschiedensten Gruppen der Teerfarbstoffe für Lackzwecke praktische Verwendung. Diejenigen sauren Farbstoffe jedoch, die ausschließlich oder vorwiegend im Hinblick auf diesen Verwendungszweck fabriziert werden und die in diesem engeren Sinne die Bezeichnung Lackfarbstoffe verdienen, gehören mit wenigen Ausnahmen zu den Azofarbstoffen, und zwar in ihrer überwiegenden Mehrzahl zu den Monoazofarbstoffen. Die Benzidinfarbstoffe kommen im allgemeinen wegen ihrer geringen Lichtechtheit nicht in Betracht und von den übrigen Dis- und Polyazofarbstoffen geben nur ganz wenige Lacke von brauchbarer Nuance. Zu diesen Ausnahmen gehören die Farbstoffe aus Aminoazobenzol und Aminoazotoluol¹⁾, sowie ihren Sulfosäuren und einige Disazofarbstoffe aus Derivaten des Diaminodiphenyl- und -triphenylmethans²⁾.

Auch wenn wir uns hier auf die speziell für Lackzwecke hergestellten sauren Azofarbstoffe beschränken wollen, bleibt deren Zahl so groß, daß eine Besprechung jedes einzelnen viel zu weit führen würde. Es sollen daher nur einige allgemeine Gesichtspunkte hervorgehoben und eine Zusammenstellung einer Anzahl der bekannteren Farbstoffe dieser Gruppe angeschlossen werden.

Als Endkomponenten für saure Lackazofarbstoffe kommen hauptsächlich in Betracht: für Rot, Orange und Violett β -Naphthol, 2,3-Oxynaphthoesäure und Naphtholsulfosäuren, unter denen R-Salz weitaus die Hauptrolle spielt; für Gelb Salicylsäure, Dioxychinolin, Acetessigarylide und besonders Pyrazolonderivate, auch in Form von Tartrazinfarbstoffen. (Für Blau und Grün kommen andere Farbstoffgruppen, bei größeren Ansprüchen an Lichtechtheit vor allem die sauren Anthracenfarbstoffe in Frage.)

Enthält die Endkomponente weder Sulfo-, noch Carboxylgruppe, so muß eine solche im diazotierten Amin vorhanden sein. Die Anwesenheit weiterer negativer Substituenten (Nitrogruppen und namentlich Halogen) ist sehr oft von Vorteil. Von den jeweils in Betracht kommenden Isomeren liefern meistens diejenigen die wertvollsten Lackfarbstoffe, die die Sulfo- oder Carboxylgruppe oder dann einen weiteren negativen Substituenten in o-Stellung zur Aminogruppe enthalten. Ist die Endkomponente sulfiert oder carboxyliert, so können saure salzbildende Gruppen im diazotierten Amin ebenfalls vorhanden sein oder auch fehlen. In letzterem Fall hat sehr

¹⁾ D.R.P. 198103 (B) 9, 421 (1906).

²⁾ D.R.P. 169086 (M) 8, 729 (1905); D.P.A. F 20797 (M) 9, 423 (1905).

oft Halogen — besonders wieder in o- oder p-Stellung zur Aminogruppe — einen günstigen Einfluß. Bei Verwendung von R-Salz als Komponente geben besonders diejenigen Diazoverbindungen wertvolle Lackfarbstoffe, die außer Halogen, Methoxyl oder Methyl in p-Stellung zur Diazogruppe noch mindestens ein Halogenatom oder eine Nitrogruppe in m-Stellung zur Diazogruppe enthalten (D.R.P. 160 788 (B) 8, 709; 161 922 (B) 8, 710; 162 117 (B) 8, 711; 175 396 (B) 8, 712 (1904)). Lacke von ganz hervorragender Lichteinheit liefert der Farbstoff aus 3,4,5-Trichloranilin und R-Salz (D.R.P. 260 601 (A) 9, 459 (1912)).

Zur Erzielung besonders blaustichiger bis violetter Nuancen mit Monoazofarbstoffen finden auch kompliziertere Diazoverbindungen, wie z. B. solche aus Benzoyl-p-phenyldiaminsulfosäure und ihren im Benzoylrest substituierten Derivaten (D.R.P. 210 471 (B) 9, 429 (1908); 215 859 (B) 9, 431 (1908)), sowie aus Aminophenyl-naphthyl-1,2-triazoldisulfosäuren (D.R.P. 170 477 (A) 8, 700 (1904); 170 513 (A) 8, 700 (1904); 174 548 (A) 8, 701 (1904)) Verwendung.

Die Anforderungen an die Reinheit der Lackfarbstoffe sind, ähnlich wie bei den Pigmentfarbstoffen, meist sehr strenge, da schon geringfügige Verunreinigungen des Farbstoffs die Schönheit der daraus hergestellten Lacke wesentlich beeinträchtigen können. Die Fabrikation der Azolackfarbstoffe erfordert daher große Sorgfalt und die Verwendung möglichst reiner Ausgangsmaterialien. Es geht im allgemeinen nicht an, letztere, wie es sonst vielfach geschieht, direkt in Form der Lösungen zu verwenden, in denen sie entstanden sind; man muß sie vielmehr auf jeden Fall isolieren und wenn nötig noch besonders reinigen. Wenn die benützte Diazoverbindung schwer löslich und genügend beständig ist — was bei Mono-sulfosäuren meist zutrifft — kann es von Vorteil sein, sie abzufiltrieren; so läßt sich manchmal eine wirksame Reinigung erzielen in Fällen, wo die als Ausgangsmaterial dienende Aminosulfosäure nur schwer ganz frei von Isomeren oder sonstigen Nebenprodukten zu erhalten ist. Im Gegensatz zu den Pigmentfarbstoffen spielt dagegen die physikalische Form der Lackfarbstoffe keine Rolle, wenigstens wenn sie löslich genug sind, um in gelöster Form verlackt zu werden. Bei schwerlöslichen Lackfarbstoffen kann es allerdings vorkommen, daß ihre Kristallform auch auf die Eigenschaften der daraus erhältlichen Lacke von Einfluß ist. So läßt sich z. B. aus dem Litholrot R-Farbstoff außer den gewöhnlichen rein roten Barium- und Calciumlacken unter besonderen Verlackungsbedingungen auch ein violettroter Kalklack (Litholrot 3 B) — jedoch kein entsprechender Bariumlack! — erhalten, aber nur dann, wenn der Ausgangsfarbstoff im Gegensatz zum gewöhnlichen Litholrot R krystallwasserfrei ist, was durch besondere Maßnahmen bei der Herstellung des Farbstoffs bewirkt werden kann (D.R.P. 245 525 (WD) 10, 933 (1907)).

Saure Azofarbstoffe zur Herstellung von Farblacken.

1. β -Naphtholkombinationen.

m-Toluidinsulfosäure	Heliorot RMT (By) D.R.P. 366168 14, 1045 (1920)
3-Chloranilin-6-sulfosäure	Permanentorange R (A) D.R.P. 186257 8, 705 (1904)
3,4-Dichloranilin-6-sulfosäure	Litholrot 3 G (B) D.R.P. 162635 8, 707 (1904)
2-Chlor-4-toluidin-5-sulfosäure	Litholrot GG (B) D.R.P. 175378 8, 712 (1904)
2-Chlor-5-toluidin-4-sulfosäure	Lackrot C (M) D.R.P. 145908 7, 467 (1902)
p-Phenetidin-o-sulfosäure	Permanentrot 6 B (A) D.R.P. 146655 7, 452 (1903)
p-Nitranilin-o-sulfosäure	Lackrot P (M) D.R.P. 128456 6, 1038 (1901)
o-Nitranilin-p-sulfosäure	Echtorange O (M) D.R.P. 129539 6, 1039 (1901)
2-Naphthylamin-1-sulfosäure	Litholrot R (B) D.R.P. 112833 6, 1032 (1899) Litholrot 3 B (B) D.R.P. 245525 10, 933 (1907)
Anthranilsäure	Lackrot D (M) D.R.P. 189023 9, 424 (1905)

2. R-Salzkombinationen.

p-Chloranilin	Astacinrot G (B) D.R.P. 162636 8, 707 (1904)
2-Chlor-4-toluidin	Astacinrot B (B) D.R.P. 162117 8, 711 (1904)
Anthranilsäure	Pigmentscharlach 3 B (M) D.R.P. 141257 7, 462 (1902)

Ferner: Permanentponceau 3 R (A), Lackbordeaux B (A), Helioechtcarmin CL (By), Brillantcarmin (B) u. v. a.

3. Kombinationen mit andern Naphtholsulfosäuren.

α -Naphthylamin + 1,5-Naphthol- sulfosäure	Heliobordeaux BL (By) D.P.A. F 28279 10, 946 (1910)
Aminoazobenzol bzw. -toluol + 1,4- Naphtholsulfosäure	Litholbordeaux R und B (B) D.R.P. 198103 9, 421 (1906)

Kombinationen aus 1,4- und 1,5-Naphtholsulfosäuren sind auch Pignolrot und Pignolbordeaux (WD).

Anthranilsäure + 2, 6-Naphthol-sulfosäure	Pigmentscharlach G (M) D.R.P. 175828 8, 729 (1905)
α -Naphthylamin + 1, 8, 4, 6-Benzoyl-aminonaphtholdisulfosäure	Anthosinviolett BB (B) D.R.P. 272864 11, 462 (1912)
m-Chloranilin + 1, 8, 4, 6-(o, p-Dichlorbenzoyl)-aminonaphtholdisulfosäure	Anthosin B (B) D.R.P. 272862 11, 460 (1912)

Ferner: Anthosin 3 B und 5 B (B), Brillantheliopurpurin B (By).

4. 2, 3-Oxynaphthoesäurekombinationen.

Anilin	Brillantlackrot R (A) D.R.P. 145913 7, 449 (1902)
4-Toluidin-3-sulfosäure	Permanentrot 4 B (A), Litholrubin B (B) D.R.P. 151205 7, 451 (1903)
2-Naphthylamin-1-sulfosäure	Lackbordeaux B (M) D.R.P. 205080 9, 424 (1906)
2-Naphthylamin-8-sulfosäure	Litholrubin 3 B (B) D.R.P. 213499 9, 425 (1907)

5. Salicylsäurekombinationen.

m-Nitranilin	Beizengelb 2 GT (B), Alizaringelb GG (M) D.R.P. 44170 2, 323 (1887)
p-Nitranilin	Beizengelb 3 R (B), Alizaringelb RW (M) D.R.P. 44170 2, 323 (1887)
2,6-Naphthylaminsulfosäure	Beizengelb GD (B), Beizengelb O (M)

6. Dioxychinolinkombinationen.

Primazingelb G, Primazinorange G (B) D.R.P. 165327 8, 718 (1904).

7. Pyrazolonfarbstoffe.

2-Toluidin-5-sulfosäure + Phenylmethylpyrazolon	Pigmentechtgelb R (M) D.R.P. 152862 7, 461 (1903)
o-Amino-p-sulfobenzoesäure + Phenylmethylpyrazolon	Pigmentechtgelb G (M) D.R.P. 150125 7, 460 (1903)
Anilin + p'-Sulfophenylmethylpyrazolon	Flavazin L (M), Echtlichtgelb 2 G (By)
p-Chloranilin + p'-Sulfophenylmethylpyrazolon	Erioflavin 3 GNP (Gy), Echtlichtgelb 3 G (By)
Sulfanilsäure + 2', 5'-Dichlor-4'-sulfophenylmethylpyrazolon	Xylengelb 3 G (S) D.R.P. 222405 9, 1183 (1908)
m-Xylidin-o-sulfosäure + p'-Sulfophenylpyrazoloncarbonsäure	Normalgelb 3 GL (M) D.R.P. 175290 8, 558 (1905)

Phenylhydrazin-p-sulfosäure + Di- oxyweinsäure	Tartrazin D.R.P. 34 294 1, 558 (1885)
3-Chlor- bzw. 3-Bromtolyl-2-hydra- zin-5-sulfosäure + Dioxywein- säure	Saturngelb 3 G (B) D.R.P. 229 525 10, 797 (1908); 232 651 10, 798 (1909)

Als ausschließlich zu Lackzwecken verwendeter, saurer Farbstoff, der nicht zur Azogruppe gehört, verdient Erwähnung das Hansagrün GS (M), ein wertvoller Azinfarbstoff, der durch Oxydation von 1,2-Naphthylendiaminsulfosäuren, insbesondere der 8-Chlor-1,2-naphthylendiamin-5-sulfosäure mit Ferrisalzen hergestellt wird (D.R.P. 224 442 (M) 10, 279 (1909); 423 319 (M) 15, 435 (1924)).

c) Eosinfarbstoffe.

Die Eosinfarbstoffe gehören als Carbonsäuren streng genommen zu den sauren Farbstoffen. Sie bilden jedoch insofern eine Gruppe für sich, als sie nur mit Bleisalzen verlackt werden können. Wegen ihres Bleigehalts sind die Eosinlacke giftig und deshalb von manchen Verwendungszwecken ausgeschlossen. Trotz diesem Übelstand und trotz ihrer geringen Lichtechtheit waren sie früher unentbehrlich wegen der Schönheit ihrer Nuance, die von keinem anderen Farbstoff erreicht wurde. In neuerer Zeit werden sie vorteilhaft durch die Anthosine¹⁾ ersetzt, deren in üblicher Weise herstellbare, bleifreie Barium- und Calciumlacke den Eosinbleilacken an Schönheit der Nuance ebenbürtig, an Lichtechtheit aber weit überlegen sind.

d) Beizenfarbstoffe.

Als Beizenfarbstoffe bezeichnet man in der Textilfärberei diejenigen Farbstoffe, die sich dank dem Vorhandensein sogenannter „beizenziehender“, d. h. zur Bildung komplexer Metallverbindungen befähigter Atomgruppierungen (z. B. o-Oxyketone, vor allem Oxyanthrachinone, o-Oxy-carbonsäuren, von o-Oxydiazoverbindungen abgeleitete Azofarbstoffe, o-Chinonoxime usw.) durch Metallbeizen (als solche kommen vor allem Al-, Fe-, Cr-, Cu- und Ni-Salze in Betracht) auf der Textilfaser fixieren lassen. Die dabei entstehenden Metallkomplexverbindungen — in der Textilfärberei als „Farblacke“ bezeichnet — können auch außerhalb der Faser in Substanz hergestellt werden. Enthalten die dazu benützten Farbstoffe (außer den beizenziehenden Gruppen) keine Sulfo- oder Carboxylgruppen, so sind die Komplexverbindungen in der Regel in Wasser unlöslich; sie können dann auch im Sinne der Farblackindustrie als „Farblacke“ betrachtet und durch bloßes Vermischen mit Substraten in Pigmentfarben übergeführt werden. Von Lacken dieser Art finden praktische Verwendung die Aluminiumlacke des Alizarins (die sogenannten „Krapplacke“, die wegen ihrer ausgezeichneten Echtheit von alters her zu den wertvollsten Pigmentfarben gehören) und seiner unsulfierten, namentlich seiner höher hydroxylierten Derivate;

¹⁾ D.R.P. 272 862/3/4 (B) 11, 460/2 (1912). Vgl. S. 42 und 67.

ferner der Eisenlack des Nitroso- β -naphthols¹⁾, der unter der Bezeichnung Pigmentgrün B (B) als echtes, aber nicht sehr lebhaftes Grün in den Handel kommt.

Enthält aber der benützte Farbstoff außer den beizenziehenden noch Sulfo- oder Carboxylgruppen, so sind die entstehenden Komplexverbindungen wasserlöslich; sie spielen für den Pigmentfarbenfabrikanten die Rolle von sauren Lackfarbstoffen, die erst nach Überführung in unlösliche Salze auf Pigmentfarben verarbeitet werden können. Es findet also in solchen Fällen sozusagen eine doppelte Verlackung statt, erst die Bildung einer Komplexverbindung an der beizenziehenden Gruppe, dann die Überführung der Sulfo- oder Carboxylgruppen in Barium-, Calcium-, Aluminium- oder andere Salze. Die erste dieser Operationen wird vielfach schon in den Farbstoffabriken durchgeführt und die so erzeugten Produkte als saure Lackfarbstoffe an die Pigmentfarbenfabriken verkauft. Von Farbstoffen dieser Art haben praktische Bedeutung erlangt sulfierte oder carboxylierte Derivate des Alizarins, wie z. B. Alizarin S, Purpurinsulfo- und -carbonsäuren²⁾ als Tonerdelacke, Säurealizarinblau BB (Hexaoxyanthrachinondisulfosäure) und andere sulfierte Polyoxyanthrachinone als Chromlacke³⁾, ferner die Eisenlacke von 1-Nitroso-2-naphthol-6-sulfosäure (Grün PL (B) und von 1-Nitroso-2-naphthol-3-carbonsäure⁴⁾ (Pigmentgrün 3 B (B)).

Fünftes Kapitel.

Indigo und Indigoide.

Auf dem Gebiete des Indigos und seiner Analogen sind seit dem Erscheinen des Hauptwerkes keine grundlegenden Neuerungen zu verzeichnen. Die Bestrebungen, den Naturindigo wieder in größeren Mengen zu erzeugen, sind besonders in Indien bis zu einem gewissen Umfange erfolgreich gewesen, obschon bezweifelt werden darf, daß derartige Versuche auf die Dauer durchgeführt werden können. So wurden im Jahre 1930 in Indien 33 720 000 acres (à 4000 m²) mit *Indigofera tinctoria* bepflanzt und 14 400 ctws (hundred weight = ca. 50 kg), d. s. rund 720 000 kg Indigo geerntet, was im Vergleiche zu der Gesamtproduktion aber nur ungefähr 10 % ausmacht, welche in den zahlreichen neuen und alten Indigofabriken erzeugt werden könnten, falls überhaupt ein entsprechender Bedarf vorhanden wäre⁵⁾. Neben den deutschen und schweizerischen Farbwerken haben seit dem Weltkriege die Engländer, Amerikaner, Franzosen, Japaner und Italiener die Indigofabrikation in großem Maßstabe aufgenommen und die Preise sind demzufolge auf einen Stand zurückgegangen (rund Frs. 7,50 pro kg 100 % ig), daß kein angemessener Gewinn verbleibt. Daß z. B. die *Dow Co.*

¹⁾ D.R.P. 356973 (B) 14, 766 (1921).

²⁾ D.R.P. 281422 (By) 12, 513 (1912); 236487 (By) 12, 515 (1913).

³⁾ D.R.P. 283717 (B) 12, 513 (1912); vgl. auch D.R.P. 280505, 232647 (B) 11, 1199, 1202 (1912).

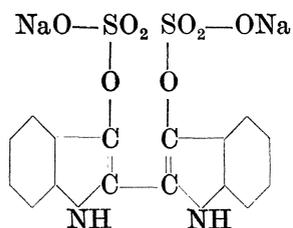
⁴⁾ D.R.P. 350322 (B) 14, 766 (1919).

⁵⁾ Siehe J. Chem. Ind., Jan. 1930, sowie Chem. Ind. (1927), 323.

(U.S.A.) noch im Jahre 1927 trotz dieser klaren Situation ihren Betrieb für Indigo verdoppeln wollte, zeigt, daß man die Sachlage weder finanziell noch politisch verstanden hatte. Man schätzt die Produktionsmöglichkeit an 100%igem Indigo heute auf ungefähr 6 bis 8 Millionen kg im Jahre, eine Zahl, welche kaum nachkontrolliert werden kann und die ich daher mit allem Vorbehalt gebe. Auf alle Fälle wird heute so viel Indigo erzeugt, daß er unter keinen Umständen ganz vom Markte aufgenommen werden kann, auch wenn die Preise noch weiter fallen würden¹⁾.

Die Methoden der Verküpfung des Indigos haben sich in den letzten 10 Jahren noch weiter zugunsten des Hydrosulfites verschoben und seitdem auch Japan Hydrosulfit und Rongalit im ganz großen fabriziert, wird die Gärungsküpe, die Eisenvitriol-Kalk-Küpe und die Zinkstaubküpe nur noch vereinzelt verwendet, um so mehr als die käuflichen Leuko-Indigopräparate immer mehr an Boden gewinnen. Indigo-Küpe wird heute am einfachsten aus Indigo und Wasserstoff in Gegenwart von metallischem feinverteiltem Nickel erhalten, eine Methode, die von verschiedenen Seiten fast gleichzeitig erfunden wurde, wie z. B. von *Poma* (Cesano-Maderno bei Bonelli-Acna). Durch die Verwendung derartiger haltbarer konzentrierter fester Küpen (siehe Hauptwerk S. 435, 448) ist auch die Baumwoll-Indigofärberei außerordentlich vereinfacht worden. Wenn trotz dieser Fortschritte, und ungeachtet seiner Vorteile, der Verbrauch an Indigo nicht zugenommen hat, so ist das in erster Linie dem Erscheinen des ausgezeichneten Variaminblau (Marke B, RT, FG u. a.) der *I.G. Farbenindustrie* zuzuschreiben, welche bei hervorragender Echtheit sich durch noch einfachere Färbemethoden auszeichnen (siehe D.R.P. 508 585, 17, 957, D.R.P. 518 333, D.R.P. 532 685, 18, 906).

Der unter dem Namen Indigosol O von *Bader & Sunder*²⁾ erfundene Di-Schwefelsäureester des Leukoindigos



Indigosol O (D.H.) von *M. Bader* und *C. Sunder*.

D.R.P. 424 981, 430 548, 435 787 und 436 176
15, 592—95

erfreut sich wegen seiner ausgezeichneten färberischen Eigenschaften trotz des etwas hohen Preises einer steigenden Verwendung, besonders in der Wollechtsfärberei. Die damit erhaltenen Blautöne zeichnen sich durch große Reibechtheit bei vollem Farbtone aus. Man oxydiert den reduzierten Farbstoff meistens mit salpetriger Säure auf der Faser. Vgl. D.R.P. 410 972, 15, 922.

¹⁾ Tatsächlich wurde im Herbst 1930 im fernen Osten Indigo unter der Hand für 3,50 Frs. pro kg 100%ig gehandelt. (Eigene Beobachtung in Osaka, Japan.)

²⁾ Die Firma *Durand* und *Huguenin* in Basel macht mich unter dem 15. Jan. 1927 darauf aufmerksam, daß mir auf S. 448 meines Hauptwerkes ein Irrtum unterlaufen ist. Die Erfinder des Indigosoles heißen *Marcel Bader* und *Charles Sunder* und nicht *Vaucher*.

Ich bemerke hier, daß neben dem Indigo und seinen Substitutionsprodukten auch andere Küpenfarbstoffe in der Form ihrer Leukoschwefelsäureester weitgehend verwendet werden. Es seien beispielsweise die nachfolgenden erwähnt¹⁾:

Indigosol-Gelb HCG	korresp. mit	Helindongelb CG
Indigosol-Orange HR	„ „	Hydronorange R
Indigosol-Rosa HR extra	„ „	Helindonrosa R extra
Indigosol-Rot AB	„ „	Algolrot B
Indigosol-O	„ „	Indigo
Indigosol-O 4 B	„ „	Indigo MLB 4 B, Cibablau 2 B
Indigosol-Violett AZB	„ „	Helindonviolett D
Indigosol-Braun HCH	„ „	Helindonbraun CH
Indigosol-Schwarz TB	„ „	Thioindigodruckschwarz K

Die *Scottish Dyes* bringt einige dieser Produkte unter dem Namen Soledone Colours in den Handel. Es sind:

Soledon Yellow	korresp. mit	Caledon Yellow
Soledon Brilliant Purple RR	„ „	Caledon Brilliant Purple R
Soledon Grey	„ „	Caledon Grey
Soledon Jade Green	„ „	Caledon Jade Green
Soledon Brown	„ „	Caledon Brown.

Je nach der besonderen färberischen Eignung werden diese „Indigosole“ als Druckfarbstoffe oder als gewöhnliche Farbstoffe verwendet.

Die Fabrikation des Indigos, so wie sie im Hauptwerke auf S. 436, 441 skizziert wurde, nämlich ausgehend vom Phenylglycin (Phenylaminoessigsäure, Phenylglykokoll) hat alle anderen Methoden endgültig verdrängt. Grundbedingung für den technischen Erfolg ist der völlige Ausschluß von Wasser aus der Kali-Natronschmelze, wozu ein gewisser Überschuß (50 bis 100% der Theorie) an Natriumamid nötig ist. Ferner ist es nötig, die Herstellung des Na-amides bei stark erhöhter Temperatur vorzunehmen, um die Bildung von Nitriten und Peroxyden zu vermeiden, welche Anlaß zu sehr gefährlichen Explosionen während der Schmelze geben können. Die Oxydation des Indoxylnatriums darf nicht bei zu tiefer Temperatur (ca. 60°) erfolgen, weil sonst die Ausbeute und die Form des Indigos ungünstig beeinflußt werden.

Die Thioindigofarbstoffe sind weiter intensiv bearbeitet worden und zahlreiche neue Kombinationen wurden unter Patentschutz gestellt. Das lebhafte Hydronrosa FF, welches von *Richard Herz* über die nach ihm benannte Reaktion (siehe S. 463 des Hauptwerkes) auf billigem Wege erhalten wurde, ist nicht, wie man vielleicht irrtümlich meinen damaligen Ausführungen entnehmen konnte, von ihm erstmals synthetisiert worden. Die Erfinder sind Dr. *Karl Schirmacher* (†) und Dr. *Landers*²⁾.

¹⁾ Vgl. *The Dyeing of Textile Fibres* by Horsfall and Lawrie. London: *Ernest Benn Ltd.* Fleet Street (1927).

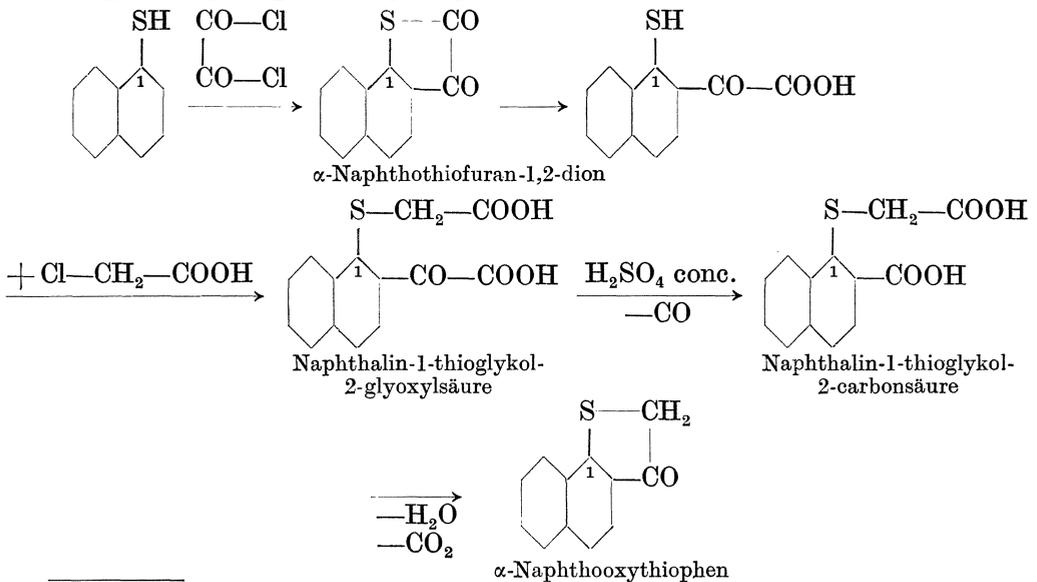
²⁾ Herr Dr. *K. Schirmacher* (†) machte mich auf diese Unklarheit freundlich aufmerksam, und ich komme dem Wunsche des hervorragenden Chemikers nach einer Abklärung hiermit gerne nach. F.-D.-Brief vom 1. Febr. 1927 an den Autor von Dr. *K. Schirmacher*.

Wegen seiner schönen Nuance und der im ganzen sehr guten Eigenschaften ist das Hydronrosa FF in die Musterkarte der Indanthrenfarbstoffe der *I.G. Farbenindustrie A. G.* aufgenommen worden, zusammen mit einigen anderen Thioindigofarbstoffen, wie Helindonrot 3 B und Indanthrenbraun RR s. w. h.

Man hat gefunden, daß hochhalogenierte Methyl-derivate des Thioindigos sich durch hervorragende Echtheiten auszeichnen, und es wurden verschiedene Vorschläge gemacht, um Thioindigofarbstoffe glatt zu halogenieren. Meist chloriert (bromiert) man in Chlorsulfonsäure, gegebenenfalls unter Zusatz von Jod oder auch Schwefel. Eines der Indanthrenrotviolett ist ein Tetrachlor-dimethyl-thioindigo, der in jeder Hinsicht widerstandsfähig ist¹⁾.

Neben den Benzol-Thioindigofarbstoffen, welche bereits erwähnt wurden, sind nun noch eine ganze Reihe ähnlich konstituierter Farbstoffe aufgefunden worden, welche in die Reihe der Benzol-Naphthalin- und Naphthalinthioindigos gehören. Hier wurden sowohl die α , α -Derivate, als auch die α , β - und die β , β -Derivate eingehend studiert. Von den sehr zahlreichen möglichen Kombinationen beanspruchen besonders die von *Richard Tobler (Ciba)* entdeckten Naphthalinthioindigos ein besonderes Interesse, weil diese Produkte sich durch gute allgemeine Echtheitseigenschaften und technisch wertvolle Nuancen auszeichnen.

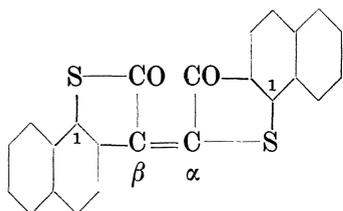
Es sei als wichtiges Beispiel der rotbraune Küpenfarbstoff des D.R.P. 455280, Beispiel 4, 15, 617 etwas näher beschrieben. Man erhält diesen Thioindigo dadurch, daß man nach Beispiel 1 des Patentes α -Thionaphthol mit Oxalylchlorid in das α -Naphthothiofuran-1,2-dion überführt, worauf man diesen Körper nach D.R.P. 439290, Beispiel 1, 15, 616 mit Monochlor-essigsäure in sodaalkalischer Lösung kondensiert, um dann schließlich zum α -Naphthoocythiophen zu gelangen:



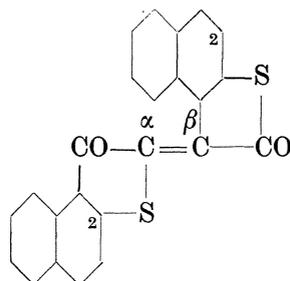
¹⁾ Halogenierung von Thioindigos: D.R.P. 453718, und Zus.-P. 455882, 16, 1074. Über Tetramethoxythioindigo (Indanthrendruckschwarz TL) siehe D.R.P. 501609, 17, 473 und D.R.P. 517444, 17, 1078.

Man findet in den umfangreichen D.R.P. 439 290 und 455 280, 15, 616 bis 620 eine ganze Reihe derartiger Naphthooxythiophene beschrieben.

Durch Kondensation des α -Naphthothiofuran-1,2-dions mit dem α -Naphthooxythiophen entsteht der dazugehörige Naphthothioindigo folgender Formel:



oder



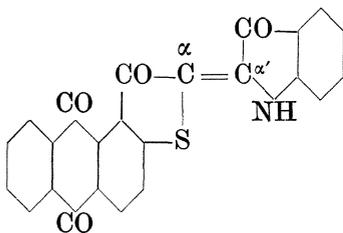
Rotbrauner Küpenfarbstoff des D.R.P. 455 280 (Ciba) 15, 618.
Beispiel 4.

Küpe gelbbraun, Lösung in H_2SO_4 conc. blau

Cibabraun 2 R oder Indanthrenrotbraun 2 R (?). Indanthrenbraun BRD.

Dieses Produkt ist ein rotbrauner sehr echter Küpenfarbstoff, welcher unter dem Namen Cibabraun 2 R¹⁾ oder Indanthrenrotbraun 2 R als schöner Druckfarbstoff Verwendung findet. Wie bei den einfacher gebauten entsprechenden Benzothioindigos entsteht sehr wahrscheinlich das α , β -Derivat, welches im Gegensatz zum Indigorot technisch von Interesse ist.

Interessant ist, daß die analogen Anthrachinon-thionaphthenindigo wegen ihrer schlechten färberischen Eigenschaften technisch ohne Bedeutung sind. Ich wähle als charakteristisches Beispiel willkürlich den von *P. Ruggli*²⁾ und *W. Heitz* beschriebenen Anthrachinon-2,1-thiophen-2'-indolindigo, welcher ein sogenannter „gemischter“ Indigo ist. Dieses braune Produkt folgender Konstitution:



Man kann annehmen, daß derartige Farbstoffe deswegen geringe Affinität zur Pflanzenfaser haben, weil sie „zu viele“ CO-Gruppen enthalten.

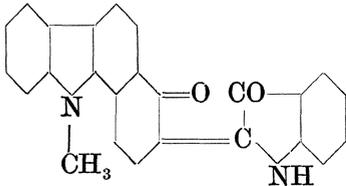
hat keine genügende Affinität (als Küpe) zur Baumwollfaser und die Nuance ist uninteressant.

So verlockend es wäre, die vielen Kombinationen hier etwas näher zu betrachten, so muß ich es mir in diesem Nachtrage aus leicht erkennbaren Gründen leider versagen, darauf einzugehen. Man findet sie vollständig aufgezählt in den Bänden 15—19 der von mir herausgegebenen Patentsammlung von *Friedlaender* 1925—1932.

¹⁾ Eventuell handelt es sich beim Cibabraun 2 R um das Kondensationsprodukt von β -Naphthothiofuran-1,2-dion mit β -Naphthooxythiophen.

²⁾ *Ruggli, P.*, und *W. Heitz*: *Helv.* 14, 257 ff. (1931).

Dagegen soll ein Indigo noch erwähnt werden, weil er die gleichen Zusammenhänge in Bezug auf Konstitution und Farbe erkennen läßt, wie wir es bei den Azofarbstoffen und den Schwefelfarbstoffen gesehen haben. Der Naphthocarbazol-indolindigo von folgender Konstitution:



D.R.P. 501 626 (I. G.) 17, 1084

Schwarzer Küpenfarbstoff aus N-Methyl-1,2-(1'-oxybenzocarbazol) und Isatin- α -anilid durch Kondensation mit Essigsäureanhydrid. Küpe: gelb.

zeigt die gleiche Farbvertiefung von Blau nach Schwarz, sowie der Benzocarbazolkomplex in das Molekül eintritt, eine Tatsache, welche die allgemeine Gültigkeit dieser wichtigen Beobachtung erhärtet.

Zusammenfassend kann in bezug auf die indigoideen Farbstoffe gesagt werden, daß sich die Fortschritte der letzten 10 Jahre auf den gewohnten Bahnen bewegten, und daß durch das Erscheinen der neuen Naphthol-AS-Kombinationen, wie diese bei den Azofarbstoffen beschrieben wurden, nur noch jene Produkte technisches Interesse bieten, welche gegenüber den Konkurrenzprodukten in Bezug auf Echtheiten und Preis einen wesentlichen Vorteil bieten. Dies ist bei den neuen Indigosolen und einigen Druckfarbstoffen¹⁾ dieser Reihe unbedingt der Fall. Große Überraschungen sind in Zukunft aber nicht zu erwarten.

Sechstes Kapitel.

Die Anthrachinonfarbstoffe.

Das Gebiet der Anthrachinonfarbstoffe und die damit verwandten Verbindungen sind seit dem Erscheinen des Hauptwerkes sehr stark bearbeitet worden. Dabei sind viele neue und interessante Beobachtungen gemacht worden, aber der Prozentsatz an technisch wertvollen Erfindungen ist gering. Neben den Anthrachinonverbindungen und den daraus erhältlichen Benzanthronen wurden auch ganz neue Körper zur Gewinnung von echten Farbstoffen herangezogen. Ich nenne z. B. die Anthanthrone und die Dibenzpyrenchinone, sowie die komplizierten heterozyklischen Küpenfarbstoffe, die aus 1,4,5,8-Naphthalintetracarbonsäure erhalten werden (s. d.). Die Tatsache, daß eine ganze Reihe von hervorragend echten Anthrachinonküpenfarbstoffen die unangenehme Eigenschaft haben, die Baumwollfaser beim Belichten des gefärbten Materials zu schädigen (morsch werden), ist dem Koloristen seit langem bekannt. Ich nenne das Indanthrengoldorange G (Pyranthron) (s. Hauptwerk S. 612), welches ein charakteristischer Vertreter der faserschädigenden Küpenfarbstoffe ist.

¹⁾ Z. B. Cibabraun 2R.

Auch das Indanthren gelb GK (Hauptwerk S. 573) gehört in diese Reihe¹⁾. Man hat nun gefunden, daß z. B. Acylaminoanthrachinonfarbstoffe (Algolfarbstoffe) ihre schädigende Wirkung verlieren, wenn an Stelle der gewöhnlichen Benzoylradikale andere Acylreste eingeführt werden. Ich nenne den Chinolin-6'-carbonsäurerest, welcher in Aminoanthrachinone eingeführt Algolfarbstoffe liefert, die bei rein gelber Nuance keinerlei Faserschädigung zeigen¹⁾. Auch die Farbstoffe vom Typus des Indanthren-scharlach 2 G oder des Indanthrenrotbraun 5 RF (s. S. 105) zeigen keinerlei Faserschädigung. Über die Gründe dieser technisch sehr wichtigen Beobachtung kann man heute nur Vermutungen aufstellen. Vielleicht ist der Grund darin zu suchen, daß durch die heterocyklischen Ringe (Chinolin, Imidazol u. a. m.), welche starke Fluoreszenz aufweisen, durch physikalische Transformation des Lichtes die Bildung von Wasserstoffsuperoxyd oder Ozon bei der Belichtung verhindert wird. Siehe *Wiszewianski*, Diss. E. T. H. Zürich, 1935.

Anthrachinon und Ausgangsmaterialien der Farbstoffe.

Es können hier nur die wichtigsten Ergebnisse der letzten Jahre erwähnt werden insofern diese im Zusammenhang mit den Fortschritten der Farbstoffindustrie stehen.

Das Verfahren von *A. Wohl* zur Anthrachinongewinnung, welches bereits im Hauptwerke erwähnt wurde (S. 480, D.R.P. 349089 14, 838) hat sich im großen bewährt. Es werden durch die Oxydation mit Luft in Gegenwart von Vanadiumsalzen praktisch quantitative Ausbeuten an Anthrachinon aus reinem Anthracen erhalten. Die Reinigung des Ausgangsmaterials erfolgt nach der bekannten Pyridinmethode. Über die Reinigung von Anthracen siehe auch *J. Ind. Eng. Chem.* Dezember 1928, S. 1330 durch selektive Oxydation des Carbazoles mit Titanoxyd, KOH, KCN oder KNO₃ bei 360° in Gasform. Man kann auch Ferrioxyd-Titanoxyd verwenden. Carbazol und Phenanthren werden oxydiert. Ferner Krystallisation des Rohanthracens aus Furfurol, D.R.P. 488527, 16, 1185 *Selden Cie.* Pittsburg. Auf die zahlreichen Vorschläge, die *Hellersche* Synthese auszubauen, sei noch besonders verwiesen. Man kann aus substituierter o-Benzoylbenzoesäure die verschiedensten Anthrachinone herstellen und ich verweise in diesem Zusammenhange auf die Ansprüche, wie sie in der Patentsammlung von *Friedlaender* fortlaufend registriert werden. Die Frage, welche die beste Methode sei, wird jeweils nur die genaue Berechnung ergeben. Es wird heute nach drei Methoden erfolgreich Anthrachinon fabriziert.

Die Sulfuration und die Nitrierung des Anthrachinons sind von *K. Lauer*: *J. pr.* (2) 130, 185, 254; 135, 164; vgl. 135, 182, 204, 361; 137, 161 (Sulfuration) und *E. Hefti* (Dinitrierung) eingehend einer neuen Prüfung unter-

¹⁾ Siehe *M. Kunz*, *Annuaire* 1933, 208.
Fierz, Farbstoffe. Erg.-Bd.

zogen worden. Die erhaltenen Mengenverhältnisse der verschiedenen Isomeren muß man in der Originalliteratur nachlesen. Es wurden z. T. gegenüber den älteren Angaben ziemlich verschiedene Zahlen gefunden, die der Wirklichkeit aber wohl recht nahe kommen dürften. Die Schmelzpunkte der verschiedenen Dinitroanthrachinone wurden von *Hefti* sehr genau bestimmt. Sie sind die gleichen wie jene, welche an Präparaten von Dr. *R. E. Schmidt* (Zürich) bestimmt wurden. Der Vollständigkeit halber seien einige wenige Daten über die Dinitroanthrachinone angegeben.

Ausbeuten und Schmelzpunkte der Dinitroanthrachinone nach *E. Hefti*:
Helv. 14, 1404 ff. (1931):

1,5-Dinitroanthrachinon	Ausbeute: 41 %	Schmelzpunkt (korr.)	385 ⁰
1,8-	„	37 %	„ „ 312 ⁰
1,6-	„	15 %	„ „ 392 ⁰
1,7-	„	unsicher, unscharfer Schmelzpunkt	

Über die Absorptionsspektren, wie diese zur Identifizierung der reinen Körper dienen, muß man sich im Original informieren. Ebenso über die Nitroaminoanthrachinone, welche eine gewisse Bedeutung zur Darstellung des Indanthren gelb 3 GF erlangt haben. Siehe auch S. 81.

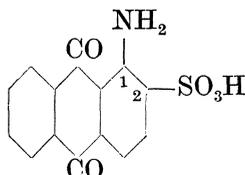
Von den übrigen einfacheren Derivaten des Anthrachinons ist wenig zu sagen. Erwähnt sei, daß man neuerdings das 2-Aminoanthrachinon in einigen Werken aus 2-Chloranthrachinon und Ammoniak bei höherer Temperatur und Druck fabriziert¹⁾. Dagegen hat man noch kein Verfahren gefunden, nach welchem es möglich wäre, das 1-Aminoanthrachinon in ganz befriedigender Ausbeute zu gewinnen. Die Angabe des Hauptwerkes, nach welcher man über 90 % der Theorie an 1-Aminoanthrachinon aus der 1-Sulfonsäure mit Ammoniak in Gegenwart von m-Nitrobenzolsulfonsäure bekomme, (D.R.P. 391073, 14, 847, Hauptwerk S. 491) ist nicht richtig. Man erhält allerdings über 90 % Rohprodukt, welches jedoch bei der Reinigung nur rund 74 % an chemisch reinem 1-Aminoanthrachinon ergibt.

Das 2,6-Diaminoanthrachinon findet neuerdings Verwendung zur Darstellung eines interessanten Anthrachinon-bis-thiazols (siehe S. 88). Der Schmelzpunkt dieses Körpers ist nach *Koch* und *Monsch*²⁾ 326 bis 330⁰ korr. unscharf. Man stellt dieses Diamin aus reiner 2,6-Anthrachinondisulfonsäure nach bekannter Methode her (S. 491 des Hauptwerkes). Ausbeute ca. 70 % d. Th.

¹⁾ Genaue Angaben findet man in „Industrial und Engineering Chemistry“ *Groggins* und *Newton*: April 1929, S. 369; siehe a. D.R.P. 295624 (B.A.S.F.) 13, 398; Beispiel 2.

²⁾ *Monsch, A.*, Diss. E. T. H. Nr. 615. *Koch, J.*, Diss. E. T. H. Nr. 717, beide Zürich. — Neben den zahlreichen Mittellungen über neue Anthrachinonderivate nenne ich noch besonders die interessanten Ansprüche, die in der Patentliteratur bekanntgegeben wurden. Es sind Verfahren zur Gewinnung von Dianthrenen, 2,7-Dinitroanthrachinon u. v. m., die vorläufig keine technische Bedeutung erlangt haben, die aber wissenschaftlich bemerkenswert sind. Man findet derartige Angaben z. B. in den Bänden 15—18 der Patentsammlung von *Friedländer* unter: „Anthrachinonfarbstoffe“. Eine ausgezeichnete Zusammenstellung darüber in der Dissertation von *J. Koch*: „Zur Kenntnis des 2,6- und 2,7-Diaminoanthrachinons und der Anthrachinonthiazolküpenfarbstoffe“ (1932).

Von den verschiedenen Aminosulfonsäuren des Anthrachinons wurde die 1-Aminoanthrachinon-2-sulfonsäure besonders untersucht. Man erhält sie nach verschiedenen Methoden aus 1-Aminoanthrachinon mit starker Schwefelsäure oder rauchender Schwefelsäure. Die Patentsammlung „*Friedlaender*“ enthält mehrere Vorschläge, z. B. D.R.P. 484997, 16, 1248, 1249; D.R.P. 503135, 18, 1235. Diese Sulfonsäure:



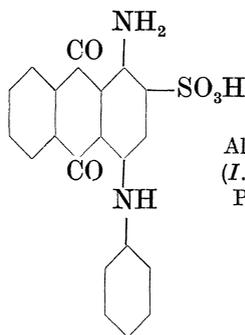
z. B. D.R.P. 484997 (*I. G.*) und D.R.P. 489460 (*Imp. Chem. Ind. Ltd.*) 16, 1248

ist das Ausgangsmaterial zur Darstellung des schönen Alizarinsaphirol A und 3 R, s. d.

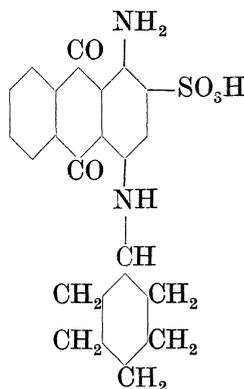
Von den übrigen einfacheren Derivaten des Anthrachinons ist folgendes zu sagen: Die Aminoderivate, wie das 1,4-Diaminoanthrachinon, das 1,4,5,8-Tetraaminoanthrachinon, deren Alkyl- bzw. Arylderivate sowie einige Methoxyderivate werden als wichtige Farbstoffe für Acetatseide verwendet. Sie zeichnen sich durch lebhaftere Nuance und gute Lichtechtheit aus. Dagegen sind sie mit Hydrosulfit nicht ätzbar. Als Acetatseidenfarbstoffe sind sie leicht acet unlöslich.

Saure Anthrachinonfarbstoffe.

Das unter dem Namen Alizarinsaphirol A in den Handel gebrachte Derivat von der Formel:



Alizarinsaphirol A
(*I. G.*) A und By.
Patente s. w. u.

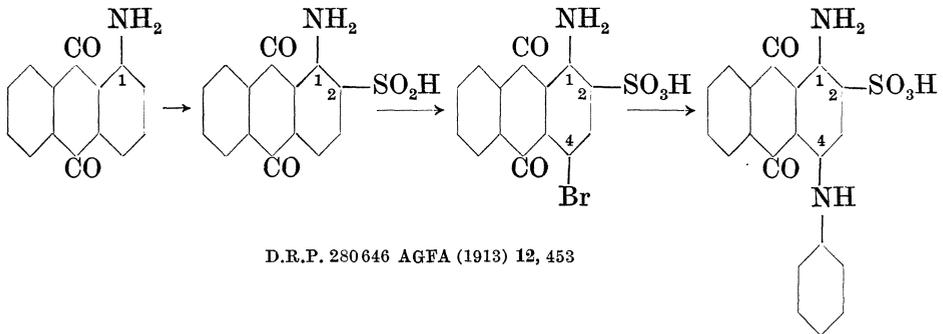


Alizarinsaphirol 3 R
(*I. G.*) auch
Alizarinsaphirblau

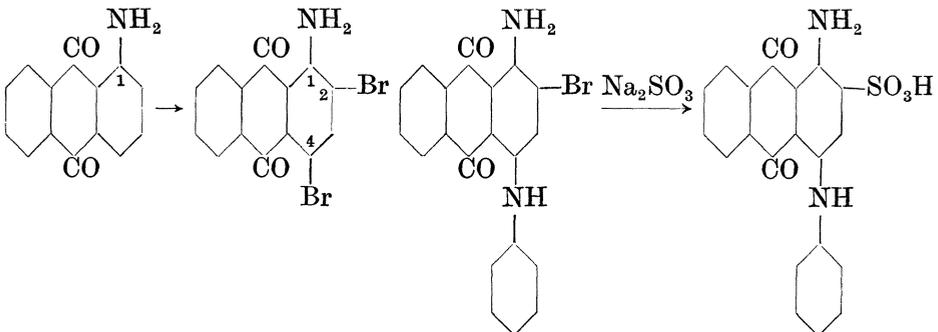
ist schon früher von den *Farbwerken Meister Lucius und Brüning* unter dem Namen Alizarindirektblau A (*Herzberg*, 1913)¹⁾ bekannt gewesen. Es wurde von der *I. G. Farbenindustrie A. G.* unter dem Namen Alizarinsaphirol A weitgehend geschützt und durch Variation der Komponenten ausgebaut. Die erhaltenen Färbungen zeichnen sich durch lebhaftere Nuancen

¹⁾ Angabe von *G. Kraenzlein* in *Freiburg* I. Br. 12. Juni 1933.

aus. Gegenüber dem klassischen Alizarinsaphirol¹⁾ B und SE (Hauptwerk S. 520) haben diese neuen Produkte den großen Vorteil der Säureechtheit und der Salzwasserechtheit. Sie gehören zu den wichtigsten sauren lichtechten Produkten der ganzen Farbenchemie. Die Marke 3 R, erhalten aus Hexahydroanilin, zeichnet sich durch einen sehr reinen rotstichig blauen Ton aus, der den Triphenylmethanfarbstoffen ebenbürtig ist. D.R.P. 456 114, 16, 1304; 485 521, 16, 1306. Man kann diese Farbstoffe auf verschiedene Arten erhalten, indem man entweder von der 1-Amino-2-sulfonsäure des Anthrachinons ausgeht, wie es das D.R.P. 280 646, 12, 453 vorschlägt (vgl. D.R.P. 288 665, 12, 454):



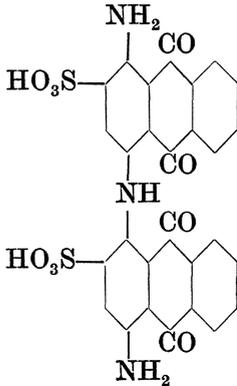
oder man kann das bekannte Kondensationsprodukt des 1-Amino-2,4-dibromanthrachinons mit aromatischen Aminen nachträglich durch Behandlung mit Sulfid in die Sulfonsäure überführen. D.R.P. 288 878, 12, 453, By. (1914).



Durch Ersatz des Br-Atoms durch die CN-Gruppe verschiebt sich die Nuance stark nach Blaugrün. D.R.P. 486 875 *I.G.* 16, 1309.

Zu den neuen sauren Anthrachinonfarbstoffen gehören noch eine große Zahl von Farbstoffen, die nur zum verschwindenden Teil in die Musterkarten der Farbstofffabriken aufgenommen wurden. Ich nenne das schöne, sehr lichtechte Alizarinlichtgrau 2 BL, welches nach meinen Untersuchungen ein Diaminoanthrimid ist und welches die nachfolgende Konstitution hat:

¹⁾ Über die Methylierung derartiger Farbstoffe mit Formaldehyd siehe z. B. D.R.P. 443 585, 15, 670 (*I.G.*). Über Sulfone der unsulfurierten Produkte. D.R.P. 405 643, 14, 857 Acetatseidenfarbstoffe. *British Dyestuffs Corp.*

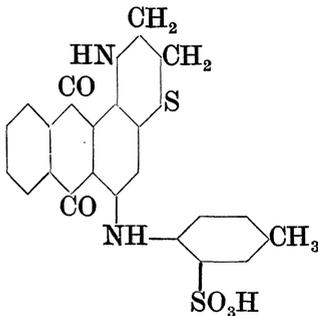


Alizarinlichtgrau 2 BL I. G.

D.R.P. 414 865, 15, 681, I. G. S.P. 105 715,
106 423—424.

Es ist ein sehr echter Farbstoff, welcher aber nicht besonders egalisiert. Siehe auch meinen Vortrag über die Analyse der Farbstoffe im J.S.D.C. Mai 1929, 45, 137.

Zu erwähnen sind auch die grünen sauren Anthrachinonfarbstoffe, welche den Thiomorpholinring enthalten:



D.R.P. 455 639, 16, 1233, I. G.

466 894, 16, 1314, I. G.

465 435, 16, 1315, I. G.

Grüner saurer Farbstoff.

Ob derartige Farbstoffe im Handel sind, entzieht sich meiner Kenntnis (siehe auch *Fritz Mayer*: Künstliche Organische Farbstoffe, S. 175, 3. Aufl.).

Beizenfärbende Anthrachinonfarbstoffe vom Typus des Alizarins.

Die einst überragende Stellung, welche das Alizarin und die ihm nahe verwandten Polyoxyanthraquinone einnahmen, hat sich stark zugunsten der Farbstoffe vom Typus des Naphthol-AS verschoben. Ob das Alizarin ganz verschwinden wird, kann heute noch nicht mit Bestimmtheit behauptet werden, weil sich das Türkischrot noch immer besonders in der Druckerei und auch in der Strangfärberei behauptet. *Georg Kraenzlein* sagte in seinem Vortrage, welchen er am 12. Juni 1933 in Freiburg i. Br. gehalten hat, daß das Alizarin ein „sterbender Farbstoff“ sei. In Anbetracht der Tatsache, daß noch immer bedeutende Mengen dieses Farbstoffes besonders in Frankreich verbraucht werden, weil die Nuance des Türkischrot, verbunden mit hervorragender allgemeiner Echtheit, noch nicht übertroffen ist, kann noch nichts Bestimmtes gesagt werden. Das Alizarin ist eben nicht nur ausgezeichnet, sondern auch billig. Jedenfalls ist es

bezeichnend, daß bis heute nur eine Naphthol-SA-Kombination die Reinheit des Alizarinrot erreicht; ob das Naphthol-SA ITR, kombiniert mit der ITR-Base (siehe S. 36), das Alizarin gänzlich verdrängen wird, hängt lediglich davon ab, ob dieser Monoazofarbstoff wirklich lebhafter und echter als sein alter Konkurrent befunden wird. Daß auch der Preis eine Rolle spielt, ist selbstverständlich.

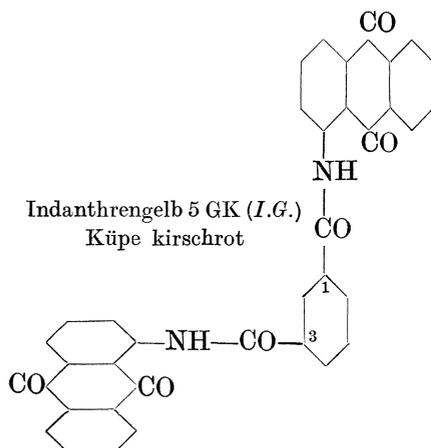
Die anderen Oxyanthrachinone sind dagegen beinahe verschwunden, sogar das Alizarinorange und Alizarinblau gehen langsam auch in der Druckerei zurück (siehe Hauptwerk S. 533).

1-Acylaminoanthrachinone (Algol-Farbstoffe, auch Indanthrenfarbstoffe).

Die verschiedenen Benzoyl-1-aminoanthrachinone wurden bereits in dem Hauptwerk auf S. 571—578 eingehend beschrieben und neue Gesichtspunkte sind nur wenige zu verzeichnen. Neu ist die Verwendung des von *H. Staudinger* entdeckten Oxalylchlorides zur Verknüpfung von Aminoanthrachinonen an Stelle des bereits verwendeten Succinylrestes. Die damit erhaltenen Farbstoffe sind billiger und auch in manchen Fällen lebhafter und echter.

Ferner wurde die Isophthalsäure (1,3-Benzoldicarbonsäure) sowie die 4,4'-Diphenyldicarbonsäure vorgeschlagen. Von den bekannt gewordenen neueren Farbstoffen, welche in diese Gruppe gehören, seien zwei genannt.

Das Indanthregelb 5 GK, welches untenstehende Konstitution hat:

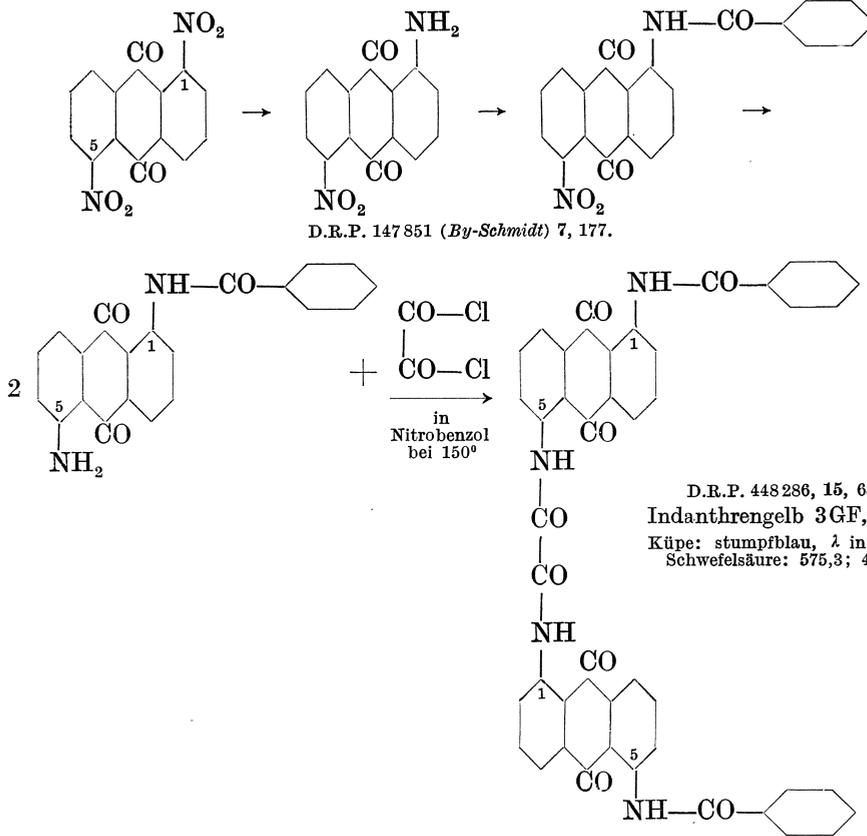


Die Küpenfarbstoffe erhalten aus der 4,4'-Diphenyldicarbonsäure und 1-Aminoanthrachinon sind viel lebhafter und farbstärker als jene aus Benzoylchlorid. D.R.P. 544918, 18, 1284. Es ist mir nicht bekannt, ob sie im Handel sind.

D.R.P. 469019 (*I.G.*) 16, 1338, Beispiel 5 der Tabelle. Siehe auch das D.R.P. 436536, 15, 683, in welchem meta-substituierte Benzoylchloride zur Acylierung vorgeschlagen werden. Ferner D.R.P. 432579, 15, 684 (*I.G.*, *K. H. Meyer*) Naphthoylderivate.

Dann nenne ich das schöne Indanthregelb 3 GF, erhalten aus 1-Amino-5-benzoylaminoanthrachinon und Oxalylchlorid. Es wird in dem D.R.P. 448286, 15, 686 geschützt. *E. Hefti* hat seine Darstellung in den *Helv.* 14, 1413ff. eingehend beschrieben. Die Reaktionen, welche zu diesem Farbstoff führen, werden durch folgende Formeln veranschaulicht:

Korrektur: Die auf S. 575 des Hauptwerkes angegebene Konstitution des Algolbrillantviolett RK oder Indanthrenviolett RK ist dahin richtig zu stellen, daß an Stelle des ortho-Anisylchlorides das para-Derivat verwendet wird.



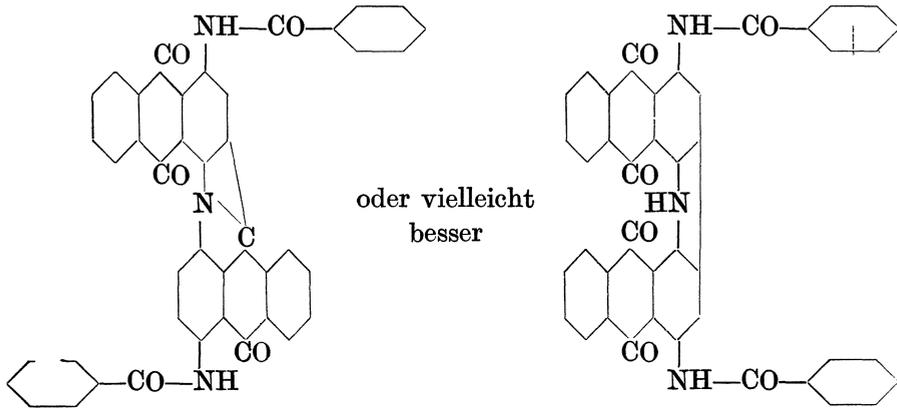
Statt von 1,5-Nitroaminoanthrachinon auszugehen, kann man aber auch das 1,5-Diaminoanthrachinon mono-benzoylieren, eine Reaktion, die nicht ganz einheitlich verläuft und zu Gemischen von Monobenzoyl- und Dibenzoyldiaminoanthrachinon-1,5 führt, welche man vorerst trennen muß. Letztere Reaktion ist in verschiedenen Patentschriften der *I. G. Farbenindustrie A. G.* und der *British Dyestuffs Corporation* (Imperial Chemical) eingehend beschrieben, z. B. in den D.R.P. 522787, 17, 1208 und 462053 16, 1262.

Es sind außer diesen Farbstoffen noch sehr viele patentiert worden, aber sie scheinen nicht auf den Markt gebracht zu werden. Näheres gibt die Patentsammlung von *Friedlaender* und auch das ausgezeichnete Buch von *Fritz Mayer*, welches ich wiederholt erwähnt habe.

Anthrachinoncarbazol-Farbstoffe

Die bereits im Hauptwerke auf S. 567 und 584 beschriebenen Anthrachinoncarbazole sind neben den später zu behandelnden Derivaten der Naphthalintetracarbonsäure die wichtigsten braunen Farbstoffe des Anthrachinongebietes geblieben. Die interessanten Nuancenverschiebungen, die sich aus der Verschiebung der Stellungen der NH-CO-Aryl-Gruppe

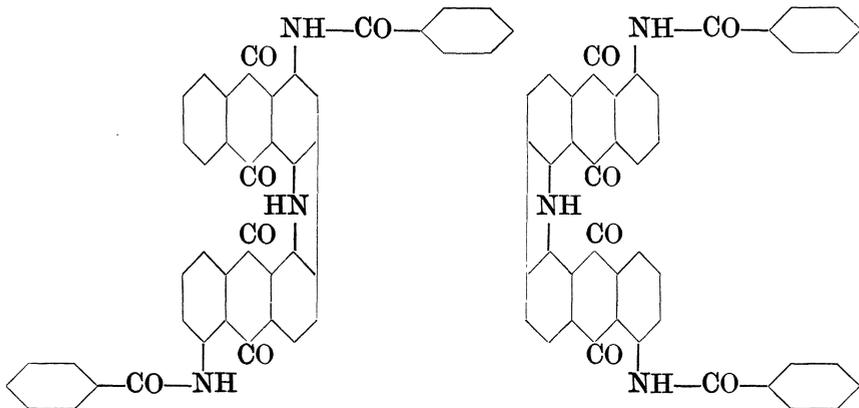
ergeben, werden am einfachsten durch untenstehende Formelbilder erläutert.



oder vielleicht
besser

Indanthrenolive R (*I. G.*)

D.R.P. 239 544 (By) 10, 638



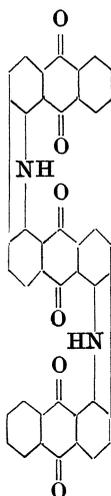
Indanthrenbraun R
D.R.P. 239 544, By. 10, 638

Indanthrengoldorange 3 G (*I. G.*)
D.R.P. 239 544, 249 000, *Cassella* 11, 621

Die Kondensation zum Carbazolring erfolgt je nach der zu behandelnden Verbindung mit AlCl_3 , $\text{AlCl}_3 + \text{Pyridin}$ (wobei bedeutend weniger AlCl_3 gebraucht wird), $\text{AlCl}_3 + \text{NaCl}$, $\text{AlCl}_3 + \text{NH}_3$, H_2SO_4 , SO_3HCl . Vgl. D.R.P. 451 495, 16, 1345; 470 550, 16, 1347; 240 080, 10, 639. Die Benzoylgruppen lassen sich leicht abspalten, oft bereits während der Kondensation, vgl. D.R.P. 491 428, *I. G.* 16, 1349. Siehe auch *F. Mayer*: *Künstl. organ. Farbstoffe*, S. 181, sowie *R. E. Schmidt*: *Z. Ang.* 41, 42 (1928)¹⁾.

Ein bis-Carbazol des Anthrachinons ist das Indanthrenbraun GR, welches auf ähnliche Weise wie die oben beschriebenen Carbazole entsteht. Es hat die Formel:

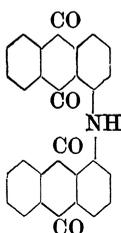
¹⁾ Sehr wichtige Mitteilungen über diese und viele andere Synthesen nach *Friedel* und *Crafts* macht *Georg Kraenzlein* in seinem ausgezeichneten Buche „Das Aluminiumchlorid in der organischen Synthese“, 2. Auflage, Berlin 1933. Ferner *F. Mayer*: *Künstliche organische Farbstoffe*, S. 181 und *R. E. Schmidt*, *Z. Ang.* 41, 42 (1928).



Dieser Farbstoff entsteht durch Kondensation von 1-Chloranthrachinon mit 1,5-Diaminoanthrachinon und nachfolgende Cyclisierung mit NaOH. Schmilzt man dagegen das Dianthrimid mit AlCl_3 , so entsteht die Marke BR.

Die genaue Konstitution dieser beiden Farbstoffe ist unsicher. Siehe auch Hauptwerk S. 607. D.R.P. 230407, By, 10, 639; 262788 M.L.B. 11, 618.

Das Alcolgrau B schließlich ist das einfache 1,1'-Dianthrachinonylamin. (Indanthrengrau K oder GK?). Auch dieses kann man natürlich zum Carbazol cyclisieren. Durch Substitution der p-ständigen Wasserstoffatome in diesem einfachen Farbstoff gelangt man zu Produkten verschiedenster Nuancen. Siehe auch *Fritz Mayer*: Künstliche Organische Farbstoffe, 3. Aufl., S. 181.



Das mit Indanthrenolive 3 G bezeichnete Produkt entsteht aus Anthracen und Chlorschwefel (S_2Cl_2) und ist bereits im Hauptwerk auf S. 617 erwähnt. Interessant ist es, daß man die tiefblaue Küpe dieses Farbstoffes durch Alkylierungsmittel sehr echt auf der Faser fixieren kann. Indanthrendunkelblau GBE. D.R.P. 396401, 14, 889 (*Kalischer*).

Die anderen Marken Indanthrenbraun G und 2 G sind Mischungen, welche aus Indanthrenbraun R und Indanthrenolive R oder 3 G u. a. ähnlich färbenden Farbstoffen hergestellt werden. Derartige Mischungen erkennt man meist sehr leicht schon bei der einfachen Betrachtung mit einem gewöhnlichen Vergrößerungsglase.

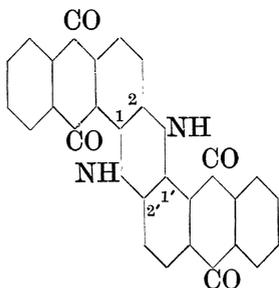
Es sei noch besonders darauf aufmerksam gemacht, daß die verschiedenen Firmen die Namen ihrer Farbstoffe je nach dem Sortiment, in welchem sie auf den Markt kommen, willkürlich ändern, so daß die hier gegebenen Phantasienamen keinen Anspruch darauf machen, absolut

korrekt zu sein. Eine gute tabellarische Übersicht über die alten und die neuen Bezeichnungen findet man in *Berl-Lunge* Bd. 5, 1339 (*Fierz und Monsch*): Organische Farbstoffe.

Küpenfarbstoffe des Anthracens, welche durch Anlagerung neuer Ringgebilde entstehen.

Trotz großer Arbeit haben sich auf diesem Gebiete für die Farbenindustrie nur wenige Verfahren von Bedeutung ergeben. Die alten ausgezeichneten Farbstoffe, welche schon im Hauptwerke von S. 584ff. beschrieben wurden, sind zwar in verschiedenen Einzelheiten verbessert worden, aber prinzipiell neue Farbstoffe sind nur ganz wenige auf dem Markte erschienen. Ich nenne die nachher zu beschreibenden interessanten Anthrachinon-Thiazole und Bisthiazole (S. 87).

Die Betrachtungen, welche *E. Schwenk*¹⁾ über die Indanthrenbildung aus 2-Aminoanthrachinon aufgestellt hat, sind noch von japanischer Seite weiter geführt worden, aber neue Tatsachen sind kaum zu verzeichnen. Man stellt heute das Indanthrenblau RS wohl überall durch Schmelzen von reinem 2-Aminoanthrachinon mit Kaliumhydroxyd im Gemisch mit Natrium- oder Kaliumacetat nach der bereits erwähnten *Popeschen* Methode dar, D.R.P. 382178, 14, 871. Die Schmelztemperatur darf nicht über 210° gehen und die Schmelzdauer soll möglichst kurz bemessen sein, weil das gebildete Indanthren fortlaufend zerstört wird. Als Material für den Schmelzkessel verwendet man allgemein Nickel oder eine der neuen rostfreien Legierungen (Chrom-Nickel-Stahl, V2A u. a.). Wichtig ist es, nach der Schmelze die Leukoverbindung abzufiltrieren, auszuwaschen und erst darauf zu oxydieren. Durch diese Reinigung entfernt man die meisten Verunreinigungen, wie Alizarin, Flavanthren, falls sich dieses gebildet hat, und andere nicht genauer bekannte Nebenprodukte. Die Angaben von *Toshio Maki* (*Journ. Soc. chem. Ind. Japan* (Suppl.) **32**, 300 B, 303 B; **33**, 456 B; **34**, 249 B, 253 B; **36**, 44 B, 199 B), nach welchen man bis zu 55 % an reinem Indanthren:



Ganz reines Indanthren wird unter dem Namen Indanthrenbrillantblau FF u. a. Namen verkauft

erhalten soll, sind bestimmt zu hoch gegriffen und ich glaube, daß man sich mit 43 % der Theorie an wirklich reinem Indanthren begnügen muß.

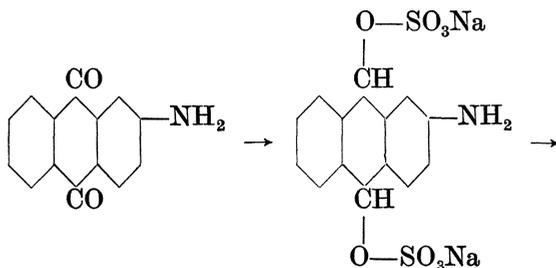
¹⁾ Hauptwerk S. 591.

Durch weitere Reinigung, sei es des Ausgangsmaterials, sei es des fertigen Farbstoffes, gelingt es, weitere Verunreinigungen zu entfernen. Dies wird z. B. durch energische Oxydation des in konzentrierter Schwefelsäure gelösten Farbstoffes mit Mangansuperoxyd u. a. Oxydationsmitteln bewirkt. D.R.P. 498 292 und zahlreiche Zusätze. 17, 1214 u. ff.

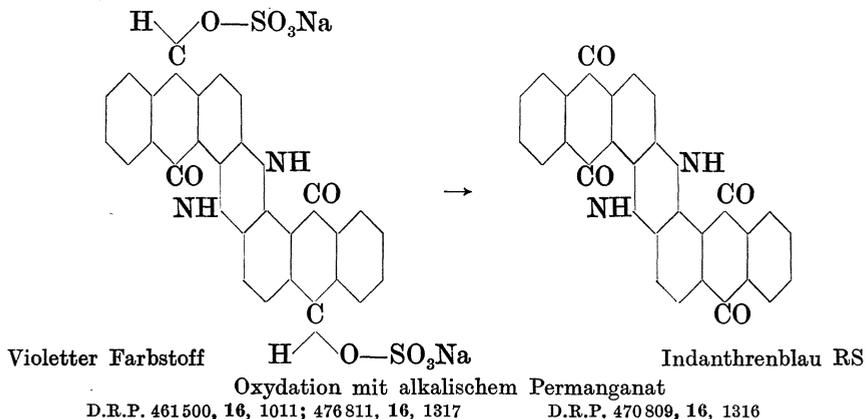
Die Frage, warum ein vollkommen einheitliches N-Dihydro-1,2,1',2'-anthrachinonazin (Indanthrenblau RS) wesentlich reiner färbt, braucht wohl nicht diskutiert zu werden. Dagegen ist es bemerkenswert, daß derartige Farbstoffe in der Tat, wenn auch nicht ganz chlorecht, so doch wesentlich widerstandsfähiger gegen Chlor sind. Meiner Meinung nach handelt es sich hier um eine physikalisch-kristallographische Frage. Dadurch, daß der vollkommen reine Farbstoff ein kompaktes (dichteres) Kristallgitter aufweist, dringt die unterchlorige Säure nicht in das Innere des Farbstoffmoleküles ein und oxydiert es nur an der Oberfläche, wobei der nicht angegriffene Teil durch die dünne gelbe Oxydationsschicht durchscheint. Hier liegen vielleicht analoge Verhältnisse vor, wie bei den interessanten Mischkristallen, welche *H. Grimm* in seinem D.R.P. 419 664 und 430 209, 15, 1001—1004 beschrieben hat. Es wird dort gezeigt, daß das an sich sehr empfindliche Bariumpermanganat durch Einlagerung in ein resistentes Gitter (z. B. Bariumsulfat) gegen schweflige Säure und andere Chemikalien unempfindlich wird. In die gleiche Kategorie der Erscheinungen gehören u. U. die komplexen Molybdän- und Wolfram-Triphenylmethanfarbstoffe (Fanalfarben), welche ebenfalls bemerkenswert echt sind. Daß Metalle sich mit einer unsichtbaren Oxydschicht bedecken und dadurch inoxydabel werden, ist beim Blei, Zink, Magnesium und Aluminium längst bekannt.

Es sind auch zahlreiche Vorschläge für die Chlorierung des Indanthrens gemacht worden, aber es würde zu weit führen, wenn ich sie alle aufzählen würde. Man halogeniert (chloriert, bromiert) in wässriger Lösung (Königswasser) in konzentrierter oder verdünnter Schwefelsäure, in Nitrobenzol, in Chlorsulfonsäure (sehr wichtig!) und in anderen Lösungs- oder Suspensionsmitteln. Je nach den Bedingungen entstehen etwas verschiedene Halogen-Indanthrene, welche unter den bekannten Namen, die schon im Hauptwerke angegeben wurden, im Handel anzutreffen sind. Daß man auch mit Sulfurylchlorid, Antimonpentachlorid, FeCl_3 , u. a. m. halogeniert, sei noch erwähnt. Die Patentsammlung von *Friedlaender* gibt darüber die nötigen Details.

Wissenschaftlich interessant, aber in der Technik nicht verwendet, sind die Verfahren, welche von *Schirmacher* einerseits und *Kopetschni* andererseits aufgefunden wurden. Die Methode *Schirmachers* (*I. G.*) beruht auf der Bildung des O-Schwefelsäureesters des reduzierten 2-Aminoanthrachinons und darauf folgende Oxydation zum O-Schwefelsäureester des Indanthrens, welcher darauf zum Indanthren hydrolysiert wird:



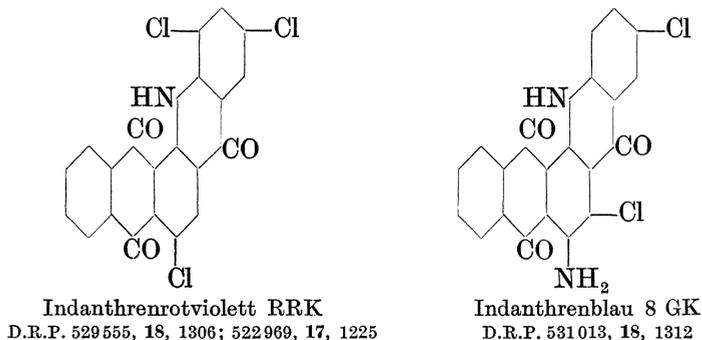
Diese Veresterung erfolgt nach den gleichen Prinzipien wie jene bei den Indigosolen (s. d. S. 70).



Die Synthese *Kopetschnis*, welche über das 1-Mercapto-2-aminoanthraquinon verläuft (Kondensation dieser Verbindung mit 1-Chlor-2-amidoanthraquinon), wurde bereits im Hauptwerke auf S. 595 beschrieben. D.R.P. 356 922 und D.R.P. 357 767, 14, 890, 891.

Anthrachinonakridone.

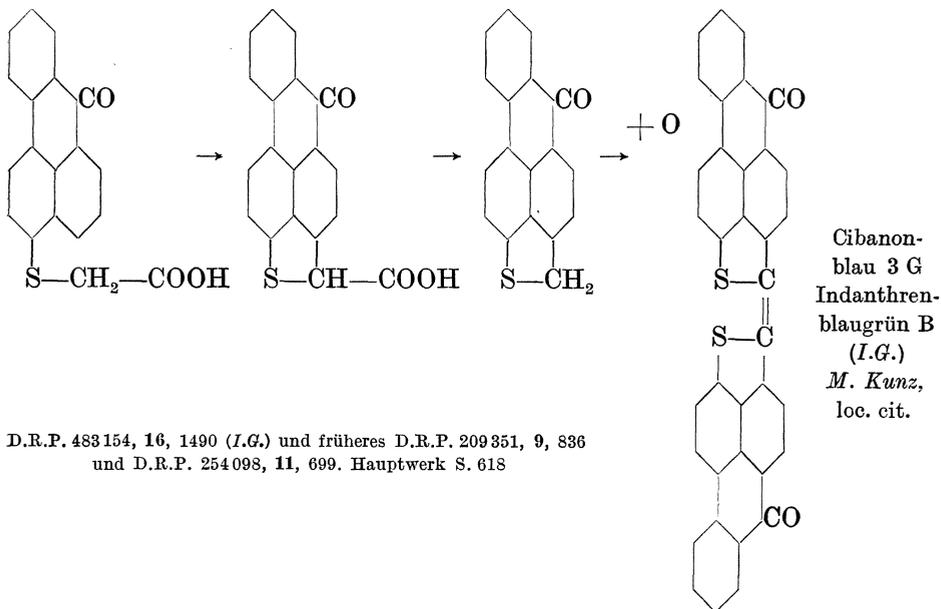
Die Farbstoffe vom untenstehenden Typus wurden schon im Hauptwerke S. 599 eingehend beschrieben und prinzipiell neue Farbstoffe sind nicht bekannt geworden. Es wurde gefunden, daß der Farbton dieser von *F. Ullmann* erfundenen Farbstoffe durch die Stellung der Halogenatome, welche man in den Benzolkern des Moleküls einführt, stark verändert werden kann. Es sei der blaurote Farbstoff des D.R.P. 529 555, 18, 1306, sowie der blaue Farbstoff des D.R.P. 531 013 erwähnt:



Die bemerkenswerte Verschiebung von Rot nach reinem Blaugrün ist ein Beispiel dafür, daß es heute noch unmöglich ist, über die inneren Zusammenhänge zwischen Konstitution und Farbe etwas Sicheres und physikalisch Vernünftiges auszusagen¹⁾.

Anthrachinonthiazole.

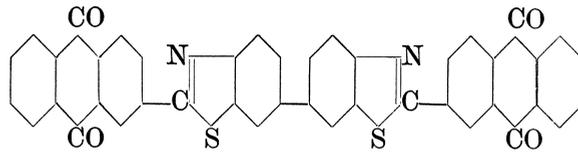
Die Bemerkung, daß es auch in der Anthrachinonreihe Thiazole gebe, daß diese jedoch nicht interessant seien, wie ich sie auf S. 86 des Hauptwerkes gemacht habe, kann nicht mehr aufrecht erhalten werden, seitdem wenigstens zwei Thiazole des Anthrachinons sich als wichtige Küpenfarbstoffe erwiesen haben. Ich nenne hier auch das bereits im Hauptwerk erwähnte Cibanonblau 3 G, welches man heute bestimmt als Thiophen ansprechen darf, nachdem es der *I.G. Farbenindustrie A. G.* gelungen ist, diesen Farbstoff auf eindeutigem Wege zu synthetisieren. D.R.P. 483154, 16, 1490:



D.R.P. 483154, 16, 1490 (*I.G.*) und früheres D.R.P. 209351, 9, 836
und D.R.P. 254098, 11, 699. Hauptwerk S. 618

Thiazole sind auch die beiden Indanthrenfarbstoffe, welche unter den Namen Indanthrengelb GF resp. Algogelb GCN im Handel sind. Das Indanthrengelb GF entsteht beim Zusammenschmelzen von einem Molekül Benzidin mit zwei Molekülen 2-Methylantrachinon mit viel Schwefel. Der sich bildende Thiazolfarbstoff untenstehender Formel ist unrein oder liegt vielleicht in einer recht stabilen Reduktionsstufe vor. Um zu dem lebhaften und wertvollen Gelb zu gelangen, ist es unbedingt nötig, das Rohprodukt in feinverteilterm Zustande in alkalischer Lösung mit unterchloriger Säure zu behandeln.

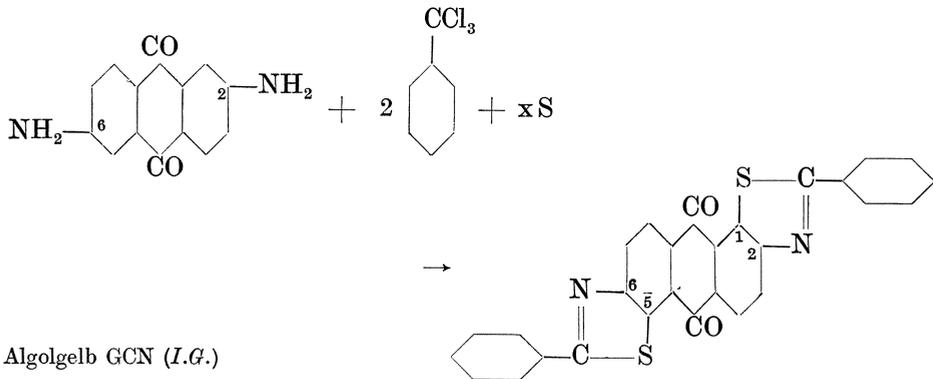
¹⁾ Ich verweise in diesem Zusammenhange auf die hochinteressanten Mitteilungen meines Landsmannes Dr. *Max Kunz* in seinem Vortrage in Mühlhausen und Zürich im Jahre 1933 über „Die heutigen Kenntnisse der Indanthrenfarbstoffe“. Der Vortrag ist abgedruckt in dem Annuare der Association des anciens élèves de l'école supérieure de Chimie de Mulhouse 1933, S. 168—214.



Indanthren gelb GF (I.G.)

D.R.P. 379 615, 14, 887. Über die stufenweise Synthese siehe *v. Weinberg*: B. 63A, 118 (1930); siehe auch *Fritz Mayer*: Künstl. org. Farbst., 3. Aufl. S. 133. Ferner *J. Koch*: Diss. Zürich 1932, Nr. 717, E. T. H.

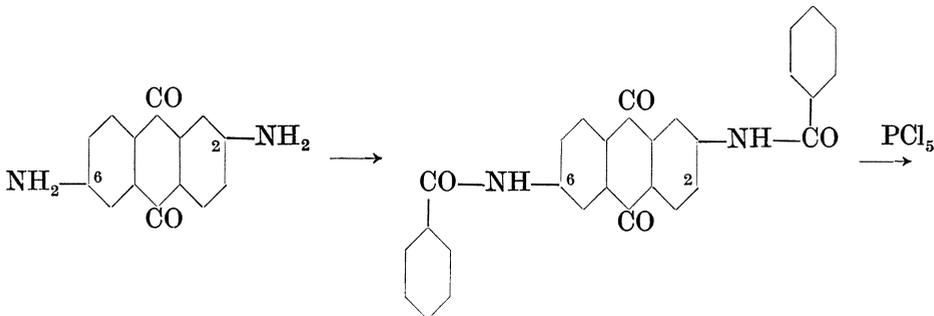
Das Algoldgelb GCN (Antragelb GC (I.G.)), welches durch verschiedene Verfahren geschützt ist, gewinnt man am einfachsten durch Zusammenschmelzen von 2,6-Diaminoanthrachinon mit Schwefel und Benzotrichlorid (I). Es gelingt aber auch, diesen Farbstoff stufenweise herzustellen, indem man zuerst aus dem 2,6-Diaminoanthrachinon die Benzoylverbindung herstellt und diese dann auf dem in den Formelbildern angegebenen Weg in das bis-Thiazol überführt.

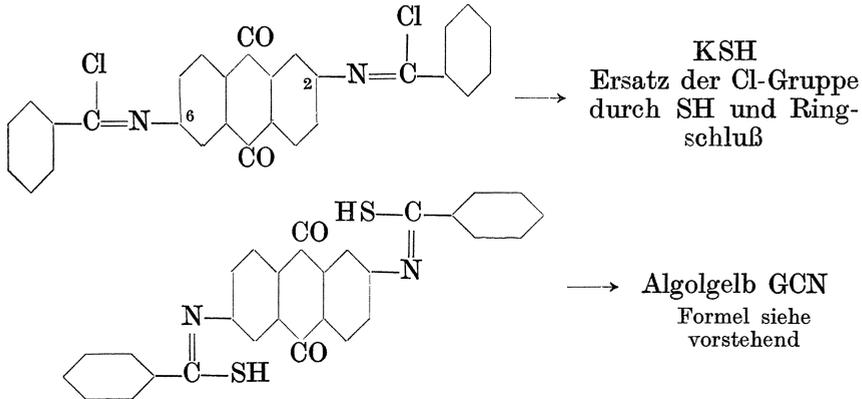


Algoldgelb GCN (I.G.)

Es ist nötig, einen Überschuß an Benzotrichlorid und Schwefel zu verwenden. Genau wie bei Indanthren gelb GF ist es nötig, den rohen Farbstoff nachträglich durch Oxydation zu reinigen.

Auch die stufenweise Synthese ergibt einen reinen Farbstoff in guter Ausbeute. Man geht von der Dibenzoylverbindung des 2,6-Diaminoanthrachinons aus. Diese wird mit Phosphorpentachlorid in das Imidchlorid übergeführt. Aus dem bis-Phenylchlormethyl-iminoanthrachinon entsteht mit Kaliumsulfhydrat die Mercaptoverbindung, worauf der Thiazolring mit konzentrierter Schwefelsäure geschlossen wird zum C-Diphenyl-2, 1, 6, 5-anthrachinondithiazol:





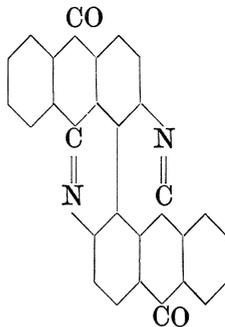
D.R.P. 492447, 16, 1356 und andere D.R.P. 229165, 10, 730; 232711, 10, 731; 260905, 11, 637.

Das Algolgelb GCN färbt ein sehr reines Gelb aus rotvioletter Küpe. Die Lösungsfarbe in Monohydrat ist gelb. Der Farbstoff fluoresciert im ultravioletten Lichte orange.

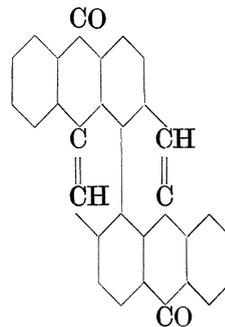
Die Echtheiten dieses Thiazoles sind nicht so gut wie jene des Indanthrengelb GF, dagegen eignet es sich ausgezeichnet zur Erzeugung lebhaft-grüner Töne, besonders in Mischung mit dem schönen Indanthrenbrillantgrün 2 G, s. d.

Benzanthronfarbstoffe; Pyranthron und analoge Farbstoffe.

Die Klasse der wichtigen Benzanthronfarbstoffe, welche im Hauptwerk schon eingehend beschrieben wurden (S. 614), sowie die Farbstoffe vom Typus des Indanthrengelb G (Flavanthron) sind seit dem Erscheinen des Werkes intensiv studiert und technisch ausgebaut worden. Es hat sich aber gezeigt, daß die bekannten Vertreter eigentlich die billigsten und die besten Farbstoffe sind, und daß es sich in erster Linie darum handelt, die Darstellungsmethoden so gut als möglich auszubauen. Auch das Indanthrengoldorange wurde weiter untersucht und die Halogenierungsmethoden weitgehend verbessert. Der Übersichtlichkeit halber seien die Formeln notiert.



Indanthrengelb G
Hauptwerk S. 609



Indanthrengoldorange G (Pyranthron)
Indanthrengoldorange 4 R ist ein Di-tri-
chlorpyranthron
Indanthrenscharlach G ist ein Tri-
tetrabrompyranthron
Hauptwerk ·S. 612

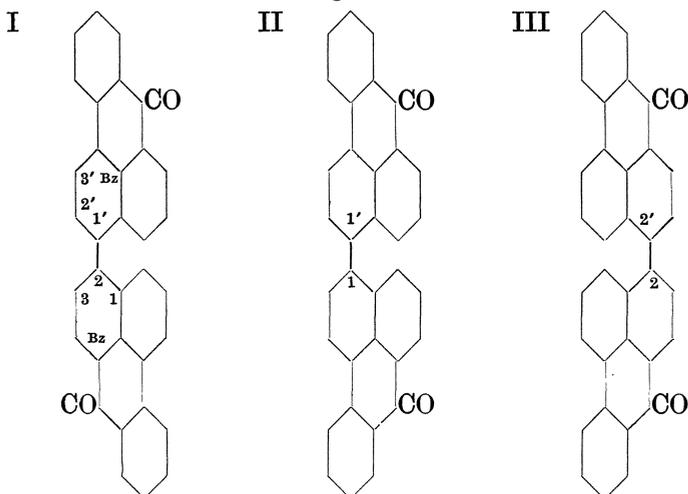
Je nach den Halogenierungsbedingungen entstehen Küpenfarbstoffe von ziemlich verschiedener Nuance. Die Halogenierung kann auf die verschiedenste Art erfolgen, wobei die Temperatur, das Lösungsmittel und die Art des Halogenierungsmittels eine wesentliche Rolle spielen. Es hat keinen Sinn, diese Verhältnisse hier noch einmal eingehend zu diskutieren und ich verweise auf die zahlreichen Angaben der Patentliteratur.

Die Benzanthronfarbstoffe wurden besonders von *Lüttringhaus* und *Neeresheimer (I.G.)* einer interessanten wissenschaftlichen Studie unterworfen und die Reaktionen, welche sich bei der Bildung der Farbstoffe abspielen, in einer umfangreichen Mitteilung in den A. 473, 259 beschrieben. Diese Mitteilungen findet man z. B. in *Frödl.* 16, 1151—1156 sowie in „Künstliche organische Farbstoffe“ von *Fritz Mayer* eingehend diskutiert (3. Aufl., S. 187), so daß ich mich darauf beschränken darf, das Notwendigste hier mitzuteilen.

Die Reaktion, welche bei der Kalischmelze des Benzanthrons eintritt, verläuft stufenweise über die drei isomeren Dibenzanthronyle, welche sich dann je nach ihrer Konstitution und den Reaktionsbedingungen in das Dibenzanthron oder das Isodibenzanthron überführen lassen. Da ich diese Reaktionen bereits im Hauptwerke auf S. 615 erwähnt habe, sei auf die obengenannten Arbeiten verwiesen. Ich möchte zu diesen interessanten Untersuchungen eine prinzipielle Bemerkung machen. Es ist bekannt, daß sich bei der Benzanthronschmelze mit Kaliumhydroxyd neben den erwünschten Farbstoffen immer sehr beträchtliche Mengen an unerwünschten Nebenprodukten bilden, deren Natur nicht in allen Fällen erkannt ist. Neben dem technisch wertlosen Oxybenzanthron (wahrscheinlich 2-Oxy) beobachtet man immer die Bildung eines grauschwarzen, nicht verküpbaren, äußerst schwerlöslichen Nebenproduktes, welches bis 30 % der Gesamtausbeute ausmachen kann. Es ist über dieses Nebenprodukt, welches jeder technische Chemiker antrifft und welches durch Umküpen des eigentlichen Farbstoffes und Abfiltrieren vom Nebenprodukt entfernt werden muß, sehr wenig bekannt. Nach den Untersuchungen, die ich zusammen mit *W. Huber* gemacht habe, die aber infolge des Erscheinens der *Lüttringhaus*schen Arbeit nicht weiter verfolgt wurden, liegt in dem unlöslichen Nebenprodukte wahrscheinlich ein weiteres Isomeres des Dibenzanthrons vor (vielleicht 3,3'-Dibenzanthron?). Durch Zinkstaubdestillation erhält man einen orangeroten, leicht oxydablen Kohlenwasserstoff, dessen Elementaranalyse recht gut auf ein Dibenzanthron stimmt. Das vollständig reine Dibenzanthron (Indanthrendunkelblau BO; siehe Hauptwerk S. 615) färbt ein bedeutend reineres Blau als der ursprünglich auf dem Markte anzutreffende Farbstoff. Es ist ein sehr schönes lebhaftes Marineblau, welches kaum mit dem alten Indanthrendunkelblau BO verglichen werden kann. Nur aus diesem ganz reinen Dibenzanthron gelingt es z. B. das Caledonjadegreen (Indanthrenbrillantgrün B) befriedigend herzustellen.

Die Studie *Lüttringhaus'* ist für die Darstellung dieses Farbstoffes von

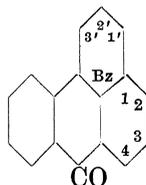
großer technischer Bedeutung geworden, indem es sich gezeigt hat, daß die Synthese am glattesten über das Dibenzanthronyl verläuft. Die Formelbilder erläutern das Gesagte:



D.R.P. 215 006, 9, 795
431 774, 15, 773
407 838, 14, 892
438 467, 15, 750
468 475, 16, 1471
475 476, 16, 1473
alle I.G.

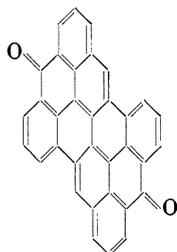
Isodibenzanthronyl Bz-1-Bz'-1'-Dibenzanthronyl 2,2'-Dibenzanthronyl

Der besseren Übersichtlichkeit halber gebe ich noch die wohlbekannte Benzanthronformel mit der Stellungsbezeichnung:



Je nachdem zwei Benzanthronmoleküle durch die Bz-1- oder die Bz-1, 2- oder die 2-Stellung verknüpft werden, erhält man die oben notierten Dibenzanthronyle, welche sich dann weiter zu den Dibenzanthronen (normal und iso) kondensieren. Nicht berücksichtigt ist die Möglichkeit der Kondensation, bei welcher die 3-Stelle reagiert und das Auftreten beträchtlicher Mengen an Nebenprodukten legt die Frage nahe, ob sich nicht auch ein 3,3'-Dibenzanthronyl bilden könnte.

Die Analysen des nicht verküpbaren Nebenproduktes der Indanthrendunkelblau-Kalischmelze und der aus diesem Nebenprodukt erhaltliche Grundkohlenwasserstoff schließen diese Möglichkeit nicht aus. Da es aber auch denkbar ist, daß die Kondensation zwischen 1,3' und 2,3' erfolgt, sind die Möglichkeiten so groß, daß nichts Bestimmtes ausgesagt werden kann.

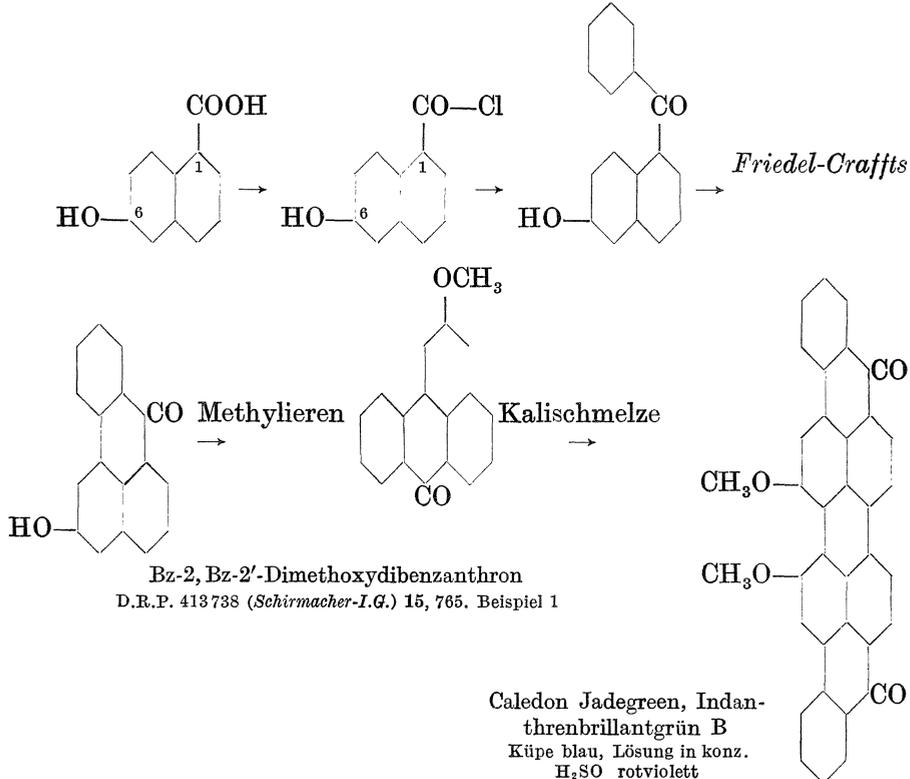


3,3'-Dibenzanthronyl und der daraus erhaltene hypothetische graue Farbstoff

Man gewinnt die drei Dibenzanthronyle nach verschiedenen Methoden, welche im wesentlichen darauf beruhen, daß man Benzanthron unter milden Bedingungen kondensiert. Als Kondensationsmittel werden Alkalien bei verhältnismäßig niedriger Temperatur verwendet, auch Anilinnatrium u. a. m. Die Patente sind oben notiert.

Von den sehr zahlreichen Küpenfarbstoffen, welche sich von den drei isomeren Dibenzanthronylen ableiten, sind die meisten schon durch andere Synthesen dargestellt worden. Die neuen Methoden, welche zuerst die Dibenzanthronyle darstellen, verlaufen in vielen Fällen bedeutend glatter, so daß ein wichtiger technischer Fortschritt erzielt wurde.

Das Dioxyderivat des Indanthrendunkelblau, das bereits im Hauptwerk auf S. 615 erwähnte Produkt, ist auch weiter besonders intensiv bearbeitet worden. Dieser zuerst von *Isler* und *Bally* (D.R.P. 259370 und 260020, 11, 698) dargestellte Körper, der aber wegen anderer Arbeiten zurückgestellt wurde, ist dann bekanntlich von der *Scottish Dyestuffs Corporation* zuerst als Dimethylderivat unter dem Namen Caledon Jadegreen in den Handel gebracht worden. Die Konstitution dieses Körpers, dessen Zusammensetzung wohl mit ziemlicher Bestimmtheit vermutet, aber nicht streng bewiesen war, ist nun in einer schönen eindeutigen Synthese in dem D.R.P. 413738 von *Schirmacher* aufgebaut worden. Die untenstehenden Formeln erläutern den Gang dieser Synthese:

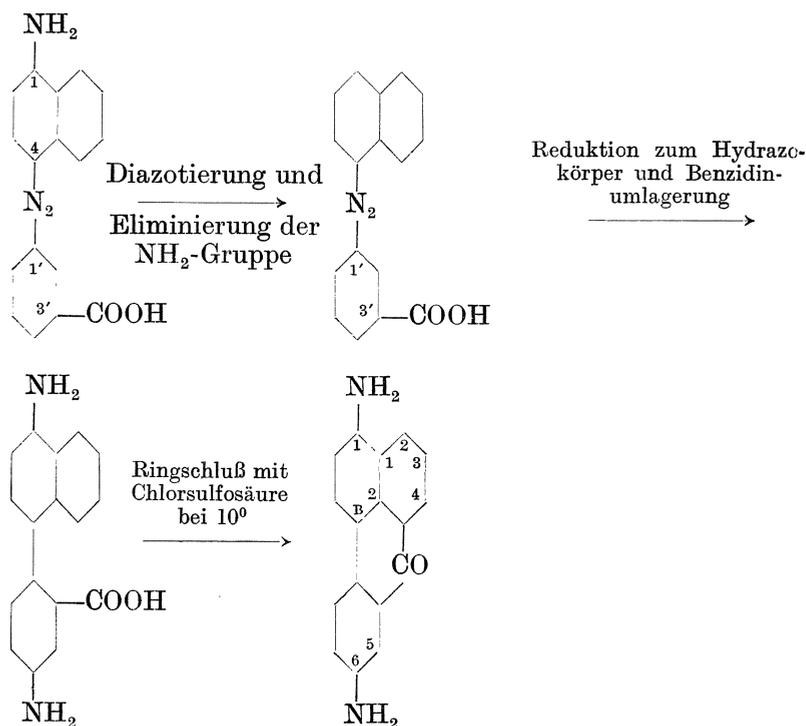


Nach den Angaben von *M. Kunz* (Annuaire loc. cit.) wird das Dioxidibenzanthron am besten direkt aus dem Dibenzanthronyl in der Weise hergestellt, daß man dieses in einer Operation oxydiert und zum Dioxidibenzanthron kondensiert. Patente loc. cit. Zu welch komplizierten Farbstoffen man gelangt ist, zeigt z. B. das D.R.P. 420 146 und D.R.P. 420 147, 15, 786 (*I.G.*), in welchem ein Äther eines kondensierten Polyoxydibenzanthrons als lebhaft gelbgrüner Farbstoff beschrieben ist.

Durch Bromierung z. B. in konzentrierter Schwefelsäure entsteht das schöne und sehr lebhaft Indanthrenbrillantgrün 2 G. Die Marke 4 G ist ein Gemisch. (Siehe S. 89.)

Es sind auch „gemischte“ Ester, wie z. B. der Methyl-Glykolester bekannt, welche bedeutend blauer färben (z. B. Indanthrenmarineblau G?) siehe D.R.P. 456 582, 16, 1488, Beispiel 5 und 6.

Der Vollständigkeit halber sei noch die interessante Synthese von Diamino-benzanthron erwähnt, wie diese in dem D.R.P. 426 347 (*Cassella-Kalischer*) 15, 716 beschrieben ist. Diese neue Synthese geht von dem Azofarbstoff, erhalten aus *m*-Aminobenzoessäure und 1-Naphthylamin aus, welcher nach folgendem Schema in das 1-Bz-Amino-6-aminobenzanthron übergeführt wird:



D.R.P. 426 347, 15, 716 (*I.G.-Kalischer*)

Wichtige Derivate der Dibenzanthronfarbstoffe sind die grauen und schwarzen Produkte, welche man durch Kondensation verschiedener Di-

benzanthronfarbstoffe erhält. Der erste dieser Farbstoffe ist schon im Hauptwerk auf S. 615 erwähnt worden. Es ist ein Amino-dibenzanthron, welches durch Nitrierung und Reduktion des Indanthrendunkelblau BO erhalten wird. Der Farbstoff kommt unter dem Namen Indanthrengrün G resp. Indanthrenschwarz 2 B (Cibanonschwarz 2 B) in den Handel. Das an sich grüne Aminoderivat wird durch alkalisches Hypochlorit auf der Faser zu einem sehr echten tiefen Schwarz oxydiert.

Durch Kondensation des Amidokörpers mit den verschiedensten aromatischen und auch aliphatischen Verbindungen gelangt man zu grauen bis schwarzen Farbstoffen, welche Baumwolle ohne jede Nachbehandlung direkt schwarz färben.

Als geeignete Verbindungen nenne ich 1-Nitronaphthalin, 1-Chloranthrachinon und Hydroxylamin (*M. Kunz*). Die Kondensation erfolgt je nach der gewählten Verbindung in konzentrierter Schwefelsäure oder auch in einem indifferenten Lösungsmittel, wie Naphthalin oder Nitrobenzol in Gegenwart von Kupfersalzen als Katalysator und Natriumacetat. Mit Anthrachinonen gelangt man zu grau-schwarzen Farbstoffen, mit chlorierten Dibenzanthronen zu mehr tiefschwarzen Produkten. Die Farbstoffe kommen unter verschiedenen Namen in den Handel. Ich nenne z. B. das Indanthrendirektschwarz RB (aus Aminodibenzanthron und 1-Nitronaphthalin). Auch mit anderen Körpern, wie z. B. 1-Chloranthrachinon, gelangt man zu ganz ähnlichen schwarzen Farbstoffen. Die Patente sind sehr zahlreich und müssen in der Patentsammlung von *Friedlaender* nachgelesen werden. Es sei hier auf das D.R.P. 485 567, 16, 1510 verwiesen, in welchem die Darstellung grauer Küpenfarbstoffe mittels Hydroxylamin beschrieben wird. Ferner sei genannt das D.R.P. 485 909, 16, 1516; 488 537 16, 1517; 498 064, 16, 1527; 495 974, 16, 1529; 489 957, 16, 1523. Diese Küpenfarbstoffe sind in vielen Fällen außerordentlich echt, aber meist nicht sehr farbstark.

Derivate des iso-Dibenzanthrons (Indanthrenviolett R extra) sind die verschiedenen Indanthrenviolett (2 R, 4 R, B, 3 B). Es sind hoch halogenierte iso-Dibenzanthrone. Die B-Marken sind Bromderivate. Auch hier erfolgt die Halogenierung in den verschiedensten Lösungsmitteln und je nach den Reaktionsbedingungen entstehen verschiedene Farbstoffe. Viele dieser sonst ganz hervorragend echten Produkte haben die merkwürdige Eigenschaft, beim Befeuchten stark blau zu werden. Unter bestimmten Reaktionsbedingungen, vor allem beim Halogenieren in organischen Lösungsmitteln, lassen sich sogenannte wasserechte violette Töne erhalten, die sich bei Befeuchten mit Wasser auf der Baumwollfaser nicht oder nur sehr wenig verändern. Eine ganze Anzahl von Patenten schützt ganz bestimmte Halogenierungsbedingungen, aber es kann hier nicht auf Details eingegangen werden und man informiere sich z. B. in *Frdl.* 16, 1482, D.R.P. 465 988 und D.R.P. 480 487 (Ciba), wo die Chlorierung in Nitrobenzol bei 140° und auch die Bromierung des iso-Dibenzanthrons beschrie-

ben ist. Die dem Caledon Jadegreen entsprechenden Dimethyläther des Isodibenzanthrons sind blau. D.R.P. 442 511, 15, 772.

Zum Schlusse erwähne ich noch, daß seit dem Erscheinen des Hauptwerkes die Konstitution des Cibanongelb R (S. 617) mit ziemlicher Sicherheit aufgeklärt worden ist. Es wurde gefunden¹⁾, daß dieser Farbstoff tatsächlich ein einfaches Thioxanthen darstellt, dessen Formel und Molekulargewicht (in Perylen bestimmt) der angegebenen Formel entspricht. Näheres sehe man im J.S.D.C. 1934 nach. Auch das Cibanonorange R scheint ein Thioxanthon zu sein, aber seine Synthese ist nicht gelungen, wogegen die Analysen eindeutig erscheinen. Formeln siehe Hauptwerk S. 617, sowie *Schultz* Nr. 792, 5. Aufl.

Mit den oben beschriebenen Farbstoffen ist aber nur ein ganz kleiner Bruchteil dieses wichtigen Gebietes berührt, während die neuen Verbindungen und Farbstoffe, die bekannt geworden sind, in die Hunderte gehen. Es ist ganz unmöglich, sie überhaupt nur zu erwähnen, weil das den Umfang dieses Nachtrages weit überschreiten würde. Ich muß deshalb auf die vollständige Zusammenstellung in der Patentsammlung von *Friedlaender*¹⁾, sowie auf *Fritz Mayer*²⁾ und auch auf die 7. Aufl. des ausgezeichneten Buches von *J. F. Thorpe* und *R. P. Linstead*²⁾ (London 1933) verweisen, wo noch verschiedene Typen derartiger Farbstoffe aufgeführt sind. Ferner gibt *Max Kunz* in seinem großen Vortrage, den er auch in Zürich gehalten hat, eine bedeutende Übersicht über sehr hochmolekulare Küpenfarbstoffe. Es sollen einige davon im folgenden Abschnitte erwähnt werden, weil sie neue Gesichtspunkte erkennen lassen (Annuaire, 1933, Muhlhouse).

Anthanthron-, Dibenzpyrenchinon- und andere Küpenfarbstoffe.

Die Küpenfarbstoffe, welche in den letzten Jahren als neue Vertreter auf den Markt gekommen sind, fallen in ganz verschiedene Gruppen. Es sind z. T. Produkte, welche nur aus Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff bestehen. Andere Farbstoffe sind die bereits erwähnten Thiazole, welche noch Schwefel und Stickstoff enthalten, und schließlich Farbstoffe, welche Kohlenstoff, Wasserstoff, Sauerstoff und Stickstoff enthalten. Hierher gehören die beiden Farbstoffe, welche unter dem Handelsnamen Indanthrenscharlach 2 G und Indanthrenrotbraun 5 Rf im Handel anzutreffen sind. Es sind Derivate der 1, 4, 5, 8-Naphthalintetracarbonsäure (siehe diese).

Die neuen Farbstoffe leiten sich z. T. wie die schönen Indanthrenbrillantorange von dem schon früher bekannten Anthanthron³⁾ ab, z. T. sind es neue Verbindungen, wie die Dibenzpyrenchinone, die ms-Benzo-

¹⁾ Siehe auch „Naturwissenschaften“ Berliner-Nummer, Dez. 1932: Konstitution und Systematik der Schwefelfarbstoffe von *H. E. Fierz-David*, S. 945.

²⁾ *Friedlaender*: Fortschritte 14—19; *Mayer, Fritz*: Künstl. org. Farbstoffe, 3. Auflage, 1934. The Synthetic Dyestuffs. *Ch. Griffin & Co. Ltd.*, London 1933, 42, Drury Lane W.C. 2.

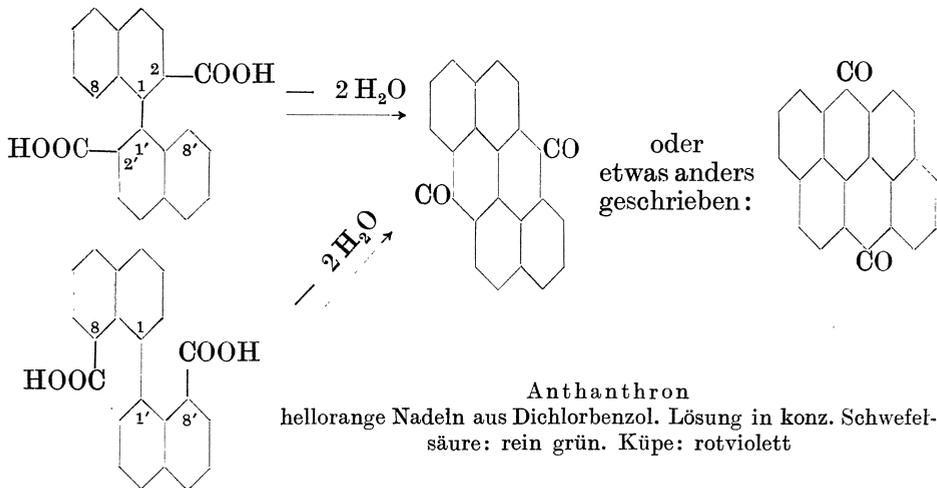
³⁾ *Kalb, Ludwig*: D.R.P. 280 787, 12, 498 und D.R.P. 287 250, 12, 500, erloschen 1922, Okt.

dianthrone und die *ms*-Naphthodianthrone u. a. m., siehe weiter hinten. Die wenigsten der sehr zahlreichen Produkte sind im Handel. Die Formeln dieser Verbindungen werden weiter unten angeführt.

Anthanthron und seine Halogenderivate.

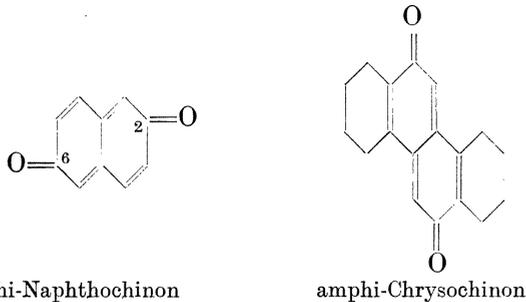
Die von *L. Kalb*¹⁾ angegebene Synthese zur Darstellung des Anthanthrons ist bis heute die einfachste geblieben. Dagegen hat man bessere Methoden zur Darstellung der Ausgangsmaterialien aufgefunden.

Das Anthanthron untenstehender Formel:



bildet sich glatt bei der Dehydratation der beiden isomeren 1,1'-Dinaphthyl-2,2'-dicarbonsäure resp. 1,1'-Dinaphthyl-8,8'-dicarbonsäure mit konzentrierter Schwefelsäure. Schon *L. Kalb* hat diese beiden Bildungsweisen in seinem D.R.P. 280 787, 12, 498 und in B. 47, 1724 (1914) angegeben.

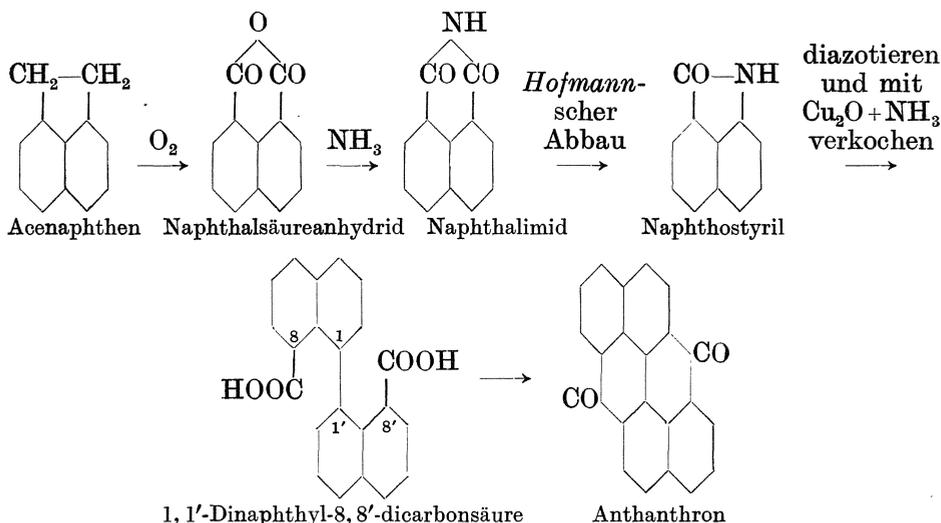
Die Tatsache, daß ein Chinon von dieser verhältnismäßig einfachen Konstitution sehr widerstandsfähig gegen alle möglichen Chemikalien ist, scheint erstaunlich. *Kalb* weist mit Recht darauf hin, daß ein derartiges Verhalten nicht vorauszusehen war und nennt als Gegenbeispiele das Naphtho-amphi-chinon und das amphi-Chrysochinon²⁾:



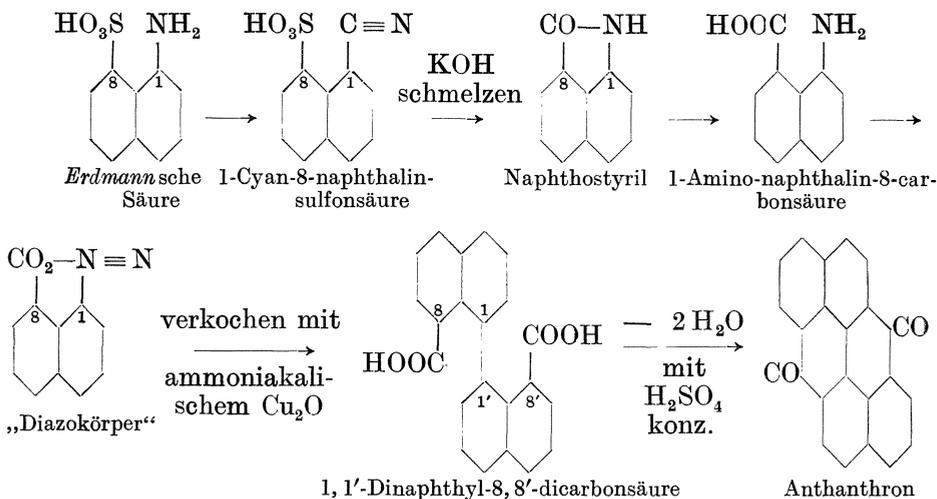
¹⁾ *Kalb, Ludwig*: D.R.P. 280 787, 12., 498 und D.R.P. 287 250, 12, 500, erloschen 1922, Okt.

²⁾ *Willstätter und Parnas*: B. 40, 1406, resp. *Beschke und Diehm*: A. 384, 173.

Es gibt verschiedene Methoden, um zum Anthanthron zu gelangen. Die eine ist jene, bei der man von Acenaphthen ausgeht, dieses in die Naphthalsäure überführt und darauf in das Naphthostyryl. Dieses kann unter bestimmten Bedingungen diazotiert und darauf zum Dinaphthylderivat verwandelt werden.



Eine andere besteht darin, daß man von der 1, 8-Naphthylaminsulfosäure, der sogenannten *Erdmannschen Säure* ausgeht, welche in das Nitril übergeführt wird, worauf dieses durch Alkalisichelze direkt in das Naphthostyryl übergeführt wird. Das Diazotieren ist ziemlich schwierig, weil sich das Naphthostyryl leicht zurückbildet.



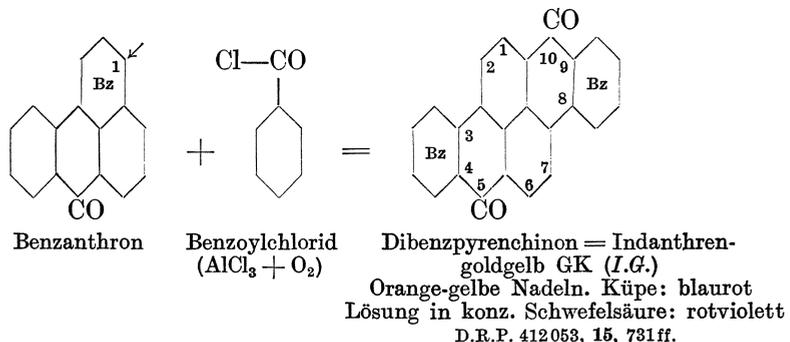
Die zweite Methode, erfunden von *Richard Herz*, ergibt Ausbeuten von gegen 80 % der Theorie. In dem D.R.P. 441 225, 15, 1810 wird vom Erfinder angenommen, daß sich zuerst das Säureamid bilde, welches sich darauf

direkt unter Abspaltung der Sulfogruppe in das Naphthostyryl umlagert, vgl. D.R.P. 441 228, 15, 1810. *Fritz Mayer*¹⁾ nimmt an, daß die schweflige Säure, in Verbindung mit dem frei werdenden Ammoniak, die Bildung des Amides bewirke. Für möglich halte ich aber auch die direkte Amidierung der bereits gebildeten Oxycarbonsäure, wie z. B. bekanntlich die 2,8-Dioxynaphthalin-6-sulfosäure mit Ammoniak und Sulfit glatt die Gammasäure liefert (2-Amido-8-oxynaphthalin-6-sulfosäure).

Das Anthanthron hat geringe Affinität zur Baumwollfaser, aber seine Halogenderivate sind sehr kräftige, außerordentlich lebhaft rotorange Küpenfarbstoffe. Man erhält diese leicht durch Halogenierung des Anthanthrons unter milden Bedingungen. *Kalb* hatte seinerzeit die Halogenierung bei zu hohen Temperaturen vorgenommen, wobei mehr braune, wenig wertvolle Farbstoffe entstehen. Man halogeniert z. B.²⁾ in Trichlorbenzol, Sulfurylchlorid, Schwefelsäure, Nitrobenzol, Nitrobenzol-Eisessig usw. Das Dibromderivat ist das leuchtende Indanthrenbrillantorange RK, das Dichlorderivat das schöne Indanthrenbrillantorange GK. Beide Farbstoffe werden von keinem anderen Küpenfarbstoff in bezug auf Lebhaftigkeit der Färbungen erreicht. Sie gehören zu den erfreulichsten Vertretern der modernen Farbenchemie, wobei es auffallend ist, daß es sich hier nicht um eigentlich neue Farbstoffe handelt, sondern um die sehr sorgfältige Ausarbeitung von einem an sich bereits bekannten Verfahren. Der Farbton dieser Orange erreicht jenen der lebhaften Akridinorange, übertrifft sie aber in Bezug auf Echtheit in jeder Beziehung.

Neu und sehr wertvoll sind die verschiedenen Dibenzpyrenchinone, welche *Georg Kränzlein* (*I.G. Höchst*) mit seinen Mitarbeitern entdeckt hat. Diese schließen sich eng an die Anthanthrone an und entstehen aus dem Benzanthron und Benzoylchloriden nach der Reaktion von *Friedel* und *Crafts*.

Der am leichtesten zugängliche Vertreter, das ist das 3,4,8,9-Dibenzpyren-5,10-Chinon, welches aus Benzanthron und Benzoylchlorid mit Aluminiumchlorid vorteilhaft in Gegenwart von Sauerstoff erhalten wird:



¹⁾ *Mayer, Fritz*: Künstl. org. Farbstoffe, 3. Aufl., S. 204.

²⁾ Siehe D.R.P. 458 598, 492 344, 495 368, 495 367, 478 738 (Chlorbromderivate) *Frld.* 16, 1410—1419. Weitere Verfahren schützen die Herstellung von Nitro- und Aminoderivaten, sowie die Kondensation derartiger Farbstoffe mit verschiedenen Komponenten, wobei Farbstoffe erhalten werden, deren Nuance von Gelbbraun bis Grau und scharlachroten Tönen variiert. So z. B. D.R.P. 491 426 Kondensation mit Paraformaldehyd. 16, 1425. Derartige Farbstoffe scheinen aber nicht fabriziert zu werden.

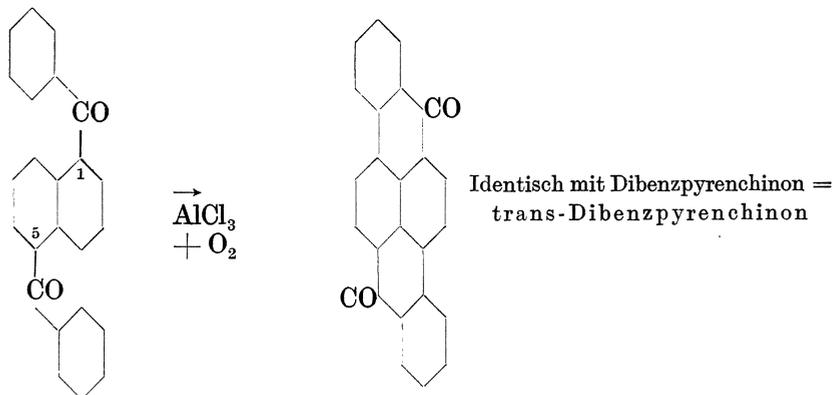
Durch Halogenierung, analog wie sie beim Anthanthron beschrieben ist, entstehen röttere Orange, wie z. B. das Indanthrengoldorange RK und andere Farbstoffe, wobei die Bromderivate am röttesten sind. Die Echtheiten dieser Dibenzpyrenchinone sind sehr gut (7), die Sodakohechtheit gut bis sehr gut. Die Marke RK steht in Bezug auf Nuance zwischen Indanthrengoldgelb GK (gelber) und Indanthrengoldgelb 3 G (röter). Beide Marken sind lebhafter als die anderen Orange ähnlicher Nuance.

Die Verfahren zur Halogenierung des Dibenzpyrenchinons, welche unter Patentschutz gestellt wurden, sind sehr zahlreich und wurden teilweise von *Max Kunz* und seinen Mitarbeitern beschrieben. Ich verweise in dieser Beziehung noch besonders auf die Patente, welche in den Bänden 16—18 der *Friedlaenderschen* Patentsammlung abgedruckt sind. Z. B. D.R.P. 561441, Halogenierung in Chlorsulfonsäure, wo 21 Beispiele aufgeführt sind, sowie die folgenden D.R.P. 565341, 565342 (Oleum als Lösungsmittel), D.R.P. 566796 (Halogenierung in Gegenwart von Halogenüberträgern), D.R.P. 563199 und 559354, 562209, welche Varianten darstellen. Alle 18, 1332—1347.

Auffallend ist es, daß sich bei der Kondensation des Benzanthrons mit dem Benzoylchlorid offenbar zuerst gar nicht der gewünschte gelbe Farbstoff bildet, indem das Rohprodukt ein wertloses trübes Gelbbraun darstellt. Erst bei energischer Oxydation mit z. B. alkalischem Hypochlorit, analog wie bei den auf S. 87 ff. beschriebenen Thiazolen, erhält man die leuchtend reinen Verbindungen.

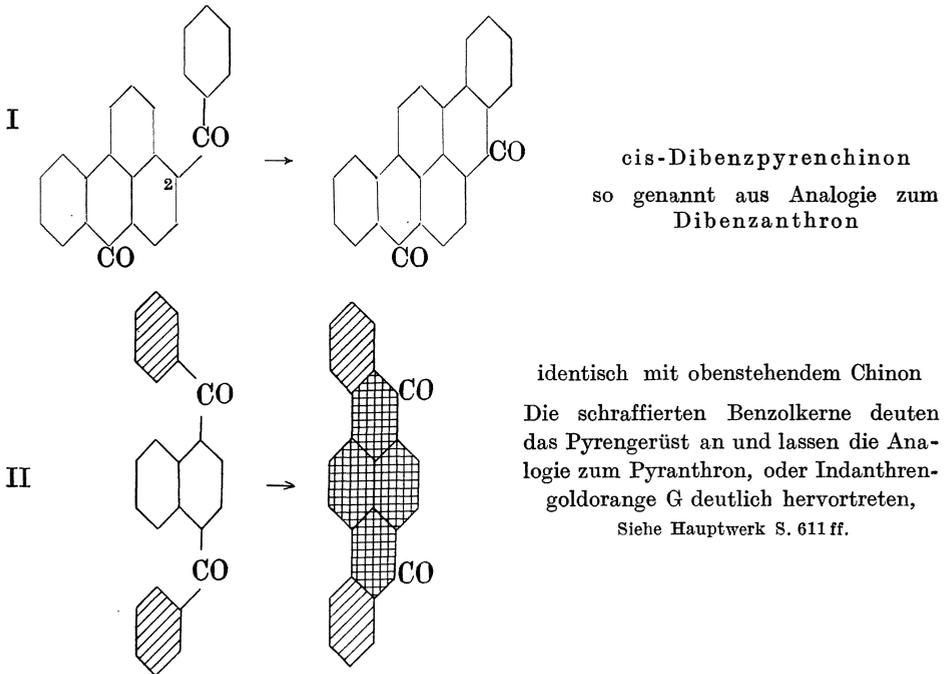
Diese Farbstoffe eignen sich wegen ihrer leichten Verküperbarkeit ausgezeichnet für den Druck. Sie kommen auch als „Indigosole“ (s. d. auf S. 70) in den Handel. In dieser Form eignen sich die Indanthrengoldgelb sehr gut zur Erzeugung von indanthrenechten Druck- und Reserveartikeln¹⁾.

Die Konstitution des Dibenzpyrenchinons wurde eindeutig festgestellt durch eine schöne Synthese. Diese verläuft über das 1,5-Dibenzoylnaphthalin nach der *Friedel-Crafttsschen* Synthese:

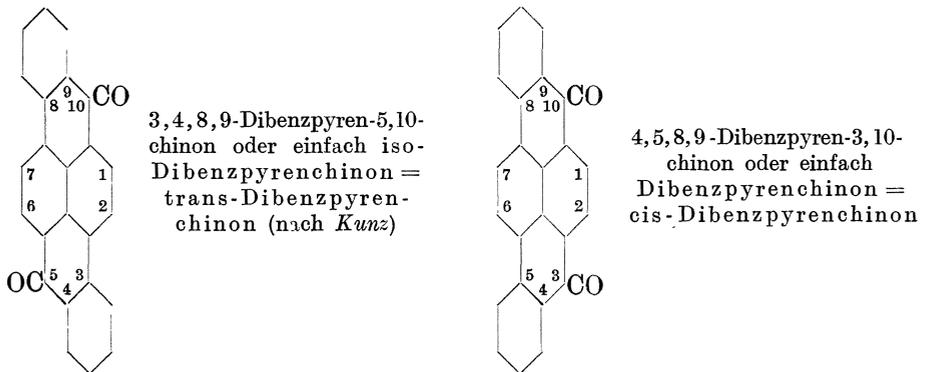


¹⁾ Siehe z. B. das schöne Zirkular der *I.G. Farbenindustrie A. G.* und *Durand und Huguenin*: Sept. 1928, Sol. 22/B. d. s. a. Das Zirkular *I.G.* 395/C. März 1930.

Das isomere Dibenzpyrenchinon, wissenschaftlich richtig als 4, 5, 8, 9-Dibenzpyren-3, 10-chinon bezeichnet, entsteht auf analoge Art entweder aus dem 2-Benzoylbenzanthron (I) oder aus dem 1, 4-Dibenzoylnaphthalin (II):



Ich gebe noch die wissenschaftliche Numerierung, welche aber für den Nichtspezialisten wenig geeignet ist:

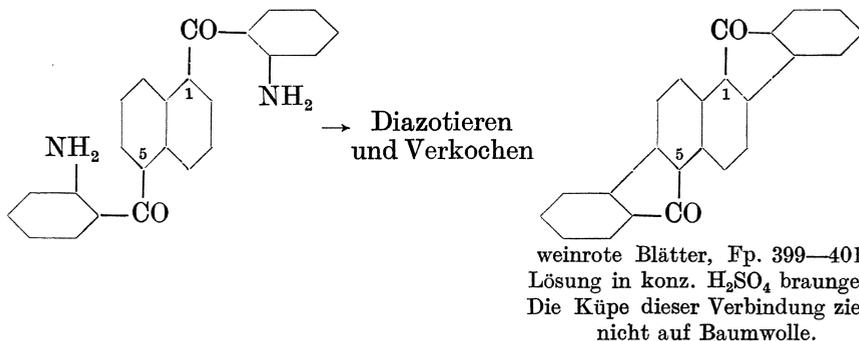


Die den Dibenzpyrenchinonen zugrunde liegenden Patente sind so zahlreich, daß sie hier nur auszugsweise aufgeführt werden können. Zum großen Teil sind es Ansprüche, welche die grundlegende erste Beobachtung schützen und vorläufig keinen praktischen Zweck haben.

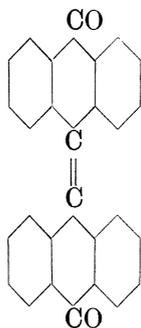
Das Hauptpatent hat die Nummer D.R.P. 412053, 15, 731, die Synthese über das 1, 5-Dibenzoylnaphthalin findet man in dem D.R.P. 426710 15, 736. Diese Synthese ist bemerkenswert, weil einer der besten Kenner

dieses Gebietes, *R. Scholl*, die Behauptung aufgestellt hat¹⁾, daß sich nach dieser Methode kein Dibenzpyrenchinon bilde.

Die Verfahren zur Darstellung des isomeren cis-Dibenzpyrenchinons findet man z. B. in dem D.R.P. 548 831, 18, 1327 und folgenden D.R.P., siehe auch D.R.P. 546 226, 18, 1330. In diesem Anspruche wird darauf hingewiesen, daß bei der Kondensation je nach den gewählten Bedingungen neben dem Dibenzpyrenchinon auch das isomere, aber technisch wertlose Fluorenon von untenstehender Formel entstehe²⁾:

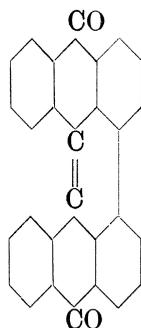


Höher molekulare Verbindungen der Anthrachinonreihe, welche nur die drei Elemente Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff enthalten, sind in den letzten Jahren in großer Zahl bekannt geworden. Sie sind fast ausnahmslos von *Max Kunz* und seinem Mitarbeiter *Karl Köberle* (*I.G. Ludwigshafen*) aufgefunden worden. Im Gegensatz zu den bis jetzt beschriebenen Verbindungen liegen in diesen neuen Körpern Derivate des meso-Dianthrone vor, von dem sich komplizierte Küpenfarbstoffe ableiten, die z. T. hervorragende Eigenschaften aufweisen. Ich nenne neben dem Grundkörper die folgenden:

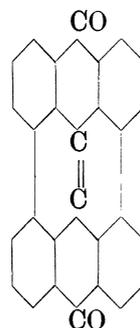


meso-Dianthron
zitronengelb. Lösung beim Erwärmen grün bis schwarzgrün. Aus Dianthranol und anderen Methoden.

Literatur bedeutend: s. *Houben*: 78. 180;
K. H. Meyer: M. 33, 144 (1912).



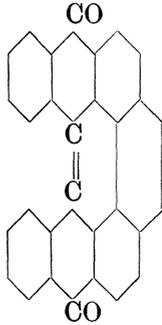
ms-Benzodianthron
(Helianthron)
Scholl: B. 43, 1734
(1910)



ms-Naphthodainthron.
Scholl: B. 43, 1734 (1910); s. auch
Houben: S. 741

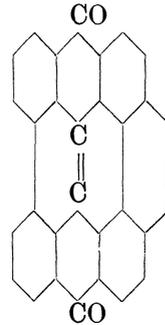
¹⁾ *Scholl*, R.: B. 55, 118—119.

²⁾ Siehe auch *Fierz* und *Jaccard*: *Helv.* 11, 1042. Siehe auch die interessante Synthese, welche von dem 1,5-Benzoyl-2,6-dioxy-naphthalin ausgeht, wobei man zu chlorierten Dibenzanthronen mit bekannter Stellung der Halogenatome kommt. D.R.P. 453 280, 16, 1405. Siehe auch die weiteren Patente *Frdl.* 15, 732ff.; 17, 1301; 18, 1327ff.



allo-ms-Naphthodianthron

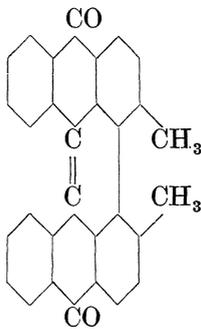
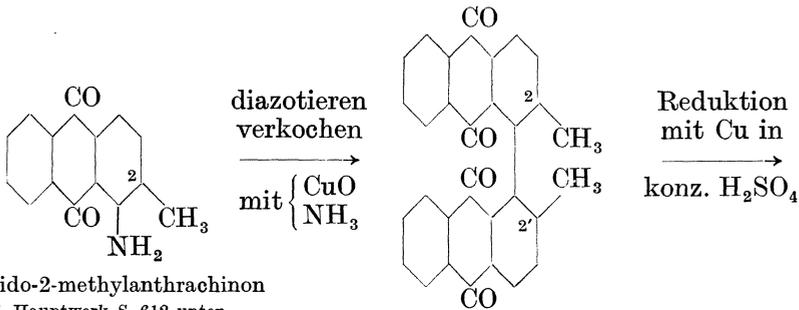
Aus 2,2'-Dimethyl-ms-dianthron. D.R.P. 457 494,
D.R.P. 456 583, 16, 1284

ms-Anthradianthron, goldgelber Küpen-
farbstoff, Küpe blauviolett.

M. Kunz und Köberle: D.R.P. 457 494, 16, 1294

Die Bildung derartiger Verbindungen verläuft unter Umständen sehr glatt und da das Ausgangsmaterial leicht zu beschaffen ist, haben sie technische Bedeutung.

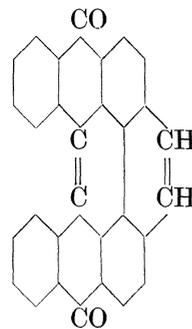
Unter den vielen Synthesen, die bekannt geworden sind, will ich nur eine herausgreifen, nämlich jene, welche zum ms-Anthradianthron führt:



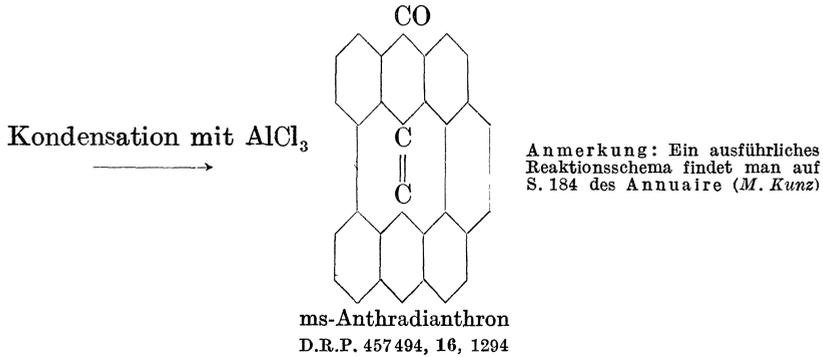
2,2'-Dimethyl-benzodianthron

D.R.P. 456 583, 16, 1284 (I.G.)

Kochen
mit Ba(OH)₂
in Nitrobenzol



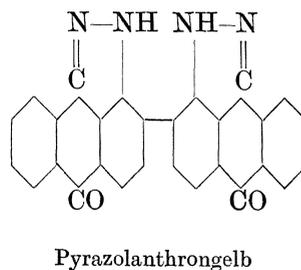
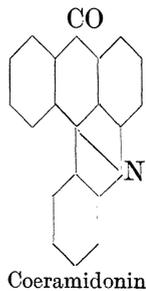
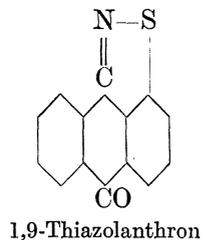
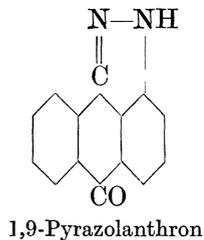
allo-ms-Naphthodianthron



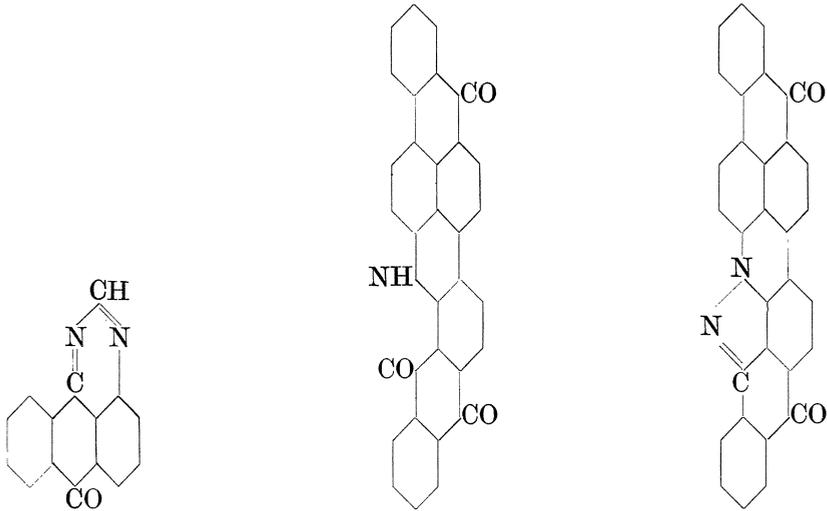
Diese Küpenfarbstoffe färben lebhaft gelb bis orange. Es sind daraus sehr viele interessante Derivate hergestellt worden. Näheres sehe man in dem interessanten Vortrage von *M. Kunz* (loc. cit.) nach. Die entsprechenden Patente findet man in den Bänden 16, 17 und 18 der *Friedlaenderschen* Patentsammlung. Es sind fast alle denkbaren Derivate dieser Verbindungen unter Patentschutz gestellt. Daß viele dieser Ansprüche keinen technischen Wert haben, geht daraus hervor, daß sie schon nach zwei Jahren erloschen sind. Man muß immer im Auge behalten, daß die vorgehend beschriebenen Küpenfarbstoffe sozusagen alle guten Eigenschaften haben, die man sich nur wünschen kann, und daß an sich hervorragende neue Farbstoffe nur dann hergestellt werden können, wenn sie gegenüber den alten Vorteile in Bezug auf Nuance, Echtheit oder den Preis aufweisen.

Ich muß es mir daher in einem kurzen Nachtrage versagen, alle Verbindungen aufzuzählen, welche mehr wissenschaftlichen Wert haben, will aber der Vollständigkeit halber wenigstens die wichtigeren Verbindungen im Formelbilde notieren.

Es seien genannt u. v. a.:



Die im Hauptwerk S. 622 angegebene Formel für Pyrazolanthrongelb ist durch die hier wiedergegebene (Dipyrazolanthronyl) zu ersetzen¹⁾.



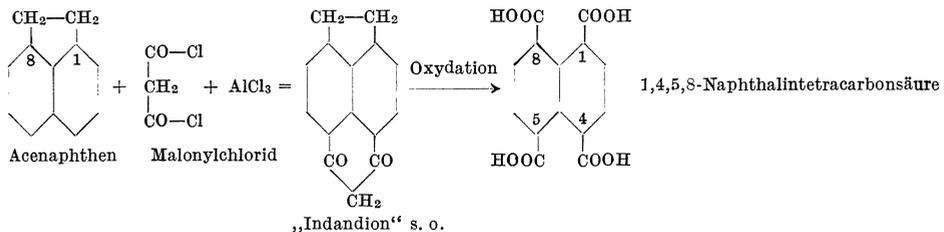
1,9-Anthrapyrimidin Benzanthronyl-anthrachinonyl-pyridin Benzanthronypyrazolanthron Indanthrenolive

Technisch interessant sind die aus der 1, 4, 5, 8-Naphthalintetracarbonsäure erhältlichen Imidazole, die sich glatt aus o-Diaminen und oben genannter Tetracarbonsäure bilden. So entsteht das sehr echte Indanthrenscharlach 2 G aus o-Phenylendiamin, wogegen sich aus dem Äthoxy-o-phenylendiamin das sehr echte Indanthrenrotbraun 5 RF bildet. Die Darstellung der Naphthalintetracarbonsäure ist in verschiedenen Patenten geschützt und wird unten im Formelbilde angegeben. Man kann auf ganz verschiedenen Wegen zu dieser Säure gelangen, entweder ausgehend von Acenaphthen, dessen Derivaten oder besser vom Pyren (siehe die D.R.P. 542618 und 547633, *I.G.*)²⁾.

Außer der in der Fußnote angegebenen Synthese gibt es noch viele, die alle in den Patentschriften niedergelegt sind³⁾.

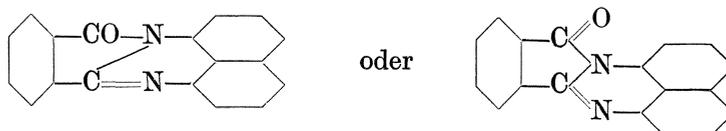
Die Naphthalintetracarbonsäure läßt sich nun sehr leicht mit ortho-Diaminen der verschiedensten Art kondensieren, wobei bis-Imidazole ent-

¹⁾ Siehe D.R.P. 457182, 16, 1371 und Chem. Zeit. Fortschrittsberichte (1929), S. 56.
²⁾ Siehe D.R.P. 439511 (*I.G.*) 15, 294, Acenaphthen + Malonylchlorid + AlCl_3 und Oxydation des Periacenaphthenindandion:



³⁾ D.R.P. 557665, 18, 615. Synthese über das Malonylnitril. Ferner D.R.P. 547643, 18, 618. Synthese über das Cyanacetylchlorid. D.R.P. 542618, 18, 621. Synthese über das Bernsteinsäureanhydrid. Daneben gibt es noch zahlreiche analoge Verfahren, die man im Bd. 15—18 der *Frdl.*-Sammlung findet.

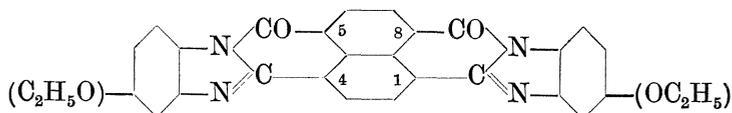
stehen, welche Küpenfarbstoffe sind. Die erste derartige Verbindung, welche stark farbig ist, war das Imidazol, erhalten aus Phthalsäureanhydrid und 1,8-Naphthylendiamin. Dieses Imidazol ist intensiv rot. Die Angabe des D.R.P. 430 632, 15, 788, daß es sehr überraschend gewesen sei, daß das Kondensationsprodukt, erhalten aus Naphthalintetracarbonsäure und o-Phenylendiamin, stark farbig sei, ist unverständlich, weil man im Gegenteil mit Bestimmtheit die starke Farbigkeit voraussehen konnte. Die untenstehenden Formeln erläutern das Gesagte.



aus 1,8-Naphthylendiamin und 1,2-Phthalsäure
D.R.P. 202 354, 9, 187 (*Bayer*); intensiv rote Nadeln, Fp. 227—228°.

In der Einleitung dieses Patentes wird auch ausdrücklich auf die Bildung dieses chromophoren Ringes hingewiesen. Man kann an Stelle der Phthalsäure auch Citronensäure oder Maleinsäureanhydrid oder Bernsteinsäureanhydrid verwenden, wobei immer intensiv rote Imidazole entstehen.

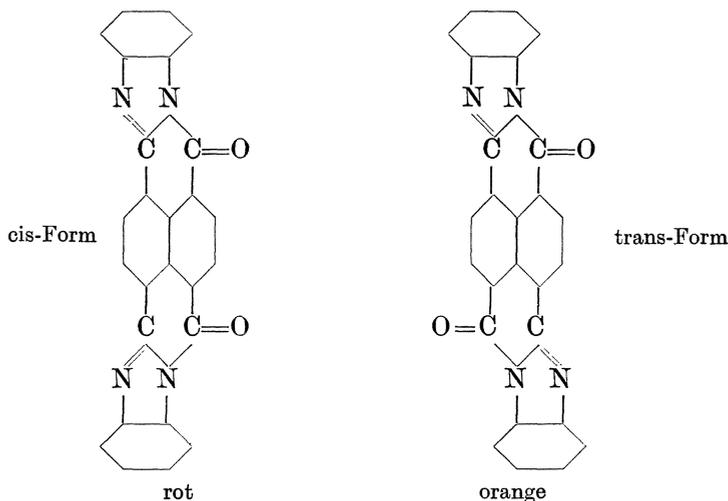
In diesem interessanten D.R.P. 430 632 wird nun die *Bayersche* Beobachtung weiter ausgebaut, indem gezeigt wird, daß noch höher molekulare Imidazole nicht nur intensiv gefärbt, sondern auch ausgezeichnete Küpenfarbstoffe sind. Durch Ersatz der niedrig molekularen Dicarbonsäuren durch die 1,4,5,8-Naphthalintetracarbonsäure und Ersatz des Naphthylendiamins durch Phenylendiamin entstehen ganz analoge stark gefärbte Körper, wie sie oben erwähnt wurden. Diese sind rote bis braune sehr echte Baumwollküpenfarbstoffe. Ich nenne das Indanthrenscharlach 2 G und das ganz ähnliche Indanthrenrotbraun 5 R.F.:



D.R.P. 430 632, 15, 788. Indanthrenscharlach 2 G (Indanthrenrotbraun 5 R.F.) I.G. Ziegelroter kräftiger Küpenfarbstoff, dessen Küpe grün mit roter Fluoreszenz ist. Lösung in konz. Schwefelsäure gelbbraun.

Mit Chlor-o-phenylendiaminen entstehen mehr rotbraune Töne, mit dem 1,2-Diamido-4-äthoxybenzol entsteht das schöne Indanthrenrotbraun 5 R.F. Die Stellung der Äthoxygruppe ist im obigen Formelbilde eingeklammert. Küpen und sonstige Eigenschaften dieses Äthoxyderivates sind ganz analog jenen des Indanthrenscharlach 2 G. Beide eignen sich sehr gut zum Druck. Zusatzpatente schützen die Darstellung dieser Farbstoffe, wobei vorgeschlagen wird, daß man zuerst o-Nitraniline mit der Naphthalintetracarbonsäure kondensiere und darauf den Nitrokörper reduziere und erst dann das Imidazol herstelle. D.R.P. 456 236 und 457 980, 16, 1363ff. Der Farbstoff, der aus 1,4,5,8-Naphthalintetracarbonsäure

und einem o-Diamin (2 Mole) erhalten wird, stellt ein Gemisch zweier Isomeren dar. Es handelt sich hier um die entsprechenden cis- und trans-Verbindungen:



Interessante Analogiefälle für tiefere Färbung der cis-Verbindung bei solchen cis-trans-Isomerien in der Anthrachinonchemie sind z. B. die beiden Dibenzanthrone (violett und blau) und die Dibenzpyrenchinone (gelb und rot).

Die Trennung der beiden isomeren Imidazolfarbstoffe gelingt mit konzentrierter Schwefelsäure oder mit Chlorwasserstoffsäure¹⁾. Weitere Imidazolfarbstoffe ähnlicher Konstitution sind z. B. die Kondensationsprodukte von o-Diaminen mit peri-Benzanthrondicarbonsäure²⁾ und Anthracendicarbonsäure²⁾.

Siebentes Kapitel.

Beziehungen zwischen der chemischen Konstitution und der therapeutischen Wirksamkeit einiger künstlicher organischer Farbstoffe.

Die Frage nach den Beziehungen zwischen der chemischen Konstitution und der therapeutischen Wirksamkeit der künstlichen organischen Farbstoffe muß als Sonderfall der Frage nach der therapeutischen Wirksamkeit der chemischen Verbindungen überhaupt betrachtet werden. Prinzipiell kann kein Unterschied zwischen den einzelnen Verbindungen gemacht werden und die „Farbigkeit“ muß als rein zufällig betrachtet werden. Es

¹⁾ Siehe a. Pat.-Anm. J. 44369, vom 4. Mai 1932. Trennung mit AlCl_3 ; SnCl_4 , SbCl_5 usw. in Nitrobenzol.

²⁾ D. Pat.-Anm. J. 43850; ferner: D.R.P. 534493, 18, 1507; D.R.P. 547924, 18, 1501; D.R.P. 503404, 17, 1386; D.R.P. 531014, 18, 1406.

ist daher unvermeidlich, neben den eigentlichen Farbstoffen noch andere Verbindungen zum Vergleiche hinzuzuziehen, weil in sehr vielen Fällen die pharmakologische Wirksamkeit in Bezug auf eine bestimmte Krankheit sich auf vollkommen verschiedene Körperklassen verteilt. Als Beispiel nenne ich die Trypanosomen, welche sowohl durch Farbstoffe als auch durch vollkommen farblose Verbindungen beeinflußt werden.

Seit dem klassischen Rapporte *Emile Fournenaus* vom Institut Pasteur¹⁾ ist keine umfassende Darstellung dieses höchst komplizierten Gebietes erfolgt und es ist deshalb angezeigt, diesen Rapport als Grundlage für eine kurze Darstellung der Verhältnisse zu verwenden.

Trotz sehr vieler Versuche ist man noch nicht in der Lage, einheitliche Gesichtspunkte in Bezug auf die therapeutische Verwendbarkeit einer vorliegenden Verbindung aufzustellen und das bekannte Beispiel des Germanins (siehe S. 116) zeigt, wie unsicher jede Theorie begründet wäre. Es ist sozusagen unmöglich, auch nur einigermaßen befriedigende Richtlinien aufzustellen und nur die Zukunft wird zeigen, ob es überhaupt möglich sein wird, zu einer befriedigenden Theorie der Chemotherapie zu gelangen. Ein sehr großer Mangel dieses Gebietes muß darin erblickt werden, daß die meisten negativen Ergebnisse nicht veröffentlicht werden, und daß die Fabriken und rein wissenschaftlichen Institute sich meist scheuen, Ergebnisse zur allgemeinen Kenntnis zu bringen, welche keinen deutlichen pharmakologischen Effekt erkennen lassen. *Fourneau* betont diesen Nachteil mit Recht, weil dadurch in manchen Fällen doppelte und mehrfache Arbeit geleistet werden muß, die nutzbringender verwendet werden könnte. In vielen Fällen scheuen sich die Fabriken sogar, das beste Arzneimittel auch in dem Patente bekanntzugeben, so daß die Anomalie entstehen kann, daß das Patent auf eine bestimmte Substanz nicht dem eigentlichen Erfinder, sondern dem glücklichen Nachahmer erteilt wird (*Germanin-Fourneau* 307, siehe S. 116).

Die Untersuchungen werden in manchen Fällen dadurch außerordentlich erschwert, daß der Versuch *in vitro* sich nicht mit jenem *in vivo* deckt. Mit anderen Worten, eine Verbindung kann unter Umständen eine sehr starke Wirkung auf Bakterien oder Protozoen ausüben, wenn man sie im Laboratorium auf die Reinkultur einwirken läßt, dagegen wirkungslos (oder fast) beim Tierversuche sein. Auch der umgekehrte Fall ist sehr oft beobachtet worden. Ferner tritt oft der Fall ein, daß bei unrichtiger Dosierung des Heilmittels (Versuchssubstanz) der Krankheitserreger sich diesem angewöhnt, so daß auch bei wiederholter Anwendung eines, gegebenenfalls absolut sicheren Heilmittels eine Heilung überhaupt nicht mehr erzielt werden kann. Ferner hat man gefunden, daß eine Verbindung unter Umständen eine Krankheit, die von sehr ähnlichen Krankheitserregern erzeugt wird, bei einem Tiere hervorragende Heilungserfolge aufweist,

¹⁾ Relations entre la Constitution chimique des Corps et leur action thérapeutique. Union Internationale de la Chimie pure et appliquée. Bucarest 22—25 Juni 1925.

Fierz, Farbstoffe. Erg.-Bd.

während bei einem anderen Tiere oder dem Menschen keinerlei Wirkung beobachtet wird (Malaria).

Durch derartige Komplikationen beansprucht das Studium einer einzigen Körperklasse in Bezug auf die pharmakologische Verwendbarkeit eine ganz unverhältnismäßig große Zeit, und eine engere Zusammenarbeit zwischen den Fabriken und Instituten wäre im Interesse der Wichtigkeit der Sache, wie oben erwähnt, ein Gebot der Vernunft.

Dadurch, daß die verschiedenen Krankheitserreger oder auch die die Krankheit erregenden Toxine durch die verschiedensten Verbindungen beeinflußt werden, ohne daß man voraussehen kann, ob und wie eine Substanz wirken wird, steht der Forscher vor einem höchst schwierigen Problem. Es ist, als ob man versuchte, mit einem willkürlich gewählten Schlüssel ein kompliziertes Schloß zu öffnen, welches sich gleichzeitig unter Umständen während des Versuches fortwährend verändert. Wenn trotz dieser ungemainen Schwierigkeiten bedeutende Erfolge erzielt wurden, so ist das nur durch die sehr große Zahl der Versuche und der daran beteiligten Forscher zu erklären.

Man teilt die pharmakologisch wirksamen Farbstoffe am einfachsten nach ihrer spezifischen Wirksamkeit ein. Sehr einfach ist die bakterizide Wirkung festzustellen. Ebenso gelingt es verhältnismäßig leicht, die Wirkung auf Protozoen abzugrenzen. Schwieriger ist der Übergang vom Laboratoriumsexperiment zum Versuch am lebenden Individuum. Die Enttäuschungen sind hier an der Tagesordnung. Oft wurden die großen Hoffnungen, die man auf ein untersuchtes Produkt setzte, nicht erfüllt. Manchmal sind es scheinbare Nebenumstände, welche die Verwendung eines tatsächlich guten Arzneimittels verhindern. Ein bezeichnender Fall ist die Nichtverwendbarkeit stark gefärbter Produkte, wenn das Fleisch der geheilten Tiere wegen starker Färbung auf dem Marke nicht mehr verkäuflich ist. Als Beispiel sei das Trypanblau genannt, welches das Fleisch der Rinder so stark blau färbt, daß es nicht mehr verwendbar ist. In sehr vielen Fällen ist der Experimentator einem subjektiven Irrtum zum Opfer gefallen. Dies ist besonders bei den immer wieder beschriebenen Krebsmitteln der Fall, die sich in fast allen Fällen als wertlos erwiesen haben.

Bei dem großen vorliegenden Material und den sehr zahlreichen Beobachtern ist es unmöglich, eine vollständige Übersicht der pharmakologischen Wirksamkeit aller Farbstoffe, welche studiert wurden, zu geben. Auch werden viele der oft sehr bestimmt gehaltenen Angaben von einem anderen Forscher nicht bestätigt. Ich habe daher versucht, die wichtigsten Gesichtspunkte hervorzuheben und verweise auf die am Ende dieses Kapitels stehende Literaturzusammenstellung¹⁾.

Jedes Arzneimittel vom Typus der künstlichen organischen Farbstoffe,

¹⁾ Siehe z. B. P. Ehrlich: Die Grundlagen der Chemotherapie. Handbuch der Experimentellen Therapie, Serum- und Chemotherapie. München 1926.

welches eine spezifische Heilwirkung hervorruft, ist mehr oder weniger giftig. „Im Gegensatz zum Tierversuch ist es nicht möglich, für den Menschen die Dosis maxima bene tolerata anzuwenden, und es ist daher notwendig, mühselig von kleinsten Dosen aufsteigend allmählich die wirksame Dosis zu bestimmen. Ferner bestehen vielfach beim Menschen Überempfindlichkeiten (Idiosynkrasien). Mehr als die Hälfte aller angewandten Arzneistoffe ruft selbst in kleinen Mengen Nebenerscheinungen hervor.“

P. Ehrlich stellt fest:

1. daß die geprüfte Substanz *in vitro* z. B. keinerlei Heilwirkung haben kann;

2. daß die Substanz *in vitro* eine sehr starke Wirkung haben kann, dagegen im Heilversuche vollständig versagt. Beispiel: Quecksilberchlorid beim Milzbrand;

3. daß eine gegebene Substanz im Reagensglase (*in vitro*) völlig wirkungslos, beim Heilversuche dagegen eine starke Wirkung ausüben kann. Man erklärt diese Wirkung dadurch, daß die Substanz im lebenden Körper eine chemische Veränderung erleidet (Atoxyl, *P. Ehrlich*).

Es kann aber auch in anderer Art eine deutliche Wirkung zustande kommen, ohne daß die verwendete Substanz chemisch verändert wird. Dies ist dann der Fall, wenn zwar die Parasiten, die man beeinflussen will, nicht abgetötet, dagegen an der Vermehrung verhindert werden. Sind die Parasiten kurzlebig, so kann durch das natürliche Absterben der Krankheitserreger unter gleichzeitiger Verhinderung ihrer Vermehrung durch ein Medikament eine völlige Heilung des erkrankten Individuums eintreten. Beispiel: Trypanrot (s. d.) bei Paramazien oder Trypanosomen bei Verwendung gewisser Pyronine (zit. *P. Ehrlich*, S. 96). Es ist heute vielfach üblich, anzunehmen, daß viele Medikamente nicht direkt auf die Mikroorganismen wirken, sondern auf dem Umweg über den Makroorganismus durch Steigerung seiner Abwehrkräfte. Viele Mediziner halten nicht viel von dieser Annahme, die auch z. B. für das Salvarsan gemacht wird¹).

In vielen Fällen kommt eine kombinierte Wirkung zustande, indem z. B. ein Teil der Parasiten direkt abgetötet wird, während der Rest durch die biologische Bildung von Antikörpern des Wirtes abgetötet wird. Dann muß noch ein wichtiger Fall in Betracht gezogen werden, den man als „Konträreffekt“ bezeichnet hat. Es kann vorkommen, daß Substanzen, die im Reagensglasversuch eine ausgezeichnete Wirkung hatten, im Heilversuche das Gegenteil bewirken. Zu diesen Substanzen, die eine derartig unerwünschte Wirkung aufweisen können, gehört das Methylenblau. Die Parasiten, die der Mediziner bekämpfen will, gewöhnen sich in gewissen

¹ Freundliche Mitteilung von Herrn Dr. *Jadassohn*, Zürich.

Fällen an das Medikament. Sie werden, wie *P. Ehrlich* sich ausdrückt, gegenüber einer bestimmten Substanz „fest“, arsenfest, antimonfest usw. Durch Änderung der Konstitution des Medikamentes gelingt es manchmal, den Parasiten dennoch abzutöten (Arsenophenylglycin, siehe *P. Ehrlich*, S. 97).

Die Unsicherheit der Wirkung eines Medikamentes bedingt es, „daß jede Verwendung ein gewisses Risiko bedingt“. In einigen Fällen hat man gefunden, daß ein Mittel, welches für einen ganz bestimmten Krankheitsfall empfohlen wurde, sich nicht bewährte, dagegen später für andere Krankheiten von hervorragender Wirkung befunden wurde. Beispiel: Arsazetin, welches bei Lues zu wenig wirksam ist, dagegen überraschenderweise in einem sehr schweren Fall der Pseudoleukämie vollständige Heilung bewirkte (*Nägeli*, Zürich). Auch bei Trypanblau und Trypanrot wurden analoge Beobachtungen gemacht.

Zusammenfassend darf man sagen, daß trotz unbestreitbarer, großer Erfolge der Chemotherapie die kühnen Hoffnungen *P. Ehrlichs* sich nicht ganz erfüllt haben, und daß man sich in Bezug auf eine Theorie der Chemotherapie nicht viel weiter befindet als im Anfange.

Wenn man die Fortschritte der letzten Zeit überblickt, so findet man nach *Fourneau*, daß auf dem Gebiete der Bakterienbekämpfung die Erfolge „nicht glänzend sind“. Man erkennt noch keine Möglichkeit, eine Mikrobenkrankheit mit Sicherheit durch ein Heilmittel zu bekämpfen. Dagegen hat man auf dem Gebiete der Protozoenkrankheiten erfreuliche Erfolge erzielt. In sehr vielen Fällen gelingt die Heilung vollkommen, wenn das Heilmittel zur rechten Zeit zur Anwendung gebracht wird. Natürlich gibt es viele Zwischenglieder, bei denen der Erfolg unsicher ist. Je nach der Art können Spirochäten und Trypanosomen erfolgreich bekämpft werden oder sie zeigen sich sehr widerstandsfähig.

Wie sehr die Wirksamkeit eines Desinfektionsmittels vom Medium abhängt, in welchem es angewandt wird, zeigt folgende kleine Tabelle (nach *Browning* und Mitarbeitern).

Staphylokokken werden abgetötet von einer Konzentration von:

Chloramin	1/2000	in Pepton,	1/250	in Serum
HgCl ₂	1/10 ⁶	„ „	1/10000	„ „
Jod (in KJ) . . .	1/10000	„ „	1/700	„ „
Brillantgrün . . .	1/10 ⁷	„ „	1/30000	„ „
Malachitgrün . . .	1/10 ⁷	„ „	1/40000	„ „
Krystallviolett . .	1/4 · 10 ⁶	„ „	1/400000	„ „
Flavin	1/20000	„ „	1/200000	„ „

In welcher Weise die Art des Bakteriums die Wirkungsweise eines Desinfektionsmittels beeinflusst, zeigt nachstehende Tabelle (*Fourneau*, S. 77), wobei die Zahlen Milligramme Farbstoff in 1 cm³ Bouillon bedeuten, die eine Vermehrung verhindern:

	Strepto- kokken	Staphylo- kokken	Bact. Coli	Bac. Pyocyaneus
Fuchsin	0,01	0,01	0,05	0,5
Malachitgrün	0,0005	0,01	0,05	0,5
Brillantgrün	0,0025	0,005	0,05	0,5
Krystallviolett	0,005	0,01	0,025	0,05
Methylviolett	0,0025	0,025	0,05	0,05
Viktoriablau B	0,0025	0,005	0,25	0,5
Methylgrün	0,0075	0,025	0,25	0,5
Jodgrün	0,1	0,5	0,5	0,5
Methylenblau	0,1	0,5	0,5	—
Lichtgrün (SF Gelblich?)	0,1	0,5	0,5	—
Proflavin	0,005	0,01	0,025	0,1
Akriflavin	0,0025	0,0075	0,025	0,25
Nachtblau	0,0025	0,0025	0,5	0,5

Es zeigt sich, daß im Falle der Hühnercholera die Derivate des Akridins die wirksamsten sind, insbesondere das Trypaflavin (siehe S. 124). In fast allen anderen Fällen ist das Brillantgrün (S. 118ff.) das beste Desinfektionsmittel. Brillantgrün wirkt auf Staphylokokken in einer Verdünnung von 1:400 000, auf Colibakterien bei 1:100 000, während die vergleichbaren Verdünnungen bei Trypaflavin nur 1:50 000 und 1:10 000 sind.

Methylviolett (Dahlia), welches schon in einer Verdünnung von 1:800 000 auf Staphylokokken wirkt, hat bei Typhusbazillen und Bact. Coli fast keine Wirkung.

Während die meisten Derivate des Akridins (Rivanol z. B. siehe S. 123f.) in vitro eine ausgezeichnete Wirkung auf Streptokokken haben, sind sie andererseits im Tierversuche meist auch unter sich sehr verschieden, so daß man die Reagensglasversuche nicht ohne weiteres auf das Tierexperiment übertragen darf. Interessant sind auch Vergleiche, welche *Schnitzer* und *Rosenberg* bei Bac. Streptokokkus gemacht haben. Je nach der Art der Bakterienkultur war das eine oder das andere Heilmittel besser. Rivanol und 6,9-Diaminoakridin (siehe S. 124) wurden zum Vergleiche herangezogen.

Bei den Triphenylmethanfarbstoffen haben *Fairbrother* und *Renshaw* gefunden, daß die Chlorzinkdoppelsalze den zinkfreien Farbstoffen überlegen waren. Durch Ersatz der sechs Methylgruppen im Krystallviolett durch Äthyl wurde keine Veränderung bewirkt. Dagegen erniedrigen Benzylgruppen (schwere Gruppen) die Aktivität. Da man aber wegen der Schwerlöslichkeit der Benzylderivate deren Sulfosäuren verwenden muß (Säureviolett, Benzylviolett, Formylviolett), kann eigentlich kein schlüssiger Beweis erbracht werden. Schwächer als das Krystallviolett oder gar dessen Chlorzinkdoppelsalz wirken die Viktoriablau, das Nachtblau, das Türkisblau (Nitroderivat). Bei dem Patentblau und dem Xylenblau wird die antiseptische Wirksamkeit fast Null.

Die Wirkung der Leukokörper verschiedener Triphenylmethanfarbstoffe wurde von *Myer Coplans* und *Arthur C. Green* untersucht¹⁾. Sie

¹⁾ Soc. Chem. Ind., Proceedings, Jan. 1928, S. 5 „Some new Principles of Chemotherapy“.

fanden, daß die Leukoverbindungen keine besondere Heilwirkung ausüben und in dieser Hinsicht weit hinter den Farbstoffen zurückstehen. (Leukobillantgrün z. B. ist im Vergleich zum Brillantgrün rund zehnmal weniger wirksam. Die Versuche wurden mit *Bact. typhosus* und *Bact. paratyphosus* ausgeführt. Dabei wurde der Leukokörper fast vollständig in der Galle ausgeschieden, während der Farbstoff in der Galle und im Urin nachgewiesen werden konnte.)

Ganz anders verhalten sich aber die Leukoverbindungen in Bezug auf ihre Wirksamkeit auf Toxine. Schon 0,05 mg Leukobillantgrün vermag die Wirkung einer letalen Dosis Diphtherietoxin bei einem Meerschweinchen von 250 g Gewicht völlig aufzuheben. Die korrespondierenden Mengen bei Leukoxylenblau sind 3 mg, 0,25 mg beim Leukosulfatviolett und 1,0 mg beim Leukosulfatgrün (s. d. auf S. 120 oben).

Noch viel wirksamer erweisen sich diese Leukoverbindungen beim Tetanustoxin, wo nur 0,02 mg Leukosulfatgrün genügt, um die Letaldosis zu paralysieren. In diesem Falle sind aber die Sulfatverbindungen den anderen überlegen. Aber gerade hier zeigte es sich, wie schwer es ist, irgendeine bestimmte Voraussage zu machen. Als die 100fache Letaldosis an Tetanustoxin, neutralisiert mit der entsprechenden Menge Leukokörper, injiziert wurde, trat keinerlei Krankheitssymptom auf. Als nun aber nur eine einzige unneutralisierte letale Dosis des Toxins eingespritzt wurde, traten die bekannten Symptome auf und das Tier ging ein. Ferner verhinderte die Addition einer sehr kleinen Hämoglobinmenge zum Toxin die Neutralisationswirkung des Leukokörpers vollständig. Als diese Versuche an geimpften Tieren gemacht wurden, zeigte es sich, daß das mit dem Toxin vergiftete Tier nur dann geheilt werden konnte, wenn die Injektion des Heilmittels praktisch an der genau gleichen Stelle gemacht wurde, wo das Toxin verabreicht worden war. Wurde mit der Verabreichung des Leukokörpers mehr als 30 Minuten zugewartet, so trat meist keine Heilwirkung mehr ein. Bemerkenswert war auch die Beobachtung, daß der Urin der Versuchstiere, welche mit den Leukosulfatverbindungen behandelt worden waren, gegenüber *Bact. Coli Staphylokokkus* und *Bact. Streptokokkus* eine ausgesprochene bakterizide Wirkung ausübten. Dagegen zeigten die Sekrete, welche von den so behandelten Tieren gewonnen wurden, keinerlei wachstumshemmende Eigenschaften. Bei der Einspritzung von Sulfatgrün bei einem Menschen wurde festgestellt, daß nach der Einspritzung von 10 cm³ 1% iger Lösung die Gallenflüssigkeit stark bakterizide Eigenschaften aufwies.

Derartige überraschende Beobachtungen werden auf dem Gebiete der Chemotherapie sozusagen auf Schritt und Tritt gemacht und es ist deshalb verständlich, daß man versucht hat, sich über die Wirkungen der Medikamente eine bestimmte Vorstellung zu machen. Es ist hier nicht der Ort, die verschiedenen Theorien zu diskutieren und ich verweise auf den Artikel *P. Ehrlichs* im Handburch der Experimentellen Therapie usw., S. 98ff.

Aber nicht nur vom medizinischen Standpunkt aus hat man Theorien der Chemotherapie aufgestellt, sondern auch der Chemiker hat wenigstens versucht, festzustellen, ob bestimmte Atomgruppierungen in ihrer therapeutischen Wirkung Analogien aufweisen.

Daß gewisse Analogien zwischen dem Chinin und seinen Wirkungen einerseits und dem Akridin und seinen Farbstoffen andererseits bestehen, dürfte als bekannt vorausgesetzt werden. Farbstoffe wie das 2-Äthoxy-6,9-Diaminoakridin zeigen starke Wirkungen auf Trypanosomen und werden als Antiseptica und Malaria- oder Schlafkrankheitsmittel empfohlen.

Die Substituierung der 9-Stellung (siehe auf S. 123) durch Aminoäthanolreste steigert die therapeutische Wirksamkeit in gewissen Fällen ungemein. So ist das 2-Isoamyloxy-9-aminoakridin nur 20% so wirksam wie das entsprechende Äthanolderivat. Noch wirksamer ist das 2-Allyloxy-9-äthanol-aminoakridin (S. 115 Handbuch loc. cit.).

Daß diese Wirkung nicht spezifisch an das Akridingerüst gebunden ist, zeigt aber die Wirkung des Plasmochins (siehe S. 126), welches auch dem besten Akridinderivat bedeutend überlegen ist. Es mag in diesem Zusammenhang bemerkt werden, daß sowohl bei der Schlafkrankheit als der Malaria sich heute zwei unfarbige Arzneimittel, nämlich das Germanin und das Plasmochin als überlegen erwiesen haben, und daß damit die Farbstoffe stark an Interesse verloren haben (siehe S. 116 u. 126).

Ausgangsmaterialien oder Zwischenprodukte.

Alle Benzolderivate zeigen bestimmte physiologische Wirkungen, meist sind es Giftwirkungen. Anilin und seine Homologen sind giftig, sie erzeugen Cyanose, Übelkeit. 10 g Anilin war in einem bestimmten Falle von sehr starker Wirkung. Durch Einnehmen von Milch wurde Erbrechen erzielt und der Selbstmordkandidat nach zweitägiger Bewußtlosigkeit langsam geheilt. Auch Nitrobenzol zeigt die gleiche oder ähnliche Wirkung. Chlorbenzol, Toluol und andere Lösungsmittel bewirken beim regelmäßigen Einatmen Vergiftungserscheinungen (Arbeiter von Druckereien). Siehe auch *H. Zangger*: Über die modernen organischen Lösungsmittel. Arch. f. Gewerbepathol. u. Gewerbehyg. 1, 77.

Daß das regelmäßige Arbeiten mit Anilin, Benzidin und nach meinen Beobachtungen mit Azofarbstoffen Blasenkrebs erzeugen kann, habe ich schon im Hauptbände S. 109 erwähnt. Seitdem (1926) sind noch zwei meiner ehemaligen Arbeiter an diesem schrecklichen Leiden gestorben.

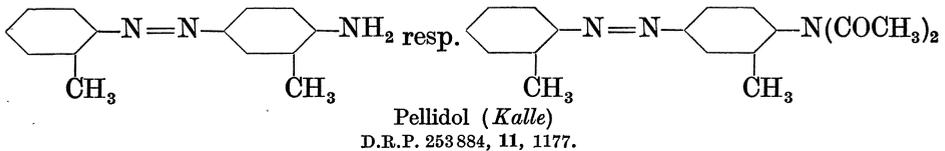
Während Anilin in größeren Dosen schädliche Wirkungen erzeugt, hat es andererseits, in kleinen Dosen verwendet, deutlich antipyretische Wirkungen (*Merck*, S. 11).

Künstliche organische Farbstoffe.

Die erste Angabe über die Wirkung von „Anilinfarben“ stammt wohl aus dem Jahre 1863 (Deutsche Klinik Nr. 47). Dort und später an sehr vielen Orten wurden Vergiftungen beschrieben (*Merck*, 14ff.).

Azofarbstoffe.

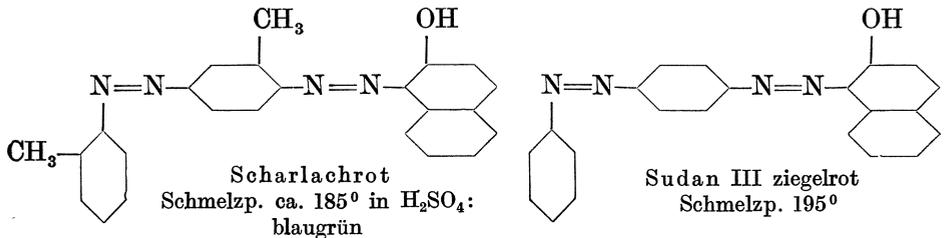
Der einfachste, als Medikament vorgeschlagene Farbstoff ist das Amidoazotoluol und seine Acetylderivate



Diese Monoazofarbstoffe regen die Bildung des Epithelgewebes ungemein an und besonders das Diacetyl-Amidoazotoluol, Pellidol wird wegen seiner starken Wirkung bei gleichzeitiger Farblosigkeit als Bestandteil von Wundsalben empfohlen (1912 *Merck*, S. 160ff.). Es bestehen übrigens nicht selten Überempfindlichkeiten gegen Pellidol.

Chrysoidin und Aminoazobenzol zeigen wohl gewisse bakterizide Eigenschaften, haben aber keinen Eingang in die Medizin gefunden.

Dagegen muß das Scharlachrot, die dem Biebricher Scharlach zugrunde liegende Base (Fettponceau R, Sudan IV, Echtgranat M), oder auch Biebricher Scharlach R medizinale auch Scharlachrot medizinale genannt werden (siehe Hauptwerk S. 140). Dieser Farbstoff, erhalten aus diazotiertem Amidoazotoluol, gekuppelt mit β -Naphthol,

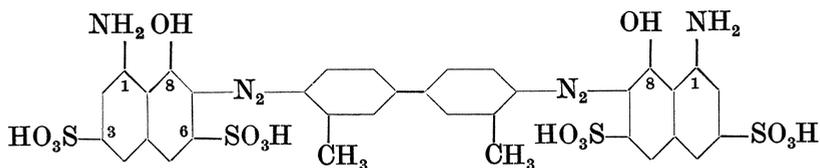


wurde schon früher in die Färbereitechnik des Mediziners eingeführt (Literatur siehe bei *Merck*, S. 169). Seine epithelisierende Wirkung wurde von *Fischer* im Jahre 1906 entdeckt (Münch. med. Wochenschr. 1906, 2041 u. a. a. O.). Auch der nahe verwandte Sudan III¹⁾ s. o. zeigt ähnliche Eigenschaften wie das Pellidol und das Scharlachrot.

Versuche, das Scharlach R bei Carcinomen zu verwenden, ergaben negative Resultate (*Albrecht* und *Hecht*: Zentralbl. f. allg. Path. u. path. Anat. 1916).

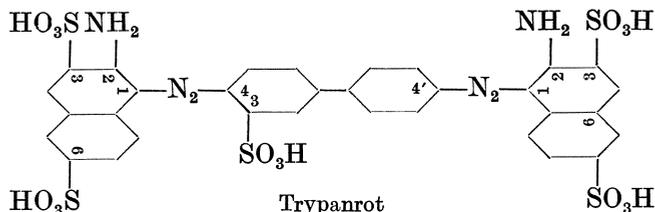
Unter den Farbstoffen der Azoreihe müssen zwei Diphenyl-disazofarbstoffe besonders erwähnt werden, weil man auf sie große Hoffnungen gesetzt hat. Es sind das Trypanblau und das Trypanrot.

¹⁾ Auch: Rot C, Scharlach R, Fettponceau G, Amidoazobenzolrot, Pyronalrot, Cerasinrot, Motirot 2R.



Trypanblau

Diaminblau 3 B (s. Hauptwerk S. 188). *Schultz* Nr. 391, 5. Auflage, D.R.P. 74 593, 3, 684 (*Cassella*).



Trypanrot

Schultz Nr. 359

Die direkt ziehenden Baumwollfarbstoffe, deren einer, das Trypanblau, ein viel verwendeter „Benzidinfarbstoff“ ist, zeigen gegenüber Trypanosomen eine starke Wirkung. Bemerkenswert ist, daß „wenn eine tetrazotierte Base vom Typus des Benzidins (o-Tolidin, o-Dianisidin usw.) mit einem Benzolderivate gekuppelt wird (Phenol, Salicylsäure, Anilin, m-Toluidin usw.) der erhaltene Farbstoff keinerlei chemotherapeutisches Interesse bietet“ (*Fourneau*, S. 103).

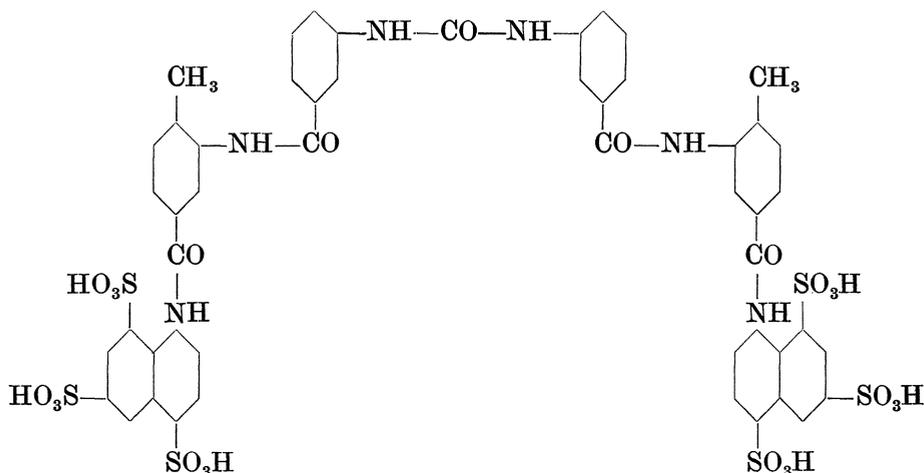
Nur Naphthalinderivate besonderer Art geben wirksame Medikamente. „Schlechte“ Komponenten sind z. B. Naphthalinderivate ohne NH_2 -Gruppe, sowie jene, die nicht zwei Sulfogruppen enthalten. Naphthylaminmonosulfosäuren und Naphtholmonosulfosäuren sind daher ohne Interesse.

Auch Aminonaphtholmonosulfosäuren geben keine wirksamen Farbstoffe. Dagegen sind die Disulfosäuren und auch die Trisulfosäuren der Naphthylamine und der Aminonaphthole interessant und geben, wie beim Trypanrot und Trypanblau ersichtlich ist, unter Umständen sehr gute Arzneistoffe. Daß es gar nicht nötig ist, daß das Naphthalinderivat als Farbstoff zur Anwendung kommt, zeigt das wichtigste Beispiel der ganzen Reihe der Trypanosomenheilmittel, das Germanin (*Bayer*, S. 205, *Fourneau*, S. 307), welches die Konstitution auf S. 116 oben aufweist.

Das Germanin hat sicher eine Wirkung beim Pemphigus und bei der Dermatitis herpetiformis, wobei allerdings bei jenem nur gute Remissionen, aber keine Dauerheilungen erreicht werden! Die Germaninbehandlung ist aber speziell beim Pemphigus recht eingreifend (Albuminurie), was aber den Arzt bei ganz schlechter Prognose der Krankheit nicht hindern soll, das Medikament vorsichtig zu versuchen¹⁾.

Daß es in keiner Weise genügt, daß die Naphthylamintrisulfosäure in dem Medikament enthalten ist, erhellt aus der überraschenden Tatsache,

¹⁾ Freundliche Mitteilung von Herrn Dr. *Jadassohn*, Zürich.



Germanin, *Bayer, I.G. Farbenindustrie*, Erfinder: Chemiker der *Farbwerke vorm. Fr. Bayer*. D.R.P. 427857, *Fräl. 15, 1434. Poulenc frères, Fourneau, Tréfouel*. Siehe Hauptwerk S. 379.

daß unter allen untersuchten Verbindungen nur gerade diese eine hervorragende Heilwirkung aufweist, während die geringste konstitutionelle Veränderung das Mittel um ein Vielfaches weniger wirksam macht. Allein die Änderung der Stellung auch nur einer einzigen Methylgruppe in dem Benzoessäuremolekül verringert die therapeutische Wirkung. Das Germanin ist tatsächlich so viel wirksamer als irgendein anderes Heilmittel, daß der Forscher vor einem vollkommenen Rätsel steht. Während alle Heilmittel, welche vorher zur Bekämpfung der Trypanosomen vorgeschlagen worden waren, ein Verhältnis der Heildosis zur tolerierten Dosis von rund höchstens $\frac{1}{10}$ aufwiesen, schnellte dieses Verhältnis beim Germanin auf $\frac{1}{200}$ hinauf. Schon mit **0,00006 g** Germanin gelingt es z. B. eine Maus dauernd zu heilen, während die letale Dosis 0,01 g beträgt. Es muß allerdings gesagt werden, daß das Mittel nicht in allen Fällen absolut sicher wirkt, jedoch ist seine Wirkung jedem anderen Mittel ungemein überlegen. Bei ähnlichen Krankheiten wurde oft keine oder nur eine bedeutend schwächere Wirkung beobachtet. Trypanosom Venezuelense wird beeinflußt, andere Trypanosomen kaum, obschon hier die Angaben noch nicht so bestimmt sind, daß man ein abschließendes Urteil fällen könnte.

Durch das Erscheinen des Germanins haben natürlich das Trypanrot und das Trypanblau stark an Interesse verloren (siehe *Fourneau*, S. 165).

Wichtig ist in allen Fällen, bei denen eine starke Heilwirkung erzielt wird, daß das Heilmittel tagelang im Blutkreislaufe nachgewiesen werden kann. Beim Trypanblau und Trypanrot, welche eine sehr große Diffusionsgeschwindigkeit aufweisen, zeigt die Lymphe eine deutliche Färbung. Neben den genannten Farbstoffen, deren Formeln oben notiert sind, wurden natürlich auch andere analoge Disazofarbstoffe eingehend studiert. Es seien genannt die Kombinationen:

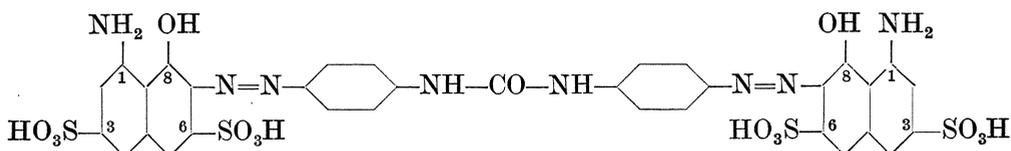
Dichlorbenzidin zweimal gekuppelt mit H-Säure (alkalisch),

Dichlorbenzidin zweimal gekuppelt mit H-Säure (sauer).

Während die erste Kombination eine befriedigende Heilwirkung aufweist und bei den injizierten Tieren eine starke Färbung hervorruft, zeigt die andere Verbindung keine gute Wirkung. Ich möchte hier allerdings betonen, daß meiner Meinung nach ein Farbstoff aus Dichlorbenzidin, gekuppelt zweimal mit H-Säure (sauer gekuppelt) nicht einheitlich hergestellt werden kann, falls er überhaupt erhältlich ist! Schließlich sei noch erwähnt, daß je nach der Tetrazokomponente das Glycin der H-Säure ($-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{COOH}$) wirksamer ist als der Farbstoff aus H-Säure (Farbstoff aus p-Diaminodiphenylmethan z. B.). Dagegen ist der H-Säurefarbstoff bei Verwendung des o-Dianisidins und des o-Tolidins bedeutend wirksamer als jener aus dem Glycin.

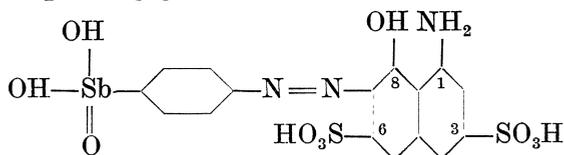
Ob Farbstoffe vom Typus des Trypanrotes als Krebsmittel in Frage kommen, ist sehr fraglich. Günstige Wirkungen wurden von verschiedener Seite behauptet (*Jaboulay, Schoull* und *Vullien*, siehe *Merck*, S. 191). Über Versuche mit Trypanblau und Trypanrot, sowie Kongorot und Scharlach in Bezug auf maligne Tumoren, siehe *W. Nyka*, *Paris médical*, S. 272ff. 21. März 1931. Die Erfolge sind bestritten.

Trypanviolett hat die Konstitution:

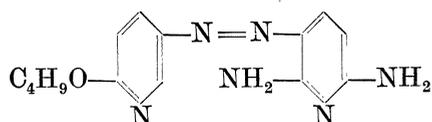


Fourneau, S. 180

Hier können noch zwei Azofarbstoffe erwähnt werden, welche etwas außerhalb der bis jetzt besprochenen Verbindungen stehen. *Dunning* und *Macht* berichten in dem *J. of Pharmac. a. exp. Therap.* (1928) (32) S. 205, daß gewisse Antimon-Azofarbstoffe besonders günstige Wirkung bei Trypanosomenerkrankungen haben. Die diazotierte 1,4-Stibanilsäure, kombiniert mit der H-Säure (1,8-Amidonaphthol-3,6-disulfosäure), wird als interessantes Beispiel angegeben:



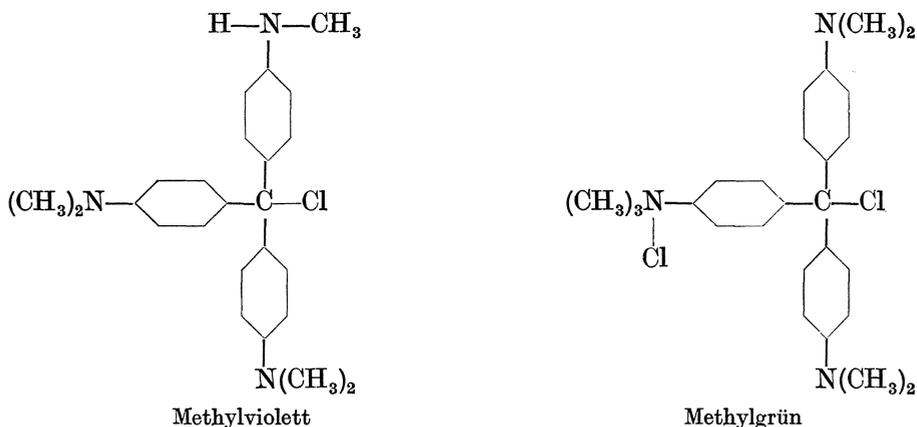
Fernersind Azofarbstoffe der Pyridinreihe von *Warner* und *Neuberg* als Harndesinfiziens und Mittel gegen Blasentumoren empfohlen worden (*Merck*, B. 1930, 224). Eine Verbindung kommt unter dem Namen Neotropin in den Handel und hat untenstehende Konstitution:



2-Butyloxy-2',6'-diamino-5,5'-azopyridin

Triphenylmethanfarbstoffe.

Über die Wirkung der Farbstoffe im Vergleiche zu deren Leukoverbindungen und Sulfatderivaten wurde bereits in der allgemeinen Übersicht auf S. 112 berichtet. Trotz sehr vielen Untersuchungen und Empfehlungen haben sich Farbstoffe des Triphenylmethans nur wenig in der praktischen Medizin eingebürgert. Die starke bakterizide Wirkung des Brillantgrüns und des Malachitgrüns wurde bereits erwähnt. Das Methylgrün, der Farbstoff, welcher aus dem Krystallviolett oder dem Methylviolett durch die Anlagerung von Methylchlorid erhalten wird:



ist gegenüber dem Methylviolett bedeutend schwächer basisch und soll sich daher nach *Fühner*¹⁾ vielleicht besser als Methylviolett zur Desinfektion eignen, indem es das Protoplasma weniger angreifen könnte. Trotzdem hat man nur wenig über die Verwendung dieses alten, schon von *A. W. Hofmann* als Jodgrün beschriebenen Farbstoffes gehört¹⁾.

Dagegen hat sich das Methylviolett wegen seiner Billigkeit und hervorragenden Desinfektionskraft dauernd in der Pharmakopöe eingebürgert. Es wird besonders in den U. S. A. in Kombination mit Brillantgrün, wie schon im Hauptwerke erwähnt wurde, verwendet, obschon es neuerdings durch das noch besser wirkende Mercurochrom (siehe S. 121) verdrängt wird.

Beckh unter *Pentzold* machte als erster Versuche über die Verwendbarkeit des Methylviolett (1889). Er fand, daß verdünnte Lösungen auf verschiedene pathogene Bakterien abtötend wirken (*Staphylokokkus aureus*, Milzbrand). Am besten wirkt ein Gemenge bestehend aus Pentamethyl- und Hexamethyl-pararosanilin.

Dieses kommt unter dem Namen *Pyoktanin coeruleum* in den Handel (*Merck*) und „übertrifft selbst die stärksten Antiseptica wie Sublimat und Jodoform bei weitem“ (*Merck*, S. 26). Durch sein hohes Diffusionsvermögen dringt es tief in die Gewebe ein und es

¹⁾ *Merck*, Berichte.

hat keine eiweißkoagulierenden Eigenschaften. Daher kann man es selbst in konzentrierter Form als Pulver oder Stifte verwenden. Auch bei Augenaffectationen kann das Pyoktanin coeruleum als 0,1 bis 1% ige Lösung verwendet werden.

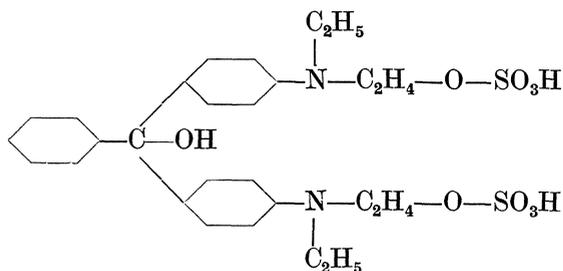
Ähnliche Wirkungen haben das Auramin und das Dahlia, welches ein alkyliertes Fuchsin ist. Auramin medizinale heißt auch Pyoktanin aureum.

Das Fuchsin selber hat kaum Verwendung gefunden, obschon es gute Wirkungen aufzuweisen hat. Dagegen wurde eine Zeitlang das Tryparosan oder x-Chlorfuchsin sehr beachtet, weil es der erste Triphenylmethanfarbstoff von ausgesprochener Wirkung auf Trypanosomen war (*Benda, Röhl*). Auch das Fuchsin zeigt die gleiche, wenn auch bedeutend schwächere Wirkung. Sehr ungünstig bei diesem Farbstoffe ist die Tatsache, daß im Falle einer ungenügenden Dosis die Trypanosomenerkrankung chronisch und unheilbar wird (*Werbitzki*). *Fourneau*, S. 102. Auch das Brillantgrün und das Malachitgrün zeigen deutliche Giftwirkung auf Trypanosomen. Die Wirkung des Tryparosans auf Malariaerreger ist unsicher und wird von einigen Autoren überhaupt bezweifelt, trotz vorübergehender Besserung (siehe *Merck*, S. 77).

Die desinfizierende Wirkung des Brillantgrüns und des Malachitgrüns wurde bereits an verschiedenen Orten erwähnt (siehe S. 111). Nachgetragen sei, daß diese Farbstoffe sich bei Infektionen bei gedrückten Pferden gut bewährten.

Als letzter Triphenylmethanfarbstoff sei das Anilinblau oder Diphenyl-Triphenyl-Fuchsin genannt. Das Gemisch dieser Farbstoffe soll nach *A. Ivanoff* bei Malaria gute Dienste leisten, jedoch sind seine Angaben ohne bleibenden Erfolg geblieben. Die Sulfosäuren des Anilinblaus haben zwar schwache bakterizide Wirkung, aber näheres ist nicht bekannt geworden. Es sind noch eine Reihe anderer Triphenylmethanfarbstoffe untersucht worden, jedoch haben sie keinerlei praktische Erfolge gezeitigt. Die Formeln dieser Farbstoffe dürften als bekannt vorausgesetzt werden. Anilinblau wird auch häufig mit Gentianablau bezeichnet.

Beispiel eines *Greenschen* Sulfato-Triphenylmethanfarbstoffes:



Durch Hydrolyse der SO_3H -Gruppe gelangt man leicht zu dem entsprechenden basischen Farbstoff

Thiazinfarbstoffe.

Unter den ungemein zahlreichen Farbstoffen der heterocyclischen Reihe haben sich nur ganz wenige in der Therapie eingebürgert. Dagegen sind darunter solche, welche in ziemlich bedeutenden Mengen Verwendung finden, weil sich in ihnen besonders wertvolle medizinische Eigenschaften vereinigt finden.

Der erste Forscher, welcher sich intensiv mit der therapeutischen Verwendung des Methylenblaus befaßt hat, ist der Schöpfer der Chemotherapie, *Paul Ehrlich*, selber. Er hat schon in den Jahren 1885/86 beobachtet, daß das Methylenblau eine große Affinität zu den feinsten Verzweigungen der Achsenzylinder der Nerven besitzt (*Merck*, S. 95). Es gelingt, durch Methylenblaufärbung alle sensiblen Fasern, Geschmacks- und Geruchsendigungen, die Nerven der glatten Muskulatur und des Herzens, die Enden der motorischen Muskelnerven des Auges, des Kehlkopfes, des Zwerchfelles u. a. m. sichtbar zu machen. (*Merck*, loc. cit.).

Das Methylenblau ist ein schwaches Anästhetikum. Es läßt sich vielen Tieren und auch dem Menschen ohne Schädigung in der Form einer 0,2%igen Lösung injizieren. Der Blutdruck steigt vorübergehend etwas und nach ganz kurzer Zeit findet sich der Farbstoff im Urin und in der Galle. Ein Teil des Farbstoffes wird in verschiedenen Geweben als Leukoverbindung abgelagert (Leber, Pankreas usw.).

Beim gesunden Menschen erscheint das durch den Mund eingenommene Methylenblau schon nach $\frac{1}{2}$ Stunde unverändert im Harn. Man verwendet daher das Methylenblau in der Diagnostik des öfteren (Fisteln z. B.).

Therapeutisch wird Methylenblau als Antirheumaticum, ferner bei Sehnenscheidenentzündungen, Ischias und anderen Erkrankungen empfohlen. Auch bei Herpes wurde früher Methylenblau verwendet. Bei Blasen tuberkulose wird es heute noch gelegentlich verordnet, ohne daß man sich über seine Wirkung tatsächlich klar wäre¹⁾.

Ferner wird Methylenblau bei Kopfschmerzen, Malaria, Wechsel fieber angewandt. Die Literatur hierüber ist bedeutend (*Merck*, S. 111).

Auch bei Diabetes soll Methylenblau in vielen Fällen günstige Wirkung haben. Es gibt tatsächlich fast keine Erkrankung, für welche Methylenblau nicht empfohlen worden wäre, obschon die erhaltenen Resultate sehr oft bestritten wurden (Tuberkulose, Stomatitis, Diphtherie, Maltafieber usw. usw.).

Auch bei den verschiedensten Nierenerkrankungen wurden des öfteren gute Resultate beobachtet, jedoch ist die Verwendung des Methylenblau wegen starker Färbung des Harnes sehr lästig und es wurden sogar Fälle von Verfolgungswahn registriert, die auf der Färbung des Harnes geistig Erkrankter beruhen. In der Diagnostik bei Affektionen der Harnwege wird Methylenblau heute kaum mehr verwendet. Es wurde durch Indigosulfosäure (Indigokarmin) und Sulfophenolphthalein (*Merck*, 1934) ver-

¹⁾ Freundliche Mitteilung von Herrn Dr. *Jadassohn*, Zürich.

drängt¹⁾. In der Veterinärpraxis wird Methylenblau neben Methylviolett und Brillantgrün viel als kräftiges, nicht reizendes Desinfektionsmittel verwendet, Schweinepest z. B.

Als Argochrom wird die Doppelverbindung des Methylenblaus mit Silbernitrat als inneres Mittel bei Infektionen vorgeschlagen (Milzbrand, Streptokokken u. a.).

Andere Thiazine haben neben dem Methylenblau keinerlei Bedeutung erlangt.

Phenolphthalein und Pyronine.

Das Phenolnaphthalein wird als Abführmittel von verschiedenen Seiten empfohlen. Es ist ein mildes geschmackloses Laxativ, welches z. B. in der Form von Schokoladebonbons vielfache Verwendung findet. Der Farbstoff wird vom Blute leicht resorbiert und wird langsam durch die Galle abgeschieden, wodurch sich seine oft tagelange Wirkung erklärt. Der Farbstoff soll aber auch unter Umständen giftig wirken. In den U.S.A. wird Phenolphthalein in der Form von Kaugummi (Phenaminth) in großen Mengen konsumiert, und man hat dort häufig Phenolphthalein-idiosynkrasien beobachtet, die sich als eigenartige Hautausschläge manifestieren¹⁾. *S. M. Barrowcliff* und *F. H. Carr*: Organic medicinal Chemicals, London 1921, S. 209 unter Purgen. Tetrachlorphenolphthalein wirkt ähnlich wie Phenolphthalein. Tetrabromphenolphthalein (Nosophen) wird als Jodoformersatz und Darmantiseptikum empfohlen²⁾.

Eosin, d. i. Tetrabromfluorescein, wird zum Färben von Gerste verwendet, weil es keinerlei Giftwirkungen aufweist. Als Mittel gegen Epilepsie wurde Eosin eine Zeitlang empfohlen, aber die Ergebnisse sind nicht eindeutig. Es ist auch sehr viel als Lippenstiftfarbe („kußfest“) verwendet worden, zeigt aber beim Belichten starke Reizwirkungen, Phototropie, und erzeugt oft unangenehme Dermatiden.

Dagegen hat die Quecksilberverbindung des Dibromfluoresceins, das Mercurochrom, besonders in den U. S. A. ungewöhnliche Verbreitung gefunden und hat dort das Jod (Jodtinktur) sozusagen völlig verdrängt. Mercurochrom zeigt keinerlei Reizwirkungen, die wässrig-alkoholische Lösung, die genau wie Eosinlösung aussieht, greift die Stopfen der Flaschen in keiner Weise an, es ist sehr lange unverändert haltbar (ich besitze eine Lösung aus San Francisco-Hospital, welche nun seit fast 3 Jahren vollkommen klar und unverändert geblieben ist). Mercurochrom wird in erster Linie überall da verwendet, wo man in Europa Jodtinktur gebraucht. Dann leistet es ausgezeichnete Dienste bei der Behandlung der Fußmykose (Epidermophytie Kaufmann-Wolf), jener unangenehmen Hauterkrankung, die häufig durch einen Pilz hervorgerufen wird und die fast jeden Japanreisenden, der im Sommer dort ist, befällt. Auch sehr starke Infektionen (z. B. an den Zehen), die mit anderen Mitteln fast nicht zum

¹⁾ Freundliche Mitteilung von Herrn Dr. *Jadassohn*, Zürich.

²⁾ D.R.P. 85 930, 4, 1090 (1896) Jodophen oder Nosophen siehe B. 28, 1606.

Verschwanden gebracht werden können, werden in wenigen Tagen vollständig geheilt. Die Literatur über Mercurochrom ist sehr groß und muß z. B. im Rapporte *Fourneaus* nachgelesen werden. *Hill* und *Colstor*: Bull. John Hopkins Hospital **34**, 372—373 (1923); ferner Rep. of Lab. American Med. Assoc. **13**, 70—73 (1920). In den letzten Jahren scheint es, daß man auch in Amerika das Merkurochrom wegen gewisser unangenehmer Nebenerscheinungen weniger verwendet und daß man doch wieder auf das Jod zurückgekommen ist¹⁾.

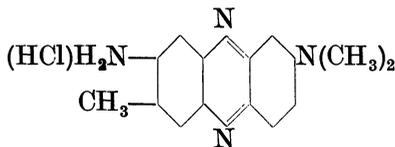
Herstellung von Dibromfluorescein (in 80 % iger Essigsäure aus Fluorescein) siehe *M. A. Philipp*: Soc. **1932**, 724. Die meisten Arbeiten über Mercurochrom sind im Chemischen Zentralblatte referiert.

Mercurochrom ist nach den neueren Untersuchungen sicher eine kernmercurierte Verbindung, so daß eine gewisse Analogie mit der Mercuriverbindung des o-Chlorphenols, dem bekannten „Uspulum“, besteht, welches noch immer eines der besten Saatgutbeizmittel ist.

Siehe auch die Jahresberichte von *Merck*, in denen an verschiedenen Orten über diese Verbindung referiert wird.

Azinfarbstoffe.

Das Neutralrot:



wurde von verschiedenen Seiten auf seine Desinfektionskraft eingehend studiert und z. B. als Zusatz zum sogenannten „Probefrühstück“ zur Kontrolle der Motilität des Magens empfohlen (*Schlöpfer*: Med. Wochenschr. **1908**, 1865).

Ebenfalls vorgeschlagen, aber kaum verwendet wurde das Safranin (siehe Hauptwerk S. 321) als wirkungsvolles Desinfektionsmittel bei Gonorrhöe u. a. Infektionskrankheiten. Die Giftigkeit des Safranins ist jedenfalls früher stark übertrieben worden und neuere Autoren behaupten sogar die relative Ungiftigkeit dieses Farbstoffes.

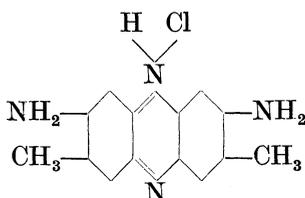
Safranin hat nach *L. Brieger* und *M. Krause* gute trypanozide Wirkung. Man kann nach diesen Autoren das Safranin, welches stark bitter schmeckt, innerlich anwenden, ohne daß Giftwirkung beobachtet wird. Berl. klin. Wochenschr. **1912**, 60 und **1914**, 101 u. a. a. O.; *Merck*, S. 211. Bei Maul- und Klauenseuche wurden Heilergebnisse berichtet. Leider scheinen sich diese erfreulichen Resultate nicht allgemein bestätigt zu haben. *Kynast*: Tierärztl. Rundsch. **1917**, 71 und 181; *Merck*, S. 213.

Ein nicht bekanntgegebenes Derivat des Safranins ist das Trypo-

¹⁾ Freundliche Mitteilung von Herrn Dr. *Jadassohn*, Zürich.

safrol sowie das Novotryposafrol, welche bei Schweineseuche, Hundestaupe und Darmkatarrh verwendet wurden. Bei Pneumonie waren die Resultate unsicher.

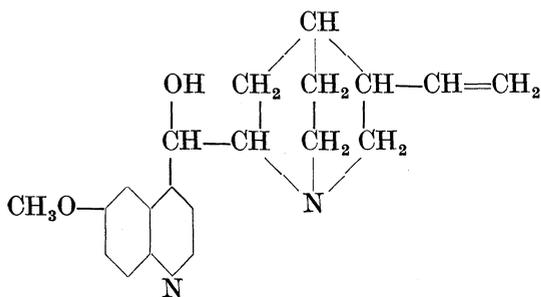
Fourneau gibt an, daß das Tryposafrol ein Isomeres des Benzoflavins¹⁾ sei, bei dem die Stellung der Methyl- und NH₂-Gruppen vertauscht seien:



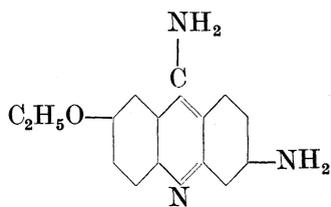
Fourneau: Rapport S. 93, 179

Akridinfarbstoffe.

Die große Gruppe der Akridinfarbstoffe steht noch immer in Bezug auf ihre vielseitige Verwendbarkeit an der Spitze der in der Medizin verwendeten Farbstoffe. Die starke, oft sehr überraschende Wirksamkeit der Akridinderivate steht wahrscheinlich im engen Zusammenhange mit ihrer Konstitution, welche in gewissen Details an das Chinin erinnert.



Chinin



Rivanol

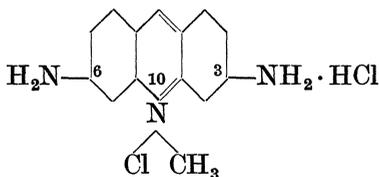
Auch hier hat es sich aber herausgestellt, daß farblose Derivate des Chinolins letzten Endes größere Bedeutung haben als die Akridinfarbstoffe, welche immerhin starke Verwendung finden.

Es ist bei dieser Gruppe auch vielleicht das erstmalig gelungen, recht aufschlußreiche Beziehungen zwischen Konstitution und therapeutischer Wirksamkeit zu erkennen, obschon das vorliegende Material noch zu gering erscheint, um sichere Schlüsse zu ziehen.

Über das Trypaflavin wurde bereits im Hauptwerk eingehend berichtet und der Vollständigkeit halber soll hier nur noch einmal dessen Formel aufgeschrieben werden. Das Rivanol, dessen Konstitution oben angegeben wurde, hat sich in vielen Fällen als hervorragendes Desinfektionsmittel und als Medikament gegen Trypanosomen erwiesen, dessen Wirksamkeit

¹⁾ Hauptwerk S. 384.

jedoch von dem auch schon erwähnten Germanin bei weitem übertroffen wird. Formel s. S. 116.



Trypaflavin (C) ¹⁾

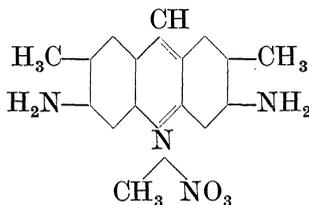
D.R.P. 230 412, 10, 286; 243 085, 10, 1314; 235 500 (*By*) 12, 890
siehe auch *E. Waser*: Arzneimittel S. 215ff.

Die Bezeichnung des Trypaflavins hat leider durch englische Ärzte eine gewisse Verwirrung erfahren, indem „angeblich der Vereinfachung usw. halber“²⁾ je nach der Verwendung verschiedene Namen vorgeschlagen wurden. Akridinflavin = Trypaflavin oder Flavin; Proflavin ist das Sulfat des 3,6-Diaminoakridins. Das Trypaflavin wird besonders häufig zur Gonorrhoebehandlung verwendet, so daß es z. B. in Frankreich unter dem Namen „Gonacrine“ im Handel ist. Es wird von vielen Ärzten wegen sehr zweifelhaften Erfolgen nicht mehr gegeben, da schwerste Schädigungen beobachtet wurden (vgl. *Kartagener* und *Ramel*). Es scheint, daß bei andern Krankheiten die Verwendung von Trypaflavin stark übertrieben worden ist³⁾.

Neben dem Trypaflavin werden noch verschiedene andere Akridinfarbstoffe mit ähnlicher therapeutischer Wirksamkeit empfohlen. Es können nicht alle aufgezählt werden. Immerhin seien folgende noch genannt:

Argoflavin, das Silber-Trypaflavin, welches nach *Levin* (Handb. d. experim. Therap. S. 593) oft gute Wirkung bei malignen Tumoren haben soll. Allerdings fügt *Levin* hinzu, daß diese günstige Wirkung vielleicht auf indirektem Wege dadurch zustande komme, daß der Organismus allgemein günstig beeinflusst werde und dadurch eine gesteigerte Abwehrkraft erhalte.

Dann darf noch das Septacrol der *Gesellschaft für Chemische Industrie* genannt werden, welches nach B. 34, 4307 das Nitrat eines Dimethyldiamino-N-methylakridins folgender Konstitution ist:



Septacrol (*Ciba*)

Siehe auch *Ullmann* und *Marié*: B. 34, 4307.

¹⁾ Über Unglücksfälle bei intravenösen Injektionen mit Trypaflavin siehe z. B. Prof. Dr. *E. Leschke*: „Die Medizinische Welt“, Nr. 40, 1. Okt. 1932, S. 1436.

²⁾ Siehe *Mercks*: „Anilinfarben in der Therapie“, S. 194.

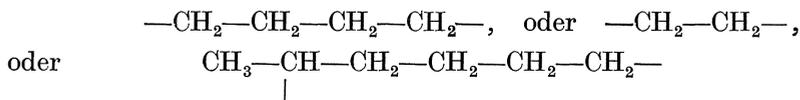
³⁾ Freundliche Mitteilung von Herrn Dr. *Jadassohn*, Zürich.

Auch das Silbersalz des Brillantphosphins (siehe Hauptwerk S. 382) wird als gutes Desinfektionsmittel empfohlen¹⁾.

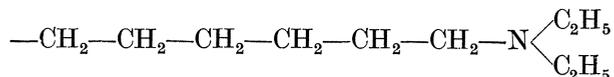
Die Angaben über die Wirksamkeit des Trypaflavins bei den verschiedensten Krankheiten sind so ungemein zahlreich, daß es den Rahmen dieser Darstellung weit überschreiten würde, wenn ich auch nur einen Auszug über die wichtigeren Veröffentlichungen machen würde. Dagegen ist es interessant, noch einmal auf die bedeutenden Veränderungen in Bezug auf therapeutische Wirksamkeit hinzuweisen, welche durch geringe konstitutionelle Veränderungen im Akridinmolekül entstehen (siehe S. 127 unter Substitutionsprodukte der Akridine). Seit jenen Angaben (1924) sind weitere Untersuchungen bekannt geworden, die z. T. in der *Friedlaender*-schen Patentsammlung aufgezeichnet sind. Man hat die wichtige und wahrscheinlich grundlegende Beobachtung gemacht, daß es u. U. nicht von großer Bedeutung ist, welches Farbstoffgerüst in einem Medikament vorliege, sondern daß es, wie schon *Schnitzer* und *Rosenberg* (loc. cit.) gefunden haben, von wesentlichem Einfluß ist, welcher Art die „Nebensubstituenten“ in einem gegebenen Moleküle sind. Als Beispiel seien die Produkte vom allgemeinen Typus des Plasmochins genannt, die als ausschlaggebende Gruppe z. B. folgenden Substituenten aufweisen:



Als „Alkylen“ sei hier eine Gruppierung von z. B. folgender Art verstanden:



usw. usw. Herr Dr. *Tréjouel* vom Institut Pasteur in Paris teilt mir mit, daß nach den dortigen Versuchen in manchen Fällen der Hexanrest:



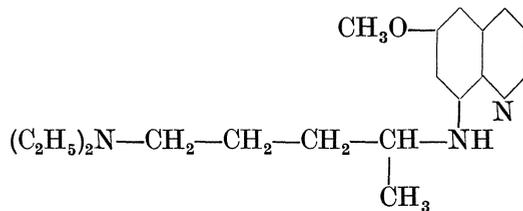
ganz besonders wirksam sei.

Die *I.G. Farbenindustrie A. G.* (Erfinder die Herren Dr. *Schulemann*, *F. Schönhöfer* und *A. Wingler*, sowie *Mietzsch*) hat nun die wichtige Entdeckung gemacht, daß der Eintritt obiger Gruppen in Chinolin, Akridin-, Oxazin-, Thiazin-, Azin- oder auch Triphenylmethanfarbstoffe genügt, um ausgesprochene Arzneimittel gegen Malaria und ähnliche Krankheiten zu erzeugen. Das grundlegende D.R.P. trägt die Nummer 486079, 16, S. 2683, II. Bd. vom 12. September 1924. Ob sich der optimistische Ausspruch eines Referenten bei Anlaß der Jahresversammlung der Deut-

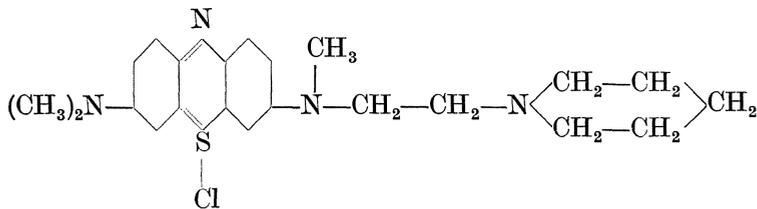
¹⁾ Siehe auch *L. Benda*: Z. Ang. (1933), S. 85: Beziehungen zwischen chemischer Konstitution und Wirkung der Chemotherapeutica.

schen Naturforscher und Ärzte in Düsseldorf (1926) bewahrenheiten wird, nach welchem die Entdeckung des Plasmochins zur Folge habe, daß „es keine Malaria mehr gäbe“¹⁾ wird die Zukunft lehren.

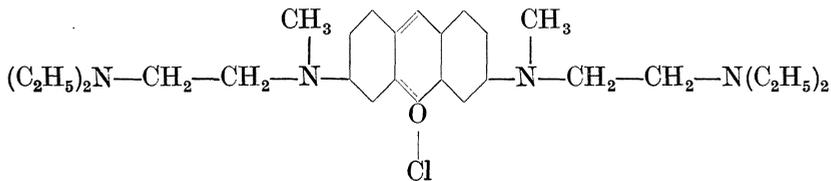
Als Beispiel seien folgende Verbindungen genannt:



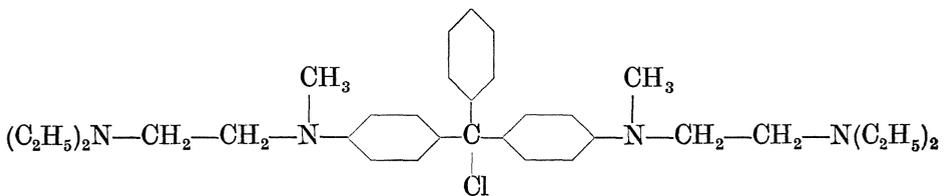
Plasmochin D.R.P. 486 079, 16, 2688. Beispiel 3



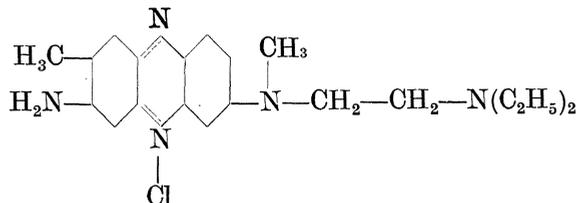
Thiazinfarbstoff des D.R.P. 490 275, 16, 2690. Beispiel 4



Xanthenfarbstoff des D.R.P. 488 892, 16, 2693. Beispiel 2

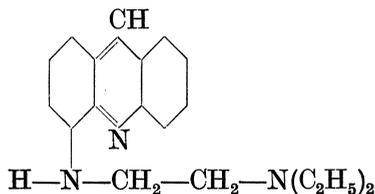


Triphenylmethanfarbstoff des D.R.P. 486 771, 16, 2694. Beispiel 1



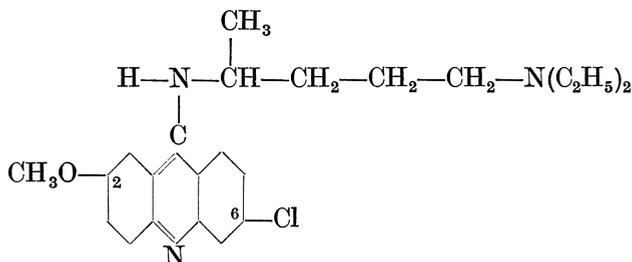
Azinfarbstoff des D.R.P. 488 945, 16, 2698. Beispiel 6

¹⁾ Der Ausspruch lautet nach meiner eigenen Aufzeichnung während des Vortrages: „Es gibt keine Malaria mehr!“



Akridinfarbstoff des D.R.P. 488 890, 16, 2702. Beispiel 1
Siehe auch D.R.P. 490 418, 16, 2704 u. a. m.

Besonders interessant scheint das von der *I.G. Farbenindustrie A. G.* erfundene Atebrin zu sein, dessen spezifische Wirksamkeit gegen die Schizonten bei Malaria hervorzuheben ist, und welches nun in der Therapie in gemeinsamer Anwendung mit dem Gametenmittel Plasmochin gute Erfolge erwarten läßt.



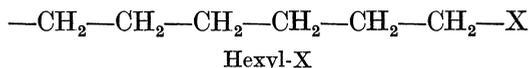
Atebrin

D.R.P. 553 072, 19, 1167; vgl. auch *Mietzsch und Mauß*: Klin. Wschr. 12, 1276 (1933)

Mit den vorstehend behandelten Farbstoffen ist das Gebiet der Verwendung der künstlichen organischen Farbstoffe in der Medizin keineswegs erschöpft, aber das Gesagte dürfte einen genügenden Überblick gewähren. Es scheint, daß man sich erst am Anfange einer Entwicklung befindet, und daß es noch vieler und mühsamer Arbeit bedarf, um tiefere Erkenntnisse zu gewinnen. Dem großen Optimismus der ersten Jahre ist ein, vielleicht nicht ganz berechtigter, Pessimismus gefolgt.

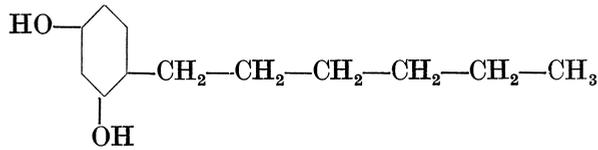
Die genaueren physiologischen Zusammenhänge sind noch vollkommen dunkel und man hat erst begonnen, das Material zu sichten. Es seien zwei Beispiele willkürlich herausgegriffen, die einen bestimmten Zusammenhang zwischen chemischer Konstitution und pharmakologischer Wirkung ahnen lassen.

Die Kette:



wobei X z. B. —H oder —N(C₂H₅)₂ bedeuten kann, erzeugt in gewissen Fällen eine ungemein starke Desinfektionswirkung. Diese wird auch in Verbindungen, wie Plasmochin und den vorstehend genannten Farbstoffen, also solchen mit basischen aliphatischen Seitenketten, deutlich wahrgenommen.

Auch das Hexylresorcin (= „Caprokol“)

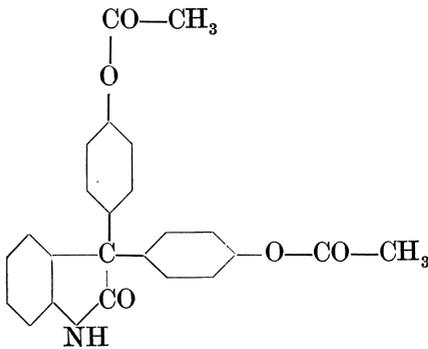


D.R.P. 488 419; 489 117, 16, 2865—67; D.R.P. 555 291, 17, 2627

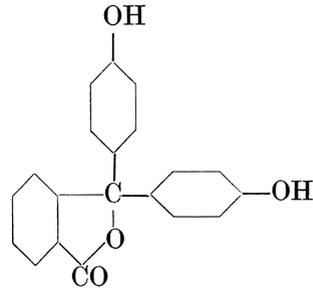
ist ein ungemein kräftiges Desinfektionsmittel, welches ausgedehnte Verwendung gefunden hat. Die „lange“ Seitenkette ist es demnach, welche die starke Giftwirkung auf Bakterien bedingt bei gleichzeitiger großer tolerierter Dosis beim Warmblüter.

Analoge bemerkenswerte Zusammenhänge zeigen sich beim Phenolphthalein und beim Isacen.

Beide Verbindungen zeigen starke und analoge milde Abführwirkungen und beide zeigen in ihrem konstitutiven Aufbau weitgehende Analogien, welche ohne weiteres aus dem Formelbilde hervorgehen.



Isacen Roche



Phenolphthalein (Laxatol)

D.R.P. 406 210, 14, 1411

Die wichtige Frage, weshalb nun diese beiden in ihrer Konstitution genau bekannten Körper eine bestimmte physiologische Wirkung ausüben, kann heute noch kaum befriedigend beantwortet werden und wir stehen vor der Tatsache, daß unsere Kenntnisse auf roher Empirie beruhen. Das gleiche muß von sämtlichen Farbstoffen gesagt werden, die im vorstehenden Abschnitte behandelt wurden, und nur eine weitgehende Vertiefung unserer Kenntnisse von den Lebensvorgängen wird uns vielleicht in der Zukunft zu einer Theorie der pharmakologischen Wirkung in bezug auf chemische Konstitution verhelfen.

Literatur zum VII. Kapitel.

Die Literatur über dieses Gebiet ist außerordentlich umfangreich und kann nicht annähernd berücksichtigt werden. Es soll daher nur ein kleiner Auszug gegeben werden.

An erster Stelle stehen seit vielen Jahren die *Merckschen Jahresberichte* I—XV (Mai 1934). In ihnen findet man eine vollständige Zusammenstellung aller einschlägigen Mitteilungen über die Wirksamkeit der künstlichen organischen Farbstoffe, die besonders für den Mediziner wichtig sind.

Fischl, V., und *Schloßberger, H.*: Handbuch der Chemotherapie, Leipzig 1932.

Dieses Buch bringt auch eine hervorragende Literaturzusammenstellung.

Fourneau, Emile: Relations entre la Constitution chimique des Corps et leur action thérapeutique. Paris 1925. In diesem Rapporte findet man eine sehr große Literaturübersicht auf S. 196—211.

Waser, E.: Synthese der organischen Arzneimittel. Stuttgart 1928.

Barrowcliff, M., u. *Francis H. Carr*: Organic Medical Chemicals. London 1921.

Ullmann: Encyklopädie der technischen Chemie.

Wolf-Eisner, A.: Handbuch der Experimentellen Therapie, Serum- und Chemotherapie a. v. O. München 1926.

Schnitzer, R.: Die Arbeitshypothesen der experimentellen Chemotherapie. Naturwiss. XVI. (1928), S. 105.

Schnitzer: Von den Regeln der chemotherapeutischen Wirkung. Naturwiss. XXI. (1933), S. 681. . . . „Es konnte gezeigt werden, daß der goldfeste Streptokokkenstamm noch durch Nitroakridine beeinflusst wird, während der nitroakridinfeste Stamm von Goldverbindungen beeinflusst wird.“

Chemotherapie der Infektionskrankheiten, Handbuch der pathogenen Mikroorganismen. *Kolle* und *Kraus, Uhlenhut*, 3. Auflage, Bd. III, S. 579 „Anilinfarbstoffe“. Ferner: Einzelne Artikel in: Berichte für die gesamte Physiologie, ferner: Zentralblatt für Bakteriologie, Abt. I, Referate. *E. Merck*: Wissenschaftliche Abhandlungen aus den Gebieten der Pharmakotherapie und verwandter Disziplinen. Anilinfarben in der Therapie (1922).

Färbeverfahren der Musterkarte.

Muster 1.

Indanthrenbrillantorange GR Suprafix.

Druckvorschrift.

120 g Indanthrenbrillantorange GR Suprafix
80 g Glycerin
400 g Weizenstärke-Tragant-Verdickung
120 g Pottasche
75 g Rongalit C
205 g Wasser
1 kg

Nach dem Drucken wurde getrocknet, 5 Minuten im Schnelldämpfer bei ca. 101° C gedämpft, gut gespült bis oxydiert und kochend geseift.

Muster 2.

Indanthrenbrillantgrün FFB.

Druckvorschrift.

120 g Indanthrenbrillantgrün FFB Teig fein konz.
80 g Glycerin
400 g Weizenstärke-Tragant-Verdickung
120 g Pottasche
75 g Rongalit C
205 g Wasser
1 kg

Nach dem Drucken wurde getrocknet, 5 Minuten im Schnelldämpfer bei 101° C gedämpft, gut gewaschen bis oxydiert und kochend geseift.

Muster 3.

Naphthol-AS ITR und Echtrot ITR.

Grundierung: 13 g Naphthol-AS ITR werden mit
20 ccm Monopolbrillantöl
20 ccm Natronlauge 32½% = 38° Bé und
50 ccm denatur. Spiritus gut angeteigt, mit heißem Wasser gelöst
und auf
1 l eingestellt

Druckfarbe: 40 g Echtrotsalz ITR
410 g kaltes Wasser
50 g Essigsäure 50% (8° Bé)
500 g Stärke-Tragant-Verdickung
1 kg

Die Ware wird mit der Naphthollösung am Foulard geklotzt und auf der Hotflue getrocknet. Sodann wird mit der Echtrotsalz ITR-Druckfarbe bedruckt, getrocknet, durch eine kochend-heiße Lösung von 2 g Soda kalz. im Liter passiert, darauf gründlich gespült und kochend heiß geseift.

Muster 4.

Naphthol-AS D und Echtrot KB Basenaufdruck.

Grundierung:

15 g Naphthol-AS D
 20 ccm Monopolbrillantöl
 22,5 ccm Natronlauge 34° Bé
 300 ccm heißes Wasser
 2 g Nekal BX trocken. Einstellen auf
 11

Rot-Druckfarbe:

12 g Echtrot KB Base
 200 g Wasser
 12 ccm Salzsäure 20° Bé
 5 g Natriumnitrit
 25 g Wasser
 500 g neutrale Stärke-Tragant-Verdickung
 20 g essigs. Natron 1:1. Einstellen auf
 1 kg

Nach dem Drucken trocknen, durch eine kochendheiße Lösung von 2 g Soda kalz. im Liter passiert, gründlich gespült und kochend geseift.

Muster 5.

Rapidechtrot GZH neben Indigosolblau IBC Teig.

Rot-Druckfarbe: 120 g Rapidechtrot GZH Teig
 20 g Monopolbrillantöl
 30 g neutrale Chromatlösung
 300 g Wasser
 500 g neutrale Weizenstärke-Tragant-Verdickung
 1 kg

Blau-Druckfarbe: 50 g Indigosolblau IBC Teig werden mit
 30 g Glycein A und
 399 g kaltem Wasser gelöst und mit
 500 g Stärke-Tragant-Verdickung verrührt. Dann setzt man
 20 g Natriumnitrit (1:1)
 1 g Soda kalz. zu
 1 kg

Die bedruckte und getrocknete Ware wird 5 Minuten im Essigsäure-Ameisensäuredampf gedämpft, gegebenenfalls noch durch ein 30° C warmes Bad mit 20 ccm Schwefelsäure 96% (66° Bé) pro Liter während 10 Sekunden passiert, gründlich gespült, kochend geseift, gespült und getrocknet.

Muster 6.

Astraphloxin FF extra und Astraviolett FFD extra.

Druckvorschrift.

	1	2
Astraphloxin FF extra	20	—
Astraviolett FFD extra.	—	20
Glycein A	20	20
heißes Wasser	320	320
saure Stärke-Tragant-Verdickung . .	400	400
Essigsäure 6° Bé.	100	100
Olivenöl, abkühlen und kalt zusetzen	20	20
Tannin-Essigsäure 1:1	120	120
	1 kg	

Drucken und trocknen, 1 Stunde dämpfen, 1—2 Minuten in einem Bade mit 10 g Kaliumbrechweinstein im Liter bei 40—50° C oder 3 g Antimon + 2 g Essigsäure im Liter mit 10 g Kreide + 2 g Vivaler E konz. im Liter bei 35—40° C behandeln, spülen, seifen, spülen.

Muster 7.

Naphthogenblau RR auf Viskose gefärbt, weiß geätzt.

Weißätze:	200 g Rongalit C
	170 g Wasser
	500 g Britischgummi 1 : 1
	100 g Zinkweiß 1 : 1
	<u>30 g Anthrachinon Teig</u>
	1 kg

Nach dem Drucken trocknen, 5 Minuten im Schnelldämpfer dämpfen, gut spülen und schwach seifen.

Muster 8.

Naphtholgrundierung. Variaminblausalz B und Naphthol-AS, weiß und rot reserviert.

15 g Naphthol-AS werden mit
22 ccm Natronlauge 38° Bé und
20 g Monopolbrillantöl angeteigt, durch Übergießen
mit kochendheißem Wasser gelöst und auf
<u>1 l aufgefüllt</u>

Auf die grundierte, getrocknete Ware werden nachstehende Reserven aufgedruckt:

Weißreserve:	Rotreserve:
200 g schwefels. Tonerde 1 : 1	60 g Echtrotsalz KB
300 g Wasser	100 g schwefels. Tonerde 1 : 1
500 g Stärke-Tragant-Verdickung	340 g Wasser
<u>1 kg</u>	<u>500 g Stärke-Tragant-Verdickung</u>
	1 kg

Die bedruckte und getrocknete Ware wird in dem Zweiwalzenfoulard in der Entwicklungsflotte ausgefärbt. Hierbei kann die Ware entweder durch die Flotte passieren (Vollpassage) oder zwischen den beiden Walzen des Foulards hindurchgeführt werden, wobei die untere, bombagierte Walze in die Entwicklungsflotte eintaucht und diese auf die linke Seite der Ware aufbringt (Linksklotz).

Entwicklungsflotte:	<u>40 g Variaminblausalz B</u> gelöst in
	1 l Wasser

Die Ware erhält nach dem Verlassen des Färbefoulards einen Luftgang von $\frac{3}{4}$ —1 Minute, passiert eine 95° C heiße Lösung von 15 ccm Natriumbisulfid 36° Bé im Liter wird gründlich heiß und kalt gespült, ev. nochmals mit Natriumbisulfidlösung behandelt, bis alle überschüssige Diazolösung aus der Ware entfernt ist. Sodann wird kochend mit 5 g Seife und 2 g Soda kalz. im Liter geseift, gespült und getrocknet.

Muster 9.

30 g Säureanthracenrot 3B
30 g Glyecin A
40 g Resorcin 1 : 1
180 g heißes Wasser
650 g Senegalgummi Verdickung 1 : 1
20 g oxalsaures Ammon
<u>50 g Essigsäure 30%</u>
1 kg

Nach dem Drucken wird 1 Stunde ohne Druck gedämpft und dann gründlich gespült.

Muster 10.

Brillantindocyanin 6 B Wollruck.

Druckvorschrift.

pur und 1:3

30 g Brillantindocyanin 6B	Verdickung für Verschnitte.
40 g Glycerin	500 g Britischgummi 1:1
40 g Glyecin A	20 g Glycerin
50 g Resorcin 1:1	20 g Glyecin A
290 g Wasser kochend gelöst und mit	20 g Resorcin 1:1
500 g Britischgummi Tragant-Verdickung	10 g oxals. Ammon
verrührt. Dann setzt man	10 g Glykolsäure
20 g oxalsaures Ammon und	<u>420 g Wasser</u>
30 g Glykolsäure zu	1 kg
<u>1 kg</u>	

Nach dem Drucken wird bei mäßiger Temperatur getrocknet, dann mit feuchtem Dampf ohne Druck 1 Stunde lang im Runddämpfer gedämpft, schließlich gut gespült und getrocknet.

Einige neuere Werke und Veröffentlichungen über künstliche organische Farbstoffe:

Mayer, Fritz: Künstliche Organische Farbstoffe, 3. Aufl. Berlin: Julius Springer 1934.

Wizinger, R.: Organische Farbstoffe. Berlin 1933.

Hückel, W.: Theoretische Grundlagen der organischen Chemie, 2. Aufl. Leipzig 1934.

Brunner: Analyse der Azofarbstoffe. Berlin: Julius Springer 1929.

Fierz-David: The Analyses of Dyestuffs, Yesterday and to-Day J.S.D.C., Mai 1929, S. 133.

Fierz-David: Konstitution und Systematik der Schwefelfarbstoffe, Arnold Berliner Heft der „Naturwissenschaften“ 1932, S. 945. S. auch J.S.D.C. 1935.

Kränzlein, G.: Werden, Sein und Vergehen künstlicher organischer Farbstoffe. Vortrag, gehalten in Freiburg i. B. am 21. Jan. 1933. Stuttgart 1935.

Kunz, Max: Etat actuel de la connaissance des Colorants du Type „Indanthrène“ (mit *Karl Koeberle*) Ludwigshafen, I.G. Farbenindustrie A. G., veröffentlicht im „Annuaire“ 1933 de l'Association amicale des anciens élèves de l'Ecole supérieure de Chimie de Mulhouse. (Auch deutsch erschienen.)

Friedlaender: Fortschritte der Teerfarbenindustrie und verwandte Industriezweige. Bd. XV bis XIX, 1925—1932 (Berlin 1926—1934). Nur zum Spezialstudium!

Diese kurze Zusammenstellung wird z. T. im Text durch weitere Angaben ergänzt und ist keineswegs vollständig. Sie beabsichtigt lediglich den Studierenden auf einige Neuerscheinungen aufmerksam zu machen.

Sachverzeichnis.

- Acenaphthen** 97.
Acetatseidenfarbstoffe,
 Tabelle 50.
Acetessiganilid 57.
Acetessig-o-anisidid 11.
Acetochinonfarbstoffe 50.
Acetoninfarbstoffe 50.
Äthoxycylohexsäure 43.
Akridinfarbstoffe 16.
Akridinflavin 124.
Algolgelb GCN 87ff.
Alizarin 79.
 — S 69.
Alizarinblau 80.
Alizarinorange 80.
Alizarinaphthol A 77.
 — R W 67.
Alizarinlichtgrau 2 GL 78.
Alizarinorange 80.
Alizarinsaphirol A 77.
 — 3 R 77.
 — F 78.
 — SW 78.
1-Aminoanthrachinon 76.
2-Aminoanthrachinon 76.
1-Aminoanthrachinon-2-
sulfosäure 78.
Aminoazobenzol 114.
p-Aminobenzaldehyd 19.
2-Amino-dihydroanthrachin-
on, Schwefelsäureester
 86.
1-Aminonaphthalin-8-car-
bonsäure 97.
Anilinblau 119.
Anisyl-azo-1-naphthylamin
 39.
Anthosin B, 3 B, 5 B 67.
 — BL 42.
Anthosinviolett BB 67
Anthanthron 95, 96. [75.
Anthrachinon, Fabrikation
Anthrachinonakridone 86.
Anthrachinonfarbstoffe 74ff.
Anthrachinoncarbazoole 81ff.
Anthrachinonthiazole 87
Anthrachinonthiomorpholine
 79.
Anthrachinon-2, 1-thiophen-
2'-indolindigo 73.
ms-Anthradianthron 102.
Anthragelb GC 88.
1, 9-Anthrapyrimidin 104.
Antiauxochrome 8.
Antimonazofarbstoffe 117.
Argochrom 121.
Argoflavin 124.
4-Arylamino-1-arylimino-
2-naphthochinon 20.
Astazinrot B 66.
 — G 66.
Astraviolett FF 24.
Atebrin 127.
Auramin medicinale 119.
Autolorange B 56.
Autolorot BGL 56.
 — GL 56.
 — RLP 56
Auxochrome 8.
Azo eosin 3.
Azofarbstoffe 31ff.
 —, Analyse der 42.
 —, für Kunstseide 48.
 —, therapeutische Wirksam-
 keit 114.
Baumwollfarbstoffe, grüne
direktziehende 43.
Beizengelb O, GD, 2 GP,
3 R 67.
peri-Benzanthrondicarbon-
säure 106.
Benzanthronfarbstoffe 89.
Benzanthronpyrazolanthron
 104.
Benzanthronyl-anthrachi-
nonylpyridin 104.
ms-Benzodianthron 96, 101.
Benzolichtblau 4 GL 5.
Benzoyl-1-aminoanthrachin-
on 80.
Benzoylacetone 57.
Biebricher Scharlach R, me-
dicinale 114.
Bis-(β -oxyäthyl)-anilin 18.
Bixin 6.
Blasenkrebs 113
Brillantgrün 111.
Brillantheliopurpurin B 67.
Brillantindocyanin 6 B, G
 13.
Brilliantcarmine 66.
Brillantlackrot R 67.
Brillantlichtviolett B 48.
Brillantphosphin, Silbersalz
 125.
Brillantsiriusblau FFR 17
Brillantsulfoflavin 10.
Brillantsulfonrot B 42.
Brillantwollblau FFR 14, 16
Butylanilin 17.
Caledon Jade Green 3, 90, 92.
Caprokol 128.
Carbazol-oxy-carbonsäure-
arylide 39.
 β -Carotin 7.
Cellitazolfarbstoffe 49.
Cellitfarbstoffe 49.
Cellitechtfarbstoffe 49.
Cellitonätzblau R 50.
Cellitonechtfarbstoffe 49.
Chicagoblau 6 B 48.
Chinhydrone 1.
Chinin 123.
Chinolin-6'-carbonsäurerest
 75.
Chlorantinlichtblau 8 GL 45.
Chlorantinlichtgrün BL 45.
Chlorantinlichtrot 5 GL 45.
Chromlacke, komplexe 43.
amphi-Chrysochinon 96.
Chrysoidin 114.
Chrysophenin GOO 6.
Cibabraun 2 R 73.
Cibacetfarbstoffe 50.
Ciba-Lackrot B 60.
 —-Naphthol 38.
Cibanonblau 3 G 87.
Cibanongelb R 95.
Cibanonorange R 95.
Cibanonschwarz 2 B 94.
Coeramidonin 103.
Cyaninfarbstoffe 24.
1-Cyan-8-naphthalinsulfo-
säure 97.
Cyanurazofarbstoffe 44ff.
Cyclohexanol, Schwefelung in
 27.
Cyklohexylaminfarbstoffe 10.
Diamantrot 3 B 47.
Diamingrün B 43.
1, 4-Diaminoanthrachinon 77.
2, 6-Diaminoanthrachinon 76.
1, 1'-Dianthrachinonylamin
 83.
ms-Dianthron 101.
Diacetylaminoazotoluol 114.
Diazoaminoverbindungen aus
Sulfoanthranilsäure, aus
Sarkosin usw. 33
Diazoechtgelb 3 GLL, 3 RL
 45.
Diazoechtgrün BL 45.
Diazoverbindungen, aroma-
tische 32ff.
 —, Doppelsalze 32.
 —, stabile 32ff.
Dibenzanthron 90.
Dibenzanthronyle 90ff.
Dibenzpyrenchione 95, 98ff.
1, 5-Dibenzoylnaphthalin 100.
Dibenzylanilindisulfosäure 19.
Dibromfluorescein 122.

- Dibutylanilin 17.
 Dimethoxydibenzanthron,
 Synthese und Fabrikation
 92.
 1, 1'-Dinaphthyl-8, 8'-di-car-
 bonsäure 96.
 3, 3'-Dinitro-4, 4'-diamino-
 benzophenon 58.
 2, 6-Dioxychinolin 57.
 8, 8'-2, 2'-Dioxynaphthazin
 23.
 Direktbrillantrosa B 45.
 Disazofarbstoffe aus Diphe-
 nyl- und Triphenylmethan
 64.

 Echtblau BB-Base 4.
 — RR-Base 37.
 Echtbordeaux EC-Base 36.
 Echtgelb-Basen 35ff.
 Echtgelb G 67.
 Echtgranat B-Base 37.
 — GBC-Base 39.
 — M 114.
 Echtlichtrot G 42.
 Echtorange 56
 — O 66.
 — Basen 35.
 Echtrot-Basen 35.
 — AL-Base 37.
 — B-Base 36.
 — BB-Base 36.
 — KB-Base 36.
 — RBE-Base 37.
 — RC-Base 36.
 — RL-Base 36.
 — TR-Base 36.
 Echtscharlach B-Base 37.
 — G-Base 36.
 — GG-Base 35.
 — R-Base 36.
 — RC-Base 36.
 — TR-Base 36.
 Echtschwarz LB-Base 39.
 Echtviolett B-Base 37.
 Eriochromflavin A 46.
 Erioglaucin A 4.
 Erioflavin 3 GNP 67.
 Eriolidfarbstoffe 40.

 Färbeverfahren 130.
 Fanalfarben 61, 85.
 Farbbildung, Theorie der 9.
 Faserschädigung 75.
 Fettponceau 114.
 Flavanthron 89.
 Flavazin L 67.
 Flavin 124.
 Fuchsin 119.
 Fullacidfarbstoffe 40.

 Gentianablau 119.
 Germanin 116.
 Grelarot 57.
 Grün PL 69.
 Guineagrün 13.

 Hansagelb 6.
 — G, 3 G, 5 G, 10 G 58.
 — R 57.
 Hansagrün GS 68.
 Hansaorange R 57.
 Helioanthron 101.
 Helindonrot 3 B 72.
 Heliobordeaux BL 66.
 Helioechtcarmin CL 66.
 Helioechtgelb 3 GL 60.
 Helioechtrot RL 56.
 Heliorot RMT 66.
 Herzsche Reaktion 25.
 Heteropolare Kohlenstoff-
 verbindungen 8.
 Hexamethylbenzol, Chin-
 hydron des 2.
 Hexylresorzin 128.
 Hydronblau R 26.
 Hydronrosa FF 71.

 Imidazole 105.
 Immedialgelb 30.
 Immedialreinblau 25.
 Indandion 57.
 Indanthren, Halogenierung
 85.
 Indanthrenbildung 84.
 Indanthrenblau 8 GK 86.
 — RS 85.
 Indanthrenblaugrün G 87.
 Indanthrenblau G, 2 G 83.
 — GR 82.
 — R 82.
 — RR 72.
 Indanthrenbraun RRD 73.
 Indanthrenbrillantblau FF
 84.
 Indanthrenbrillantgrün B 90.
 — 2 G 3, 93.
 — 4 G 93.
 Indanthrenbrillantorange
 GK, RK 98.
 Indanthrendirektschwarz 2 B
 94.
 Indanthrendunkelblau BO
 90, 92.
 Indanthrengelb 3 FF 76.
 — G 89.
 — GF 30, 87ff.
 — 3 GF 80.
 — GK 75.
 — 5 GK 80.
 Indanthrengoldgelb K, RK
 98.
 Indanthrengoldorange G 74,
 89.
 — 3 G 82.
 — 4 R 89.
 Indanthrengrau G, GK 83.
 Indanthrengrün G 94.
 Indanthrenolive 104.
 — 3 G 83.
 — R 82.
 Indanthrenrotbraun 2 R 73.
 — 5 RF 75, 95, 104.

 Indanthrenscharlach G 89.
 — 2 G 75, 95, 104.
 — 2 G, Trennung der Iso-
 meren 106.
 Indanthrenschwarz 2 G 94.
 Indanthrenviolett, wasser-
 echte 94.
 — B, 3 B 94.
 — 2 R, 4 R, R extra 94.
 — RRK 86.
 Indigo 3, 69.
 —, Fabrikation 71.
 —, Verknüpfung 70.
 — Alizarin-Druckartikel 33.
 Indigoide 69.
 Indigosol O 70.
 Indigosolmarken 71.
 Isacen 128.
 Isodibenzanthron 90, 94.

 J-Säure-Farbstoffe als Cu-
 Lacke 48.
 Jodgrün 118.
 Jonamine 49.

 Katanol 61.
 Komplexe Cr- und Cu-Lacke
 von Azofarbstoffen 45.
 Konstitution und Farbe 9.
 Koordinationstheorie 8.
 Krapplacke 68.
 Krebsmittel 108.
 Kuppelung in Pyridin 42.

 Lackbordeaux B 66, 67.
 Lackfarbstoffe 50ff.
 —, basische 61.
 —, Fabrikation 59.
 —, saure 62.
 Lackrot C, D, P 66.
 Lichtabsorption und Konsti-
 tution 9.
 Literatur, allgemeine 134.
 —, chemotherapeutische 129.
 Litholbordeaux R 66.
 Litholechtgelb GG 58.
 — R 57.
 Litholechtorange RN 57.
 Litholechtscharlach R 56.
 Litholrot 3 B, 65, 66.
 — 3 G, GG 66.
 — R 51, 65, 66.
 Litholrubin B, 3 B 67.

 Malachitgrün 119.
 —, Na-Salz des 12.
 1-Mercapto-2-aminoanthra-
 chinon 86.
 Mercurochrom 122.
 Metanitranilinorange 56.
 Methoxylgruppe, Verseifung
 11.
 Methyleneblau 109, 120.
 Methylgrün 118.
 Methyltaurinrest 19.
 Methylviolett 111, 118.
 Michlersches Keton, Na-
 Salz des 12.

- Mischlacke (Cr-Cu) 46.
 Monoazofarbstoffe 34.
 Monobenzoyl-1,5-diaminoanthrachinone 81.
- Nachtblau 111.
 Naphthalimid 97.
 Naphthalin grün V 15.
 1, 4, 5, 8-Naphthalintetracarbonsäure 104.
 Naphthalsäureanhydrid 97.
 Naphthanthrachinon 60.
 Naphthindigo 3.
 2, 6-amphi-Naphthochinon 96.
 allo-ms-Naphthodianthron 102.
 ms-Naphthodianthron 96, 101.
 Naphthocarbazolindolindigo 74.
 Naphthol-AS-Typus 38.
 —, Übersicht 34.
 Naphthol-AS BR 39.
 — GR 4, 38.
 — ITR 36, 38.
 — ITR-Base 36.
 — LB 38.
 — SG 38.
 — SR 38.
 Naphthostyryl 97.
 α -Naphthothiofuran-1,2-dion 72.
 Naturindigo 69.
 Nebenvaleizen 2.
 Neolanblau G, 2 G 47.
 Neolanfarbstoffe 45ff.
 Neolangelb GR 47.
 Neolanrot B, R 47.
 Neotropin 118.
 Neutralrot 122.
 Nitroanthrachinone 75ff.
 Nitrofarbstoffe 9.
 Nitrosofarbstoffe 11.
 Normalgelb 3 GL 67.
 Nosophen 121.
 Novazolsäureblau 21ff.
 Novotryposafrol 123.
- Orthoameisensäureester 24.**
 Oxazinfarbstoffe 16, 17.
 2-Oxybenzanthron 90.
- Palatinechtfarbstoffe 46.**
 Patentblau 111.
 Pellidol 114.
 Permanentorange R 66.
 Permanentponceau 3 R 66.
 Permanentrot 4 B 67.
 — 6 B 66.
 — 2 G 57.
 Phenaminth 121.
 Phenochinon 1.
- Phenolphthalein 121, 128.
 Phenyllessigsäurechlorid 60.
 Phosphorwolframsäure, Komplexverbindungen 61.
 Pigmentechtgelb R, G 67.
 Pigmentfarbstoffe 50ff.
 Pigmentgrün B, 3 B 69.
 Pigmentpurpur 56.
 Pigmentrot HL 56.
 Pigmentscharlach 3 B 66.
 — G 67.
 Pignolbordeaux 66.
 Pignolrot 66.
 Plasmochin 125.
 Polarblau 21ff.
 Polarbrillantrot 3 B 41.
 Polargelb 5 G 40.
 Polymethinfarbstoffe 24.
 Primazingelb G 67.
 Primazinorange G 67.
 Proflavin 124.
 Purgen 121.
 Purpurinsulfo- und carbon-säuren 69.
 Pyoktanin aureum 119.
 — coeruleum 119.
 Pyranthron 74, 89.
 1,9-Pyrazolanthron 103.
 Pyrazolanthrongelb 103.
 Pyren 104.
 Pyridin, Kupplung in 42.
 Pyridinazofarbstoffe 118.
 Pyridinfarbstoffe 11.
 Pyrogenblau 3.
 Pyrogengrün 4, 28ff.
- Quinoid Addition 9.**
 Rapidechtfarben 33, 40.
 Rapidogenfarben 33, 40.
 Rhodamin 6 GP 15.
 Riganfarbstoffe 48.
 Rivanol 123.
 Safranin 122.
 1-Salicylaminoanthrachinon 60.
 Saturngelb 3 G 68.
 Säurealizarinblau BB 69.
 Scharlachrot 114.
 — medicinale 114.
 Schwefelfarbstoffe 24ff.
 —, bordeauxrote 27.
 —, grüne 28ff.
 —, Konstitution 25ff.
 —, schwarze 30ff.
 —, violette 27.
 Septacrol 124.
 Setacyldirektfarbstoffe 50.
 Siriusblau 6 G 43.
 Siriusgelb G 60.
 Siriuslichtblau G 5.
 Sitarechtrot 57.
 Soledon-Marken 71.
- Sudan 3 114.
 — 4 114.
 Sulfazon 57.
 ω -Sulfomethanverbindungen 49.
 Supraminfarbstoffe 40.
 Supraminrot R 41.
- Tamol N 61.
 Tartrazin 68.
 Tetrabromphenolphthalein 121.
 Tetrachlorphenolphthalein 121.
 Tetramethyldiaminobenzhydrol 19.
 4, 4'-Tetramethyldiaminodiphenylmethan, Komplexverbindungen 19.
 1, 4, 5, 8-Tetraminoanthrachinon 77.
 Tetraphenyläthanfarbstoffe 9.
 Therapeutische Wirksamkeit 106ff.
 Thiazinfarbstoffe, therapeut. Wirksamkeit 120.
 1, 9-Thiazolanthron 103.
 Thiazone 25.
 Thioindigofarbstoffe 71.
 Triphenylmethanfarbstoffe 12.
 —, Arylierung 12.
 —, Konstitution 2.
 —, Leukokörper, therapeut. Wirksamkeit 111ff.
 —, Phosphate 19.
 —, therap. Wirksamkeit 118.
 Trypaflavin 111, 124.
 Trypanblau 108, 115.
 Trypanrot 109, 115.
 Trypanviolett 117.
 Tryparosan 119.
 Trypasafrol 123.
 Türkisblau 111.
 Tuskalinorange GN 56.
 Tuskalinrot B 56.
- Variaminblau 13.**
 — B-Base 37.
 — FG-Base 37.
 — RT-Base 37.
 Viktoriablu 111.
- Wollblau 5 B 14.**
 Wollechtblau BL 20.
 Wursters Rot 8.
- Xylenblau 111.**
 Xylenechtfarbstoffe 40.
 Xylengelb 3 G 67.
- Zwischenprodukte, therap. Wirksamkeit 113.**

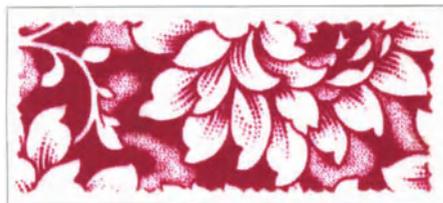
Einige wichtige neuere Farbstoffe in ihrer Anwendung.



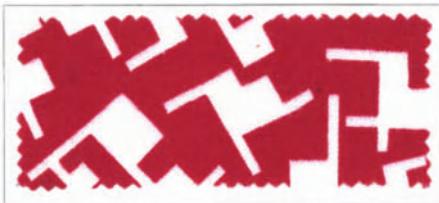
1. Direktdruck auf Baumwolle:
Indanthrenbrillantorange GR Suprafix



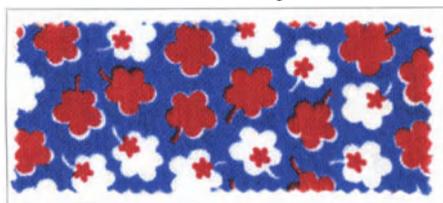
2. Direktdruck auf Baumwolle:
Indanthrenbrillantgrün FFB Teig fein konz.



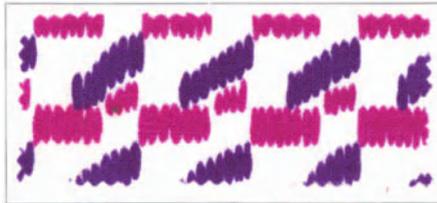
3. Direktdruck auf Baumwolle:
Echtrotsalz ITR auf Naphtol AS-ITR-
Grundierung



4. Direktdruck auf Baumwolle:
Echtrot KB Base auf Naphtol AS-D-
Grundierung



5. Direktdruck auf Viskosekunstseide-
Baumwolle-Mischgewebe: Rapidecht-
rot GZH Teig neben Indigosolblau IBC Teig



6. Direktdruck auf Baumwolle:
Astraphloxin FF extra
neben Astraviolett FFD extra



7. Atzdruck auf Viskosekunstseide:
Weissätze auf Naphtogenblau RR-Färbung



8. Reservedruck auf Baumwolle:
Weissreserve und Rotreserve mit Echtrotsalz KB
unter Variaminblau B/Naphtol AS-Färbung



9. Direktdruck auf Naturseide:
Säureanthracenrot 3B



10. Direktdruck auf gechlortem Wollmusselin:
Brillantindocyanin 6B

Künstliche organische Farbstoffe. (Hauptband.) Von Professor Dr. Hans Eduard Fierz-David, Zürich. (Technologie der Textilfasern, III. Band.) Mit 18 Textabbildungen, 12 einfarbigen und 8 mehrfarbigen Tafeln. XVI, 719 Seiten. 1926. Gebunden RM 56.70

Chemie der organischen Farbstoffe. Von Professor Dr. Fritz Mayer. Dritte, umgearbeitete Auflage.
Erster Band: **Künstliche organische Farbstoffe.** Mit 5 Abbildungen. IV, 255 Seiten. 1934. RM 23.60; gebunden RM 24.80
Zweiter Band: **Natürliche organische Farbstoffe.** IV, 239 Seiten. 1935. RM 23.60; gebunden RM 24.80

Künstliche organische Pigmentfarben und ihre Anwendungsgebiete. Von Dr. C. A. Curtis. VII, 230 Seiten. 1929. RM 20.25; gebunden RM 21.60

Vollständige Zusammenstellung der Patentliteratur. Tabelle von über 500 Farbstoffen mit Angabe ihrer Eigenschaften und Verwendungsmöglichkeiten. Übersicht über die Herstellungsverfahren von Pigmentfarben sowie Schilderung der Anwendungsgebiete: besondere Ausführungen für Lackchemiker. Theoretische Grundlagen der Echtheitseigenschaften von Pigmentfarben. Infolge enger Zusammenfassung auch zur Einführung für Studierende oder Anfänger in der Fabrikation geeignet.

Analyse der Azofarbstoffe. Von Dr. sc. techn. A. Brunner, dipl. Ing.-Chem. Mit 5 Textabbildungen und 3 Tafeln. V, 124 Seiten. 1929. RM 9.—; gebunden RM 10.35

Celluloseesterlacke. Die Rohstoffe, ihre Eigenschaften und lacktechnischen Aufgaben; Prinzipien des Lackaufbaues und Beispiele für die Zusammensetzung; technische Hilfsmittel der Fabrikation. Von Dr. Calisto Bianchi. Deutsche, völlig neubearbeitete Ausgabe von Dr. phil. Adolf Weihe. Mit 71 Textabbildungen. XII, 329 Seiten. 1931. Gebunden RM 20.25

Chemische Technologie der Lösungsmittel. Von Dr. phil. Otto Jordan, Mannheim. Mit 26 Abbildungen im Text. XIV, 322 Seiten. 1932. Gebunden RM 26.50

Berl, Chemische Ingenieur-Technik. Unter Mitwirkung zahlreicher Fachleute herausgegeben von Professor Ing.-Chem. Dr. phil. Ernst Berl, Darmstadt-Pittsburgh. Drei Bände. (Der Kauf eines Bandes verpflichtet zur Abnahme des ganzen Werkes.)
Erster Band. Mit 700 Textabbildungen und einer Tafel. XXIV, 874 Seiten. 1935. Gebunden RM 120.—
Zweiter Band. Mit 699 Textabbildungen und einer Tafel. XVI, 795 Seiten. 1935. Gebunden RM 110.—
Dritter Band. Mit 463 Textabbildungen. XVI, 580 Seiten. 1935. Gebunden RM 80.—
Gesamtpreis RM 310.—

Färberei- und textilchemische Untersuchungen. Anleitung zur chemischen und koloristischen Untersuchung und Bewertung der Rohstoffe, Hilfsmittel und Erzeugnisse der Textilveredelungsindustrie. Von Professor Dr. Paul Heermann, Berlin. Sechste, vollständig neu bearbeitete Auflage. Mit 16 Textabbildungen. XI, 396 Seiten. 1935. Gebunden RM 22.50

Enzyklopädie der textilchemischen Technologie. Bearbeitet in Gemeinschaft mit zahlreichen Fachleuten und herausgegeben von Professor Dr. Paul Heermann, Berlin. Mit 372 Textabbildungen. X, 970 Seiten. 1930. Gebunden RM 70.20

Inhaltsübersicht: Gespinnstfasern: Allgemeine Eigenschaften. — Mikroskopische Untersuchungen. — Chemische Analyse und Fasererzeugnisse. — Die wichtigsten Rohstoffe der Textilindustrie. — Chemische Hilfsstoffe der Textilveredlung. — Farbstoffe. — Wasser. — Prüfungs- und Untersuchungswesen. — Bleicherei: Baumwolle. — Leinen. — Hanf. Jute. Ramie. — Wolle. — Färberei: Baumwolle. — Kunstseide. — Wolle. — Seide. — Zeugdruck. — Appretur: Baumwoll- und Halbwollwaren. — Wolle und Wollwaren.

Fortschritte der Teerfarbenfabrikation und verwandter Industriezweige. Verbindungen ohne Farbstoffcharakter der organischen Technologie. Organische Farbstoffe. Verfahren der Faserveredlung. Färb- und Druckverfahren. Celluloseverbindungen. Plastische Massen. Harze. Gerbstoffe und Hilfsmittel der Textilindustrie. Mittel zur Schädlingsbekämpfung. Pharmazeutische Präparate. Hormone. Vitamine. Sera. Impfstoffe. Dargestellt an Hand der systematisch geordneten und mit kritischen Anmerkungen versehenen Deutschen Reichs-Patente mit besonderer Berücksichtigung ausländischer Patente. Begründet von P. Friedlaender. Fortgeführt von Professor Dr. Hans Ed. Fierz-David, Zürich. Pharmazeutischer Teil bearbeitet von Dr. Max Dohrn, Charlottenburg.

Erster bis achtzehnter Teil (1877—1931). Prospekt kostenlos.

Neunzehnter Teil. Umfassend die Anmeldungen des Jahres 1932

(einschließlich der vorher ausgelegten und seither noch nicht in Form der dazugehörigen Patente berücksichtigten Anmeldungen).

Erste Hälfte. Mit vollständigem Register der I. und II. Hälfte. CVII, 1568 Seiten. 1934.

Zweite Hälfte. Mit vollständigem Register der I. und II. Hälfte. CVII, 1847 Seiten. 1934.

I. Hälfte einzeln RM 230.—; II. Hälfte einzeln RM 250.—

Zusammen RM 396.—

Berl-Lunge, Chemisch-technische Untersuchungsmethoden.

Unter Mitwirkung zahlreicher Fachleute herausgegeben von Professor Ing.-Chem. Dr. phil. Ernst Berl, Darmstadt-Pittsburgh. Achte, vollständig umgearbeitete und vermehrte Auflage. In 5 Bänden. Prospekt über das Gesamtwerk kostenlos.

Fünfter Band: Mit 242 in den Text gedruckten Abbildungen. XLVII, 1640 Seiten. 1934. Gebunden RM 136.—

Enthält u. a.: Untersuchung der Lacke und ihrer Rohstoffe. Von Direktor Dr. A. Fausten und Dr. A. Weihe, Eilenburg. — Die anorganischen Farbstoffe. Von Ing.-Chem. Dr. phil. J. F. Sacher, Düsseldorf. — Organische Farbstoffe. Von Professor Dr. H. Ed. Fierz-David, Zürich, und Dr. A. Monsch, Thalwil b. Zürich.