bei Wolle wird sich diese korrodierende Wirkung naturgemäß *weniger bemerkbar machen als bei Baumwolle.*

Das wichtigste Ergebnis dieses Kapitels ist zweifellos die Feststellung der Tatsache, die an verschiedenen Beispielen erläutert wurde, daß die Nitrogruppe infolge ihres auxochromen und chromophoren Charakters einen Farbstoff im Licht in anderer Richtung beeinflußt als im Dunkeln. Aus der verschiedenen Wirkungsweise der Nitrogruppe erklären sich auch die Mißerfolge Watsons (a. a. O), welcher sich vergeblich bemühte, den vielfach beobachteten stabilisierenden Einfluß¹⁾ der Nitrogruppe zur Herstellung lichtechter Farbstoffe nutzbar zu machen.

Zur Theorie der Küpenfärbungen;

von

Kurt Gebhard.

Die Beobachtung von Binz und Mandowsky²⁾, daß der auf Baumwolle ausgefärbte Indigo seine Reaktionsfähigkeit mit Natriumalkoholat verliert, veranlaßt mich, über das schon vor einiger Zeit beobachtete verschiedene Verhalten von Helindongelb 3GN auf der Faser und in Substanz zu berichten und dieses Verhalten klarzustellen. Die Reaktionsfähigkeit von Helindongelb 3GN (M.) (2,2'-Dianthrachinonylharnstoff) wird allerdings nicht wie bei Indigo herabgesetzt, sondern gesteigert; trotzdem kommt man auch in diesem Fall zu dem gleichen Ergebnis, zu dem Binz und Mandowsky bei Indigofärbungen gelangten, daß nämlich der Farbstoff nicht nur durch mechanische Einlagerung mit der Faser verbunden ist, sondern daß eine innige Bindung zwischen Farbstoff und Faser stattgefunden haben muß. Unter Zugrundelegung meiner früheren Ausführungen über den Farbstoffcharakter einer Verbindung³⁾ läßt sich nun gerade bei Helindon-

¹⁾ Vgl. auch die Versuche Kauffmanns mit Teslaströmen.

²⁾ Ber. 44, 1225 (1911).

³⁾ Dieses Journal S. 582 ff.

gelb sehr schön verfolgen, in welcher Art die Bindung zwischen Farbstoff und Faser zustande kommt.¹⁾

Als Ausgangspunkt der vorliegenden Untersuchung dient die Tatsache, daß eine Helindongelbfärbung mit Alkali behandelt braun und auf Zusatz von stärkerem Alkali violett wird, während der reine Farbstoff unverändert bleibt. — Ohne irgend welche Voraussetzungen über die feineren Bindungsverhältnisse von Helindongelb konnte man das Braunwerden dieses Farbstoffes einmal darauf zurückführen, daß der Wasserstoff der Imidogruppe durch Metall vertreten wird.²⁾ Der saure Charakter eines Imidwasserstoffatoms ist nämlich häufig beobachtet worden³⁾, ferner wissen wir durch die Untersuchungen von Biltz⁴⁾ Ephraim⁵⁾, Ley und Schäfer⁶⁾ und Piloty⁷⁾, daß ein solches saures Wasserstoffatom leicht durch Metall vertretbar ist. Außerdem war es möglich, daß eine Umlagerung (Enolbildung) stattfindet⁸⁾. Die gesteigerte Reaktionsfähigkeit und Vertiefung der Farbe ist aber weder durch Ersatz des Imidwasserstoffs, noch durch Enolbildung, noch durch das Auftreten beider Reaktionen (Übergang der braunen Farbe in die violette) zu erklären, denn es zeigte sich, daß man ganz unabhängig von der speziellen Behandlungsweise, von der Art der Substituenten oder Kondensationen fünf charakteristisch gefärbte Reihen von Körpern mit Helindongelb als Grundsubstanz erhält: eine gelbe, braune, grüne, violette und schwarze. Rechnen wir noch die rote Lösungsfarbe in konzentrierter Schwefelsäure und in der Küpe hinzu, so vermag Helindongelb in 6 Farben aufzutreten. Da also die Substituenten keine ausschlaggebende Rolle spielen, da ferner aus diesen verschieden gefärbten Reihen Helindongelb schwieriger oder leichter regeneriert werden kann, so mußten die verschiedenen Farbenüancen in der Änderung der Konstitution der Grundsubstanz

¹⁾ Helindongelb ist auch sehr geeignet, um den Zusammenhang zwischen Farbe und Bindungsverhältnisse zu verfolgen; diese Verhältnisse können aber in vorliegender Untersuchung nur kurz berührt werden.

²⁾ Vgl. auch Ber. 44, 1251 (1911).

³⁾ z. B. dieses Journal 62, 145 (1901); hier auch weitere Literatur.

⁴⁾ Ber. 41, 1381 (1908).

⁵⁾ Ber. 44, 381 (1911).

⁶⁾ Ber. 35, 1316 (1902).

⁷⁾ Ann. Chem. 377, 314 (1910).

⁸⁾ Über Enolbildung der Gruppe NHCO s. Vorländer, Ber. 34, 1632 (1901).

zu suchen sein. Nach der gewöhnlichen Formulierung war auch die Tatsache nicht zu erklären, daß der reine Farbstoff selbst gegen konzentrierte Natronlauge ganz unempfindlich ist, und daß die Reaktionsfähigkeit mit Natronlauge erst auf der Faser¹⁾ oder bei dem durch Ausblasen der Kùpe zurück-erhaltenen Farbstoff zur Geltung kommt.²⁾

Bot nun weder die Annahme eines Ersatzes des Imidwasserstoffatoms durch Natrium noch die Annahme einer Enolbildung eine hinreichende Erklärung für das verschiedene Verhalten des Farbstoffes, so war doch andererseits nicht zu verkennen, daß die Reaktionsfähigkeit des Imidwasserstoffatoms eine Rolle spielt, denn die Benzylverbindung³⁾ des Farbstoffes, welche auf der Faser hergestellt wurde, war unempfindlich gegen Natronlauge. Wenn also der Wasserstoff der Imidogruppe bei reinem Helindongelb in Substanz nicht, wohl aber auf der Faser reaktionsfähig ist, so heißt das nichts anderes, als daß auf der Faser der Wasserstoff der Imidogruppe weniger fest an den Stickstoff gebunden ist als bei dem Farbstoff. Entspricht z. B. die Stärke der gelockerten Bindung der Kraft von $\frac{3}{4}$ Valenzen, so ist $\frac{1}{4}$ Valenz am Stickstoff disponibel, welche das Bestreben haben wird, sich nach einem der benachbarten Kohlenstoffatome auszugleichen und zwar nach der Carbonylgruppe hin, da diese, wie wir weiter unten sehen werden, die eigentliche Ursache der „Lockerung“ des Wasserstoffatoms ist. Für die zweite Bindung der Carbonylgruppe verbleibt mithin $\frac{3}{4}$ Valenz und am Sauerstoff $\frac{1}{4}$ Valenz (I).

¹⁾ Vgl. auch Ber. 44, 1251 (1911).

²⁾ Daß hierbei die feine Verteilung des Farbstoffes keine Rolle spielt, zeigt sich beim Eingießen der schwefelsauren Lösung des Farbstoffs in Wasser: es entsteht eine sehr feine Suspension, welche ganz unempfindlich gegen NaOH ist.

³⁾ Es gelang nicht den Wasserstoff durch die Acetyl- oder Benzoylgruppe zu ersetzen; diese lagern sich an die Carbonylgruppe des Harnstoffrestes an. Es entsteht ein grünes Diacetat und ein schwarzes Monoacetat (vgl. weiter unten).

Die Mehrbindung zwischen N und C und die entsprechend geschwächten Bindungen zwischen N und H einerseits, und C und O andererseits muß nun als Hauptursache der Farbvertiefung angesehen werden, und zwar ging der Farbton über Braun, Grün, Violett nach Schwarz.

Da die Reaktionsfähigkeit des Wasserstoffs sowohl bei dem aus der Küpe reoxydierten Farbstoff als auch auf der Faser auftritt, müssen wir uns zunächst mit der Frage befassen, welche Veränderung der Farbstoff beim Verküpen erleidet. Daß es sich bei der Verküpfung um Oxyanthranolbildung handelt, ist sehr unwahrscheinlich, da bei einer solchen Annahme die Farbvertiefung bei der Verküpfung keine Erklärung findet. Hinzu kommt, daß durch Eintritt von Radikalen in den Harnstoffrest die Verküpfung entweder erschwert oder verhindert wird. Tritt im ersteren Fall die Verküpfung ein, dann wird das betreffende Radikal abgespalten. Der Harnstoffrest wird also bei der Verküpfung zweifellos in Mitleidenschaft gezogen. Das ist jedoch nur möglich, wenn wir es mit einer chinoiden Bindung, entsprechend Formel II, zu tun haben.

Beim Zustandekommen dieser chinoiden Bindung kann nun entweder der Stickstoff in die fünfwertige Form übergehen und noch ein Atom Wasserstoff anlagern, oder dreiwertig bleiben und den Wasserstoff abstoßen. Da Radikale an der Imidogruppe entweder die Verküpfung verhindern oder erschweren und abgespalten werden, so ist der Übergang in die fünfwertige Form wohl ausgeschlossen und wir haben mit einer Abspaltung von Wasserstoff zu rechnen. Kondensation, z. B. mit Formaldehyd, verhindert die Verküpfung, wobei gleichzeitig starke Farbaufhellung stattfindet, während u. a. Kuppeln mit Azophorrot die Verküpfung erschwert. — Haben wir also den Stickstoff in dieser Verbindung als dreiwertig anzunehmen,

so handelt es sich weiterhin darum, Klarheit über die Rolle der Carbonylgruppe des Harnstoffrestes bei der Verküpfung zu gewinnen. Hier gilt nun folgendes: Eine Affinität zur Faser zeigt die Küpe nur dann, wenn die Carbonyl- oder eine ihr entsprechende Gruppe ungesättigt ist. Ist dagegen die Carbonylgruppe gesättigt oder der Sauerstoff durch zwei einwertige Reste ersetzt, so verschwindet die Affinität zur Faser. Eine hierhin gehörige Verbindung ist das grüne Diacetat des Helindongelbs, welches beim Kochen mit Essigsäureanhydrid in Gegenwart von essigsauerm Natron entsteht, sehr leicht verküpt wird, keine Affinität zur Faser besitzt, aus der Küpe durch Ausblasen wieder erhalten werden kann, und durch Kochen mit Natronlauge in das schwarze Monoacetat¹⁾ übergeht.

Es bliebe nun noch die Frage zu entscheiden, ob im Helindongelb (unveränderter Farbstoff) die Carbonylgruppe des Harnstoffrestes schon so ungesättigt ist, daß ihre Gegenwart genügt, um die Affinität zur Faser zu ermöglichen, oder ob die Reaktionsfähigkeit der Carbonylgruppe erst durch die Verküpfung bedingt wird? Die Frage muß im letzteren Sinn beantwortet werden; denn da die Carbonyl- und die Imidogruppe im innigsten Zusammenhang stehen und die Reaktionsfähigkeit des Imidowasserstoffatoms erst nach dem Verküpen zur Geltung kommt, so muß dies auch bei der Carbonylgruppe der Fall sein (vgl. Formel I). Hierfür spricht ferner der Umstand, daß das Diacetat leichter verküpt wird als der Farbstoff, es muß also bei der Verküpfung Arbeit geleistet werden, um die

¹⁾ Das schwarze Monoacetat, welches infolge der stark chromophoren Gruppe $\text{N}=\text{C}$ noch Affinität zur Faser besitzt, außerdem im Gegensatz zum Diacetat beim Verküpen verseift wird, entsteht direkt beim Acetylieren in Gegenwart von ZnCl_2 , KCy , oder H_2SO_4 konz.

²⁾ Die Stärke der Bindungen ist in diesen Formeln nicht zum Ausdruck gebracht. Über Mono- und Diacetate der Ketone vgl. Wohl und Maag, Ber. 43, 329 (1910).

Carbonylgruppe in die reaktionsfhige Form, welche Affinitt zur Faser besitzt, berzufhren.

Wir kommen daher nach den vorstehenden Ausfhrungen bei der Aufstellung einer rationellen Formel des Verkpungsproduktes, welche den tatschlichen Verhltnissen entsprechen soll, nicht mit ganzen Valenzen aus und mssen die Teilbarkeit der Valenz zur Hilfe nehmen.¹⁾

Dem Verkpungsprodukt kme demnach folgende Formel (III) zu.

Bei der Reoxydation der Helindongelbkpe auf der Faser geht der Farbstoff nicht mehr in seine ursprngliche Form zurck, sondern durch den Verbrauch der $\frac{1}{4}$ -Valenz des Harnstoff-Carbonyls zur Bindung mit der Faser, besitzt der Farbstoff, soweit der Harnstoffrest in Betracht kommt, die Konstitution entsprechend Formel I; auerdem ist an dem Anthrachinon-Carbonyl noch ionisierte Valenz vorhanden, welche ebenfalls zur Bindung Farbstoff—Faser dient. Helindongelb ist in dieser Form noch sehr reaktionsthig. Auch durch Ausblasen aus der Kpe erhalten wir dieses reaktionsfhige Produkt. Da letzteres braun gefrbt ist und durch Kochen mit Mineralsuren nicht in den wenig reaktionsfhigen rein gelben ursprnglichen Farbstoff zurckverwandelt werden kann, so ist klar ersichtlich, da zum Zustandekommen der braunen Farbe Ersatz des Wasserstoffs der Imidogruppe durch Na oder andere Radikale nicht notwendig ist. Bei diesem aus der Kpe ausgeblasenen Produkt mssen wir es mit einem Additionsprodukt zwischen dem reaktionsfhigen Harnstoffrest und Hydrosulfit oder einem Rest des Hydrosulfits zu tun haben (hnlich der

¹⁾ Vgl. dieses Journal 582ff.

Bindung Farbstoff—Faser). Dieses Additionsprodukt scheint beim Färben zuerst als Ganzes auf die Faser zu ziehen, denn F. A. Ermen¹⁾ hat die Beobachtung gemacht, daß Küpenfarbstoffe nach der Reoxydation auf der Faser kleine Mengen von Hydrosulfit hartnäckig zurückhalten. Da das Additionsprodukt Helindongelb-Hydrosulfit bedeutend reaktionsfähiger als der auf der Faser reoxydierte Farbstoff ist — ersteres wird beim Behandeln mit Natronlauge schwarz, während letzterer nur braun und violett wird — so bestätigt sich für diesen speziellen Fall auch bei Helindongelb die Angabe von Binz²⁾, daß der Farbstoff auf der Faser weniger reaktionsfähig ist infolge der Bindung Farbstoff—Faser.

Die Beständigkeit des Komplexes Farbstoff-Hydrosulfit zeigt sein Verhalten beim Kochen mit Mineralsäuren; auch durch Behandeln mit Natronlauge oder alkoholischem Kali und darauffolgendem Säuren läßt sich das Ausgangsmaterial nicht zurückgewinnen. Dagegen gelingt die Abspaltung des Hydrosulfitrestes oder der Faser und Regenerierung des ursprünglichen gegen Natronlauge beständigen Farbstoffes glatt und leicht beim Kochen mit Essigsäure oder noch schneller bei Anwendung von Eisessig. Diese Wirkungsweise der Fettsäuren ist bemerkenswert; sie wird ja auch, wenn auch nicht bewußt, in der Praxis beim Seifen der Küpenfärbungen nutzbar gemacht. Während nämlich der auf der Faser reoxydierte Farbstoff noch sehr reaktionsfähig ist, wird diese Reaktionsfähigkeit durch Seifen bedeutend herabgesetzt und zwar umso mehr, je stärker und intensiver geseift wird. Die natürliche Folge der Stabilisierung des Harnstoffrestes ist aber einerseits Farbaufhellung (durch Schwächung der äußeren Bindungen) andererseits die Lockerung der Bindung Farbstoff—Faser, wodurch der Farbstoff von der Faser abgezogen wird.³⁾ Außerdem läßt sich die Bindung Farbstoff—Faser durch Dämpfen lockern. Binz⁴⁾ hat die gleiche Beobachtung bei Indigo-färbungen gemacht.

¹⁾ J. Dyers u. Col. 26, 265 (1910).

²⁾ A. a. O.

³⁾ Die Praxis muß daher die goldene Mittelstraße aufsuchen: möglichste Stabilisierung des Farbstoffs bei möglichster Erhaltung der Bindung Farbstoff—Faser. Dies geschieht durch geeignete Stärke und Einwirkungsdauer des Seifenbades.

⁴⁾ A. a. O.

Man durfte nun erwarten, den indirekt durch Vermittlung der Küpe reaktionsfähig gewordenen Harnstoffrest auch direkt zu erhalten durch Anwendung energiereicher Körper, welche sowohl „influenzierend“²⁾ als auch addierend auf das Harnstoff-Carbonyl wirken konnten. Dies ist in der Tat der Fall. Beim Kochen mit alkoholischem Kali, ferner bei tagelangem Kochen mit konzentrierter Natronlauge + Cyankali oder beim Eingießen der konz. schwefelsauren Lösung des Farbstoffes ohne zu verdünnen in konzentrierte Natronlauge erhält man die reaktionsfähige braune Modifikation von Helindongelb. Bei der Addition und Kondensation anderer Verbindungen mit Helindongelb entstehen verschieden gefärbte Farbstoffe, auf welche oben schon hingewiesen wurde, und auf welche an dieser Stelle nicht näher eingegangen werden soll.

Bei der Entwicklung der Bindungsverhältnisse von Helindongelb war der Einfachheit halber nur der eine Anthrachinonkern berücksichtigt worden; wenn Helindongelb auch unter bestimmten Bedingungen unsymmetrische Derivate zu bilden vermag, so hat man jedoch bei der symmetrisch gebauten Grundsubstanz gar keine Berechtigung, Unsymmetrie anzunehmen. Übertragen wir daher den obigen Gedankengang auch auf den zweiten Anthrachinonkern, so erhalten wir folgende Formulierung für das reaktionsfähige ausgefärbte Helindongelb 3GN²⁾:

¹⁾ Dieses Journ. S. 587 ff.

²⁾ Infolge der Rechnungsweise mit $\frac{1}{4}$ -Valenzen sind die äußeren ion. Valenzen natürlich im Verhältnis viel zu stark.

Die Faser dient also im vorliegenden Fall als „Brücke“. ¹⁾ Nach dieser Formulierung sollte man nun erwarten, daß bei der Einwirkung von Natronlauge die stark ionisierten Wasserstoffatome durch Na ersetzt werden ²⁾; das scheint jedoch bei Helindongelb nicht der Fall zu sein. Ersetzt man nämlich die Wasserstoffatome durch andere geeignete Radikale (z. B. $-N=N-R$), so bleibt die Reaktionsfähigkeit mit Natronlauge bestehen. Ferner zeigt ein Vergleich von Helindongelb mit Algoldgelb 3 G (By) ³⁾ (Succinyl- α -amino-anthrachinon), daß bei analoger Formulierung die Wasserstoffatome ebenso stark, die beiden Carbonylgruppen jedoch nur halb so stark ionisiert sind, und daß eine Algoldgelbfärbung bedeutend schwieriger mit Natronlauge reagiert als die entsprechende Helindongelbfärbung. Da also die Reaktionsfähigkeit der Carbonylgruppe den Ausschlag gibt, muß an ihr die Addition stattfinden. Dies steht im Einklang mit den Ergebnissen von Binz bei Indigo. ⁴⁾

Zum Schluß möchte ich noch auf eine weitere Analogie der Indigo- mit der Helindongelbfärbung hinweisen. Es wurde oben gezeigt, daß der ungesättigte Charakter des Harnstoff-Carbonyls notwendig ist, um ein Fixieren auf der Faser zu ermöglichen; ganz entsprechend stellte Binz fest, daß das Indigooxim keine Haftfestigkeit zur Faser besitzt. ⁵⁾ Diese Ergebnisse über die Art der Fixierung von Indigo und Helindongelb auf Baumwolle, ferner die direkten diesbezüglichen Versuche von Möhlau ⁶⁾ und von Binz ⁷⁾ sprechen entschieden gegen die kolloidchemische Theorie der Färbung bei Küpenfarbstoffen und für eine „chemische“ Bindung Farbstoff-Faser.

¹⁾ Dieses Journ. S. 582 ff.

²⁾ Die Steigerung der Reaktionsfähigkeit eines Wasserstoffatoms ist identisch mit einer Steigerung seines sauren Charakters. (Vgl. obige Beispiele u. Z. f. angew. Chem. 1911, S. 1850.)

³⁾ Die α -Stellung ändert prinzipiell an der Reaktionsfähigkeit mit NaOH nichts, wie Verf. sich durch einen Vergleichsversuch mit 1,1'-Di-anthrachinonylharnstoff überzeugte; die Reaktionsfähigkeit ist nur bedeutend geringer.

⁴⁾ Z. angew. Ch. 19, 1415 (1906).

⁵⁾ Nach Versuchen des Verf. scheint sich auch bei Indigo der Wasserstoff der Imidogruppe an der Bindung Farbstoff-Faser zu beteiligen.

⁶⁾ Z. ang. Chem. 16, 47 (1903).

⁷⁾ A. a. O.