

# Neue Beobachtungen über Vorgänge beim Färben animalischer Fasern.

Von  
W. Suida.

---

(Der Redaktion zugegangen am 30. April 1913.)

---

Vor einiger Zeit<sup>1)</sup> berichtete ich über einige Beobachtungen betreffend die Änderung der chemischen Eigenschaften von Farbstoffen nach ihrem Auffärben auf die animalische Faser und gedachte bei dieser Gelegenheit auch der Ansicht von A. Binz und G. Schröter,<sup>2)</sup> daß der Prozeß der durch die desmotrope Chinonform veranlaßten echten Färbung vielleicht als eine Kernkondensation zwischen Faser und Farbstoff aufzufassen sei, wozu dann als weiterer Faktor noch Salz- bildung treten kann. Das Bestehen dieses letzteren Faktors ist mit Rücksicht auf die vielfach nachgewiesene Bindung von Säuren und sauren Farbstoffen wenigstens bei Wolle nicht von der Hand zu weisen und wird hier bezüglich der Befestigung der sauren Farbstoffe vielleicht die Hauptrolle spielen.

Anders liegt es jedoch mit der Annahme einer Kernkondensation der chinoiden Farbstoffe mit der Faser, sowie mit der Bindung von nur mit Phenolhydroxyl oder Amino- gruppen versehenen Farbstoffen oder Substanzen.

Seit dem Jahre 1908 haben mich Fragen, welche die zuletzt angedeuteten Verhältnisse betreffen, beschäftigt. Zahlreiche Versuche, welche zur Lösung dieser Fragen in der mir leider geringen verfügbaren Zeit durchgeführt wurden, haben nun Resultate gezeitigt, über die in den folgenden Zeilen berichtet werden soll.

## I. Der Verlauf der Hydrolyse der Schafwolle beim Behandeln mit Wasser und mit verdünnten Säuren.

Aus meinen früheren Mitteilungen geht hervor, daß die Schafwolle bei den Operationen des Färbens aus einem anhydridartigen Zustand durch Hydrolyse (Aufspaltung) in einen

---

<sup>1)</sup> Lehnes Färberzeitung, 1912.

<sup>2)</sup> Ber., 1902, S. 4225.

aktiven Zustand übergeht, d. h. daß sich durch fortgesetzte Hydrolyse unter fortdauernder Abspaltung von Bestandteilen der Wolle immer neue aktive Gruppen erschließen lassen, was ja auch ohne Schwierigkeit durch die Natur der Wolle als Eiweißkörper-erklärt werden kann.

Um nun über den Vorgang bei dieser Hydrolyse einigen Aufschluß zu erlangen, habe ich jene Schafwolle, wie sie immer zu meinen Versuchen diente, <sup>1)</sup> einer fortdauernden Einwirkung von Wasser, bzw. von verdünnter Schwefelsäure bei 100° unterworfen und von Zeit zu Zeit die Natur der Abspaltungsprodukte festzustellen versucht.

Je 5 g Schafwolle wurden mit 200 ccm Wasser übergossen; einer Probe wurden 3 ccm einer 10%igen Schwefelsäure zugefügt. Beide Proben wurden dann 1 Stunde lang in einem Färbeapparat auf 98—100° C. erhitzt. Hierauf wurden die Wollproben herausgenommen, mit kaltem destilliertem Wasser gewaschen und sodann neuerdings mit 200 ccm destilliertem Wasser oder mit 200 ccm destilliertem Wasser und 3 ccm der 10%igen Schwefelsäure übergossen und wieder eine gewisse Zeit auf 100° C. erhitzt. Dieser Vorgang wurde einigemal wiederholt; die jeweilig gewonnenen Flotten wurden untersucht.

Tabelle I.

Zeitdauer	Die Flotte gibt mit folgenden Reagenzien	Flotte der mit verdünnter Schwefelsäure behandelten Wolle	Flotte der mit Wasser allein behandelten Wolle
1 Stunde	Lackmus	sauer	neutral
	Diazotierte Sulfanilsäure	hochgelb	hochgelb
	Pikrinsäure	starke Trübung	schwache Trübung
	Phosphorwolframsäure	deutliche Trübung	Spur einer Trübung
	Gerbsäure	starke Fällung	desgl.
	Salzsäure	unverändert	„
	Krystallviolett Biuretprobe	blau, keine Fällung blauviolett	violett, keine Fällung blauviolett

<sup>1)</sup> Monatshefte f. Chemie, 1905, S. 855.

Tabelle I. — Fortsetzung.

Zeitdauer	Die Flotte gibt mit folgenden Reagenzien	Flotte der mit verdünnter Schwefelsäure behandelten Wolle	Flotte der mit Wasser allein behandelten Wolle
3 Stunden	Lackmus	sauer	neutral
	Diazot. Sulfanilsäure	hochgelb	hochgelb
	Pikrinsäure	starke Trübung	Spur einer Trübung
	Phosphorwolframsäure	desgl.	desgl.
	Gerbsäure	starke Fällung	„
	Krystallviolett	blau, keine Fällung	violett, keine Fällung
	Krystallponceausalz	deutliche Trübung	klar
	Krystallponceausäure	desgl.	„
5 Stunden	Biuretprobe	blauviolett	blauviolett
	Lackmus	sauer	neutral
	Diazot. Sulfanilsäure	hochgelb	schwächer gelb
	Pikrinsäure	starke Trübung	Spur einer Trübung
	Phosphorwolframsäure	Trübung	desgl.
	Gerbsäure	Fällung	klar
	Krystallviolett	blau, keine Fällung	violett, keine Fällung
	Krystallponceausalz	starke Trübung	klar
9 Stund.	Krystallponceausäure	desgl.	„
	Nesslers Reagens	starke orange Fällung	schwache Gelbfärbung
	Biuretprobe	noch deutlich blauviolett	nicht mehr wahrnehmbar
	Lackmus	sauer	neutral
	Diazot. Sulfanilsäure	hochgelb	schwach gelb
	Pikrinsäure	Fällung	klar
	Phosphorwolframsäure	Trübung	Spur einer Trübung
	Gerbsäure	Fällung	klar
Krystallviolett	blau, keine Fällung	violett, keine Fällung	
Krystallponceausalz	Fällung	klar	
Krystallponceausäure	„	„	

Tabelle I. — Fortsetzung.

Zeitdauer	Die Flotte gibt mit folgenden Reagenzien	Flotte der mit verdünnter Schwefelsäure behandelten Wolle	Flotte der mit Wasser allein behandelten Wolle
9 Stund.	Nesslers Reagens	starke, orange Fällung	schwache Gelbfärbung
	Biuretprobe	noch deutlich blauviolett	bleibt aus
17 Stund.	Lackmus	sauer	neutral
	Diazot. Sulfanilsäure	hochgelb	rein gelb
	Pikrinsäure	starke Fällung	klar
	Phosphorwolframsäure	» Trübung	»
	Gerbsäure	» Fällung	»
	Krystallviolett	blau, keine Fällung	violett, keine Fällung
	Krystallponceausalz	starke Fällung	klar
	Krystallponceausäure	desgl.	»
	Nesslers Reagens	orange Färbung	schwache gelbe Färbung
	Biuretprobe	blauviolett	bleibt aus

Zu diesen Versuchen sei bemerkt, daß die Probe mit diazotierter Sulfanilsäure mit mit Sodalösung versetzter Flotte, jene mit Gerbsäure bei den Flotten ohne Säurebehandlung unter Hinzufügen eines Tropfens verdünnter Schwefelsäure vorgenommen wurde.

Die nach der 19stündigen Behandlung wieder gut gewaschenen und an der Luft getrockneten Wollproben wurden gewogen, wobei es sich zeigte, daß die mit Wasser allein behandelte Wolle fast gar nichts an Gewicht verloren hatte, während die mit verdünnter Säure behandelte Wolle einen Gewichtsverlust von 6% aufwies.

Diese Wollproben wurden nunmehr 1 Stunde lang im Färbeapparat mit 10% Zinnsalz und 10% Essigsäure (200 ccm Wasser) behandelt, wobei sie vollkommen ungefärbt blieben.<sup>1)</sup> Dann erfolgte noch eine einstündige Behandlung mit einer

<sup>1)</sup> Vgl. M. Becke, Färber-Zeitung, 1912, Heft 3 und 4.

10% des Wollgewichtes an Soda enthaltenden Lösung. Auch jetzt trat keine Färbung auf, aber die ursprünglich nur mit Wasser behandelte Wolle blieb intakt, während die anfangs mit verdünnter Säure behandelte Wolle sich zum großen Teil auflöste. Die nunmehr sich ergebenden Flotten enthielten viel Ammoniak (die mit Wasser behandelte viel mehr als die mit Säure behandelte), ergaben mit alkalischer Bleioxydlösung intensive Braunfärbungen und ließen beim Ansäuern weiße Flocken (bei der mit Säure behandelten Wolle viel mehr als bei der mit Wasser allein behandelten) unter starker Schwefelwasserstoffentwicklung (durch Bleipapier nachgewiesen) fallen. Die Niederschläge lösen sich in Alkohol auf zu opalisierenden Flüssigkeiten.

Aus diesen Versuchen ist zu entnehmen, daß Wolle in schwach mineralsaurer Flotte viel mehr Substanz abgibt, als in neutraler Flüssigkeit, daß sich dieser stärkere Eingriff der sauren Flüssigkeit besonders beim Nachbehandeln mit alkalischen Flüssigkeiten erkenntlich macht. Es ist aber auch ferner zu entnehmen, daß die Wolle an Wasser oder schwachsaures Wasser (in diesem Falle viel mehr) vor allem basische Bestandteile abgibt, daß also beim Färben der Wolle unter üblichen Verhältnissen die Wolle selbst saurer wird.

## II. Verhalten von Phenolen und substituierten Phenolen gegen Schafwolle.

Sehr viele, ja man kann sagen die Mehrzahl der künstlichen und natürlichen Farbstoffe enthalten Phenolhydroxylgruppen. Zum Teil sind diese ebenso wie stickstoffhaltige Gruppen die Ursache der chinoiden Desmotropie, zum Teil jedoch können sie als schwach saure Gruppen die Ursache der Bindung von basischen Substanzen sein. Verbindungen von Phenolen mit Basen sind ja vielfach bekannt geworden; daß solche Verbindungen mitunter unlöslich und auch sehr widerstandsfähig sein können, geht ja auch aus den Befunden von J. Dollinger<sup>1)</sup> hervor.

<sup>1)</sup> Monatshefte für Chemie, 1910, S. 643.

Es schien mir daher von Wichtigkeit, die Rolle dieser Phenolhydroxylgruppen verschiedener Phenole beim Prozeß der Behandlung animalischer Fasern, speziell der Schafwolle, mit phenolartigen Körpern kennen zu lernen.

Es ist eine altbekannte Tatsache, daß z. B. Trinitrophenol Wolle intensiv anfärbt, es ist aber ebenso bekannt, daß diese Färbungen sehr unecht sind und daß ein schwaches Seifenbad die ganze Färbung wieder abzieht, daß also ein einfacher reversibler Prozeß vorliegt. Ferner ist aus dem D.R.P. 77552 der Farbwerke Meister Lucius und Brüning bekannt, daß neben Amiden, Naphtholen, Dioxynaphthalinen und Amidodioxynaphthalinen selbst eine Reihe von Sulfosäuren von Phenolen sich direkt auf die animalische Faser befestigen lassen. Da aber in den meisten bekannten Fällen nicht nur Phenolhydroxylgruppen, sondern auch Amidogruppen und wirkliche Säuregruppen bei diesen Prozessen eine Rolle spielen, so erscheint das hier gewonnene Bild in bezug auf die Wirkungsweise der Phenolhydroxylgruppen nicht rein.

Ich habe daher Versuche ausgeführt, auf meiner Versuchsschafwolle verschiedene Phenole und dann auch Phenolcarbonsäuren durch einstündiges Kochen mit verdünnten Lösungen dieser Körper unter Zusatz von etwas Essigsäure zu befestigen und ihre Eigenschaften auf der Faser zu ermitteln. Es wurden für je 5 g Wolle 0,1 g des Phenols und 0,5 ccm einer 50%igen Essigsäure neben 200 ccm Wasser verwendet und eine Stunde auf 98—100° C. erhitzt.

Hierauf wurden die Flotten geprüft und die behandelte Schafwolle gründlich mit destilliertem Wasser gewaschen, bis die Waschwässer keine Spur einer Phenolreaktion mehr ergaben. Die Wolle wurde dann an der Luft getrocknet.

Die Phenole wurden häufig mit ihren charakteristischen Eisenchloridreaktionen nachzuweisen versucht. Da solche Reaktionen nicht überall angegeben sind, so wurde jeweilen das betreffende Phenol zunächst in wässriger Lösung mit wenig Eisenchloridlösung geprüft. Es ergaben sich hierbei nicht uninteressante Resultate. So tritt die Eisenchloridreaktion des gewöhnlichen Phenols, wohl etwas in der Farbe abgeändert,

auch beim p- und m-Nitrophenol ein, nicht aber beim o-Nitrophenol, 1,2,4-Dinitrophenol und bei der Pikrinsäure. Die Violettfärbung des Resorcins mit Eisenchlorid ist bei Styphninsäure nicht zu beobachten, ebensowenig beim Dinitro- $\alpha$ -naphthol die charakteristische Bildung weißer, beim Erwärmen violett werdender Flocken des  $\alpha$ -Naphthols beim Versetzen mit Eisenchlorid. Daraus könnte man schließen, daß eine Nitrogruppe, zur Hydroxylgruppe in der Orthostellung stehend, die Eisenchloridreaktion verhindert.

Die mit den Phenolen oder ihren Carbonsäuren behandelten Wollproben zeigten nun folgendes Verhalten:

Phenol und die drei isomeren Dioxybenzole. Deren Anwesenheit auf der Wollfaser ließ sich mit keinem Mittel nachweisen. Die Fasern selbst waren farblos. Dagegen zeigten die Farbflotten alle bekannten Reaktionen der verwendeten Phenole.

Trioxybenzole. Die Farbflotten zeigten alle typischen Reaktionen der Phenole.

Pyrogallol färbt die Wolle kaum merklich gelblich. Mit Eisenchlorid entsteht keine Färbung. Hingegen gibt eine schwache Eisenvitriollösung beim Erwärmen auf der Wolle einen schwach grauen Ton. Ebenso erzeugt verdünntes Ammoniak eine sehr schwach sich ablösende gelblichbräunliche Färbung.

Phloroglucin färbt die Wolle ganz schwach chamoisartig an. Irgend ein Nachweis der Anwesenheit dieses Phenols auf der Faser war nicht zu erbringen.

Oxyhydrochinon. Das verwendete Präparat hatte eine graublaue Färbung. Die Färbung der Wolle war deutlich hellbraun.

Nitrophenole. Die Farbflotten geben beim m- und p-Nitrophenol die charakteristische Eisenchloridreaktion.

o-Nitrophenol. Die Faser erscheint gelblich gefärbt. Verdünntes Ammoniak löst mit deutlich gelber Farbe ab.

m-Nitrophenol. Die Wolle war ungefärbt und ergab mit Eisenchlorid keine Färbung. Trotzdem zog verdünntes Ammoniak sehr deutlich eine gelb gefärbte Substanz ab.

p-Nitrophenol. Die Wolle erschien schön lichtgelb ge-

färbt, ergab aber mit Eisenchlorid keine Färbung. Hingegen löste verdünntes Ammoniak das p-Nitrophenol mit stark gelber Farbe von der Faser ab.

Dinitrophenol und Trinitrophenol (Pikrinsäure) färben die Wolle intensiv gelb an. Die Färbung wird von verdünntem Ammoniak, ja schon von warmer Seifenlösung vollständig abgezogen.

1,4-Dioxynaphthalin	} färben, in schwach essigsaurem Bade die Wolle nur in sehr lichten gelb- bis bräunlichgrauen Tönen an. Ein Nachchromieren der so gefärbten Wollen mit 5% der Wolle an Kaliumbichromat und der äquivalenten Menge Schwefelsäure ergab wohl etwas tiefere Töne von goldocker bis grünoliver Farbe. Immerhin waren die Färbungen trotz der Nachbehandlung noch recht helle. Ammoniak zog bei den nicht-nachchromierten Wollen nur äußerst wenig Substanz ab. Es ist demnach wahrscheinlich, daß von den Dioxynaphthalinen nur sehr geringe Mengen auf der Faser zurückgehalten werden.
2,3- „	
2,6- „	
2,7- „	

Alle untersuchten Nitrophenole gehen also auf die Faser auf und zwar mit Zunahme der Nitrogruppen, also mit Zunahme der sauren Eigenschaften immer stärker. Alle diese Färbungen lassen sich durch schwache alkalische Mittel wieder entfernen. Typische Reaktionen (z. B. die Eisenchloridreaktion des m- und p-Nitrophenols) bleiben bei den aufgefärbten Nitrophenolen bisweilen aus.

### Phenolcarbonsäuren.

Salicylsäure. Die mit dieser Säure behandelte Wolle war farblos und gab keine Eisenchloridreaktion, während die Flotte diese Reaktion sehr kräftig zeigte. Würde die Wolle mit verdünntem Ammoniak behandelt, die Flüssigkeit dann schwach angesäuert, mit Äther ausgeschüttelt und der nach dem Verdunsten des Lösungsmittels erhaltene Rückstand mit Wasser und Eisenchlorid versetzt, so trat kräftige Violettfärbung ein. Somit war trotz der negativen Eisenchloridreaktion auf der Wolle Salicylsäure befestigt worden.

**Nitrosalicylsäure.** Diese Säure gibt mit Eisenchlorid eine tiefblutrote Reaktion. Die mit der Säure gefärbte Wolle war schön gelb. Die Farbe war aber nicht ganz wasserecht. Eisenchlorid gibt mit der Faser keine Reaktion; läßt man aber die Probe längere Zeit stehen, so tritt die blutrote Färbung in der Flüssigkeit auf, während die Faser entfärbt wird.

**Gallussäure.** Die Flotte gibt mit Eisenchlorid kräftige Reaktion, die behandelte Wolle indes nicht. Verdünnte Eisen-  
vitriollösung färbt aber die Wolle deutlich violettgrau. Ebenso tritt beim Übergießen der Wolle mit verdünntem Ammoniak von der Oberfläche der Flüssigkeit her eine tief orangebraune Färbung auf.

**Tannin.** Hier sind die Ergebnisse genau die gleichen wie bei Gallussäure.

Die Phenolcarbonsäuren werden also von Schafwolle unter den angegebenen Bedingungen festgehalten. Ihre charakteristische Eisenchloridreaktion tritt aber auf der Faser nicht ein, auch nicht mit Ferriacetat, wie ich mich überzeugen konnte. Gegenüber den Phenolen, welche an und für sich kaum von der Wolle wasserecht gefesselt werden, kommt also bei den Phenolcarbonsäuren die Carboxylgruppe als bindende Gruppe in Betracht. Da jedoch die Eisenchloridreaktion von den freien Phenolhydroxylgruppen abhängt, so muß man annehmen, daß auch diese in den Phenolcarbonsäuren an der Bindung mit den Wollbestandteilen teilnehmen. Alle diese Phenolcarbonsäuren sind leicht mit schwach alkalischen Mitteln wieder von der Wolle ablösbar.

Geradeso wie die anorganischen Säuren werden auch die organischen Säuren von der Wolle in Form von Salzen oder Komplexsalzen, bestehend aus der Säure und der Wolle als Base, festgehalten. Durch stärkere Basen werden indes diese Salze wieder zerlegt, d. h. es wird die Säure von der Wolle durch die stärkere Base abgezogen. Es sind also reversible Verbindungen. Denkt man sich nun im Molekül der Säure eine chromophore Gruppe, so müßten alle Färbungen der Wolle mit Farbstoffen, die nur Carboxylgruppen oder auch Phenolhydroxylgruppen enthalten, reversible Färbungen geben. Bei den Nitro-

phenolen oder der Nitrosalicylsäure trifft dies zu, bei vielen anderen Farbstoffen indes nicht. Es kann also die Salzbildung zwischen Wolle und Farbstoff nicht die alleinige Ursache der Hafttechtheit der Färbung sein. Allerdings wird die größere oder geringere Löslichkeit eines solchen Salzes eine gewisse Rolle spielen, welche Eigenschaft wohl auch von der Molekulargröße und Beschaffenheit des Farbstoffes abhängig sein wird. Indessen wird eine nur auf der Bildung eines Salzes beruhende Färbung stets reversibel sein müssen. Gestützt wird diese Anschauung durch die Tatsache, daß mit Zunahme der Sulfoxygruppen im Molekül eines Farbstoffes wohl die Haftfestigkeit gegen Wasser bei den Färbungen zunimmt, daß aber die Reversibilität der Färbung mit schwach alkalischen Mitteln ebenfalls rapid zunimmt. Im selben Maße, in dem also die Färbung mehr und mehr einer Salzbildung nahekommt, im selben Maße steigt auch die Reversibilität der Färbung, die Unechtheit gegen schwach alkalische Mittel.

Eine so wichtige Rolle demnach die Salzbildung beim Färben der Schafwolle auch spielt, allein ist sie nicht die Ursache der Echtheit der Färbung; es muß noch ein weiteres wichtiges Moment hinzukommen, um eine echte Färbung, die nicht reversibel ist, zu erhalten.

### III. Das Verhalten der animalischen Fasern gegen Chinone.

Im Jahre 1908 machte ich die Beobachtung, daß Gloria-stoff (Wolle und Seide) durch Chinone in wässriger Lösung intensiv angefärbt wird. Diese gelegentliche Beobachtung deutete ich damals in der Weise, daß durch die basischen Bestandteile der Wolle eine Färbung der Chinonlösung unter Mitwirkung des Luftsauerstoffes eintritt und der gebildete Farbkörper dann die Wolle anfärbt.

Mittlerweile ist indes eine Arbeit von E. Fischer und Hans Schrader<sup>1)</sup> über die Einwirkung von Chinon auf Aminosäureester erschienen und hat sich W. Siegmund<sup>2)</sup> mit der Einwirkung von  $\alpha$ -Aminosäuren auf Chinone auch in wässriger

<sup>1)</sup> Ber., Bd. 43, I, S. 525 (1910).

<sup>2)</sup> Journ. f. pr. Chem., Bd. 82, S. 409 (1910).

Flüssigkeit beschäftigt. Als Ergebnis dieser Arbeiten ist die leichte Bildung von dem Dianilidonchinon analogen Substanzen neben komplizierteren Körpern festgestellt worden.

Ich habe mich nun davon überzeugt, daß nicht nur sämtliche mir zur Verfügung stehenden  $\alpha$ -Aminosäuren, nämlich Glykokoll, Alanin, Leucin, Phenylalanin, Tyrosin, Tryptophan, Histidin und Arginin, Asparaginsäure und Glutaminsäure mit wässrigen Chinonlösungen, langsam schon in der Kälte, rasch beim Erwärmen intensiv rotbraun bis gelbbraun gefärbte Lösungen geben bzw. schwer- oder unlösliche gefärbte Körper ergeben, sondern daß diese Reaktion sich auch auf alle im wesentlichen durch Wasserabspaltung aus Aminosäuren entstandenen Substanzen, wie Glycylglycin, Glycinanhydrid, Pepton, Albumosen, Eiweißkörper überhaupt ohne weiteres übertragen läßt. Andererseits ist diese Reaktion nicht auf das Chinon beschränkt, denn auch Chinhydron, Chinonchlorimid, Chinonmonoxim (Nitrosophenol), Toluchinon,  $\alpha^1$ - $\alpha^2$ -Naphthochinon, Nitrosonaphthole, Dinitrosoresorcin, geben mit den Aminosäuren oder Eiweißkörpern in wässriger Flüssigkeit intensive, meist braune Färbungen. Allen diesen Färbungen liegt also die Bildung von den Anilidochinonen analogen Körpern zugrunde, es sind rein chemische Färbungen.

Nach diesen Befunden und ihrer rein wissenschaftlichen Begründung kann es wohl kaum einem Zweifel unterliegen, daß die Färbungen des Gloriestoffes durch Chinone ebenfalls auf der Bildung von dem Anilidochinon ähnlichen Körpern, aus der animalischen Faser und dem Chinon entstanden, beruhen.

Es schien mir nun von Interesse, diese Färbung von Wolle in Gegenwart von Säuren vorzunehmen. Ich wählte einerseits Essigsäure, andererseits Schwefelsäure zu diesen Versuchen. Es ergab sich, daß in beiden Fällen die Färbung entstand, nur mit dem Unterschiede, daß die in Gegenwart von Schwefelsäure erzeugten Färbungen viel heller ausfielen, als jene mit Essigsäure.

Je 5 g Wolle oder Seide wurden mit 200 ccm destilliertem Wasser und 0,5 ccm einer 50%igen Essigsäure oder 2 ccm 10%iger Schwefelsäure und 0,1 g des Chinons 1 Stunde lang auf 98–100° C. erhitzt. Die Flotten blieben sauer und waren vollständig entfärbt. Die intensiv gefärbten Fasern wurden

gründlich mit Wasser gewaschen und an der Luft getrocknet. Die erzielten Färbungen sind relativ sehr haltbar, sie bluten nur in schwach alkalischem Wasser auf weiße Ware etwas aus.

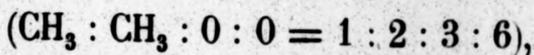
Der mit gewöhnlichem Chinon ausgeführte Versuch ergab eine Flotte, in welcher sich mit Sicherheit Hydrochinon nachweisen ließ.

Steigende Mengen von Chinon ergeben steigende Intensität der Färbung. Die Wollfärbungen sind unverhältnismäßig intensiver als die Seidenfärbungen.

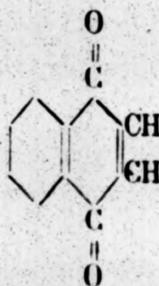
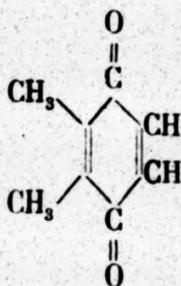
Es sind dies also Färbungen, bei welchen weder auxochrome noch salzbildende Gruppen mithelfen und welche durch Chinonanilidbildung entstehen.

Alle verwendeten Chinone oder Chinonabkömmlinge waren p-Chinone oder Derivate von diesen oder von o-Chinonen.

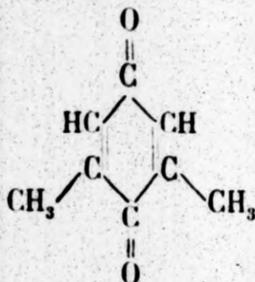
Es war nun von besonderem Interesse, die Beobachtung zu machen, daß Xylochinon ( $\text{CH}_3 : \text{CH}_3 : \text{O} : \text{O} = 1 : 4 : 2 : 5$ ) und Thymochinon ( $\text{C}_3\text{H}_7 : \text{CH}_3 : \text{O} : \text{O} = 1 : 4 : 2 : 5$ ) sowie Anthrachinon und Phenanthrenchinon nur äußerst schwache oder gar keine Färbungen auf Wolle hervorriefen. Für die zwei letzteren Chinone war die Erklärung sofort in der Tatsache zu finden, daß diese Körper im Chinonkerne keine disponiblen Wasserstoffatome besitzen, demnach mit Basen keine chinonanilidähnlichen Körper zu bilden imstande sind. Das erwähnte Xylochinon und das Thymochinon enthalten noch solchen disponiblen Wasserstoff im Kerne, doch war es nicht ausgeschlossen, daß die ebenfalls im Kerne befindlichen Alkylgruppen die Bildung von Anilidochinonen verhindern. Ich stellte mir deshalb noch andere Xylochinone her und zwar das Xylochinon



welches dem  $\alpha$ -Naphthochinon analog zusammengesetzt ist:



und das Xylochinon ( $\text{CH}_3 : \text{CH}_3 : 0 : 0 = 1 : 3 : 2 : 5$ )



Von ersterem setzte ich voraus, daß es infolge der analogen Konstitution mit dem  $\alpha$ -Naphthochinon Wolle unter den angeführten Verhältnissen anfärben würde. Diese Voraussetzung wurde auch vollkommen bestätigt, indem dieses Chinon die Wolle recht lebhaft rotbraun anfärbte.

Für das zweite Xylochinon erschien es mir zunächst zweifelhaft, ob es mit Wolle unter den bekannten Verhältnissen eine Farbe liefert. Der in gleicher Weise, wie früher angegeben, ausgeführte Färbeversuch mit diesem in schönen, gelben Nadeln vorliegenden Xylochinon ( $\text{CH}_3 : \text{CH}_3 : 0 : 0 = 1 : 3 : 2 : 5$ ) ergab aber eine ganz schwach chamoisgefärbte Wolle, also ein negatives Resultat.

Es färben demnach die Wolle in schwach essigsauerm Bade:

an:

nicht an:

Chinon

Tetrachlorchinon

Toluchinon

Xylochinon ( $\text{CH}_3 : \text{CH}_3 : 0 : 0 =$   
 $1 : 4 : 2 : 5$ )

Xylochinon ( $\text{CH}_3 : \text{CH}_3 : 0 : 0 =$   
 $1 : 2 : 3 : 6$ )

Xylochinon ( $\text{CH}_3 : \text{CH}_3 : 0 : 0 =$   
 $1 : 3 : 2 : 5$ )

Naphthochinon 1.4.

Chinonchlorimid

Thymochinon

Nitrosophenol

Phenanthrenchinon

Dinitrosoresorcin

Anthrochinon

$\alpha$ -Nitroso- $\beta$ -naphthol

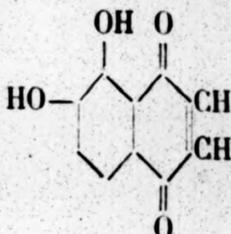
$\beta$ -Nitroso- $\alpha$ -naphthol

Alle anfärbenden Para-chinone besitzen noch die unveränderte Gruppe  $-\text{CO}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CO}-$ , während die nicht anfärbenden diese unveränderte Gruppe nicht mehr enthalten.

Da nun, wie gezeigt wurde, Phenolhydroxylgruppen die Haftfestigkeit von Kernen auf der Wollfaser, wenn überhaupt, so doch nur in höchst untergeordneter Weise bedingen, und andererseits p-Chinone mit der Wollfaser nur dann chinonanilidartige Verbindungen eingehen, wenn sie zwischen den Keton-

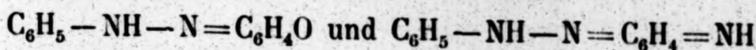
gruppen noch eine unsubstituierte Gruppe  $—CH=CH—$  besitzen, so erschien es von Interesse, einseitig oder beiderseitig durch auxochrome Gruppen substituierte p-Chinone bezüglich ihres Verhaltens zur Wollfaser zu prüfen.

Ein diesen Bedingungen entsprechender Körper ist das Naphthazarin, ein Dioxy- $\alpha$ -naphthochinon,



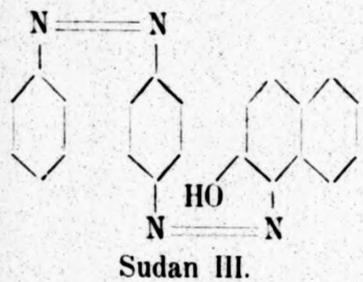
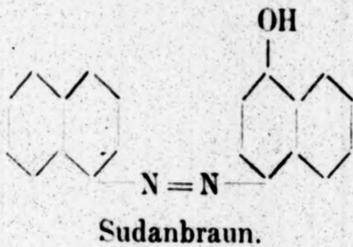
Derselbe lag mir in einem Präparat der badischen Anilin- und Sodafabrik in großer Reinheit und schön krystallisiert vor. Er wurde fein gepulvert und dann in gleicher Art, wie früher angegeben, zum Färben in schwach essigsauerm Bade verwendet. Es resultierte eine tief violettbraune Färbung von großer Beständigkeit. Während das Naphthazarin sich in verdünntem Ammoniak sofort mit blauer, später rotviolett werdender Farbe auflöst, war die mit Naphthazarin erhaltene Wollfärbung vollkommen beständig, selbst gegenüber konzentrierterer Ammoniakflüssigkeit. Hier ist also wohl auch die Bildung eines chinonanilidartigen Körpers eingetreten.

Man ist ja, wie bekannt, auch geneigt, den Azofarbstoffen eine chinonartige Struktur zuzuschreiben, z. B.



Insbesondere werden die zum Färben wertvolleren o-Oxy- und o-Aminofarbstoffe als Chinone bzw. als Derivate des o-Chinonimids und des o-Chinondiimids aufgefaßt. Auch bei diesen Farbstoffen erscheint es nicht ausgeschlossen, daß sie bei Gehalt von mindestens einer  $—CO—CH=CH—CO—$ Gruppe mit Wolle chinonanilidartige Verbindungen liefern könnten. Leider stehen einfache derartige Farbstoffe nur in sehr geringer Zahl zur Verfügung, denn die meisten Azofarbstoffe des Handels sind gleichzeitig Sulfosäuren, einzelne auch Carbonsäuren.

Das Sudanbraun ist ein entsprechender p-Oxyazofarbstoff, das Sudan III ein o-Oxyazofarbstoff:



Beide Farbstoffe färben Wolle in schwach essigsaurer Flotte trotz ihrer Schwerlöslichkeit in Wasser gleichmäßig kräftig an, ersterer braunorange, letzterer rotorange. Die Färbungen werden durch verdünntes Ammoniak weder verändert noch von der Faser abgezogen. p-Oxyazobenzol färbt Wolle schön, aber nicht wasser- oder ammoniakbeständig an (ebenso sind die Färbungen von Aurin auf Wolle unbeständig).

Es ist noch zu bemerken, daß die Nitrosonaphthole und das Dinitrosoresorcin ohne Zuhilfenahme von metallischen Beizen sehr schöne und intensive braune Färbungen auf Wolle ergeben. Diese Körper reihen sich demnach als Chinonoxime dem Nitrosophenol (Chinonmonoxim) vollständig an und geben mit Wolle chinonanilidartige Verbindungen.

Man faßt ja heute alle Farbstoffe als chinonartige Körper auf, weshalb es naheliegend wäre, die mit Farbstoffen erzielten Färbungen auf Wolle unter Beziehung auf die eben mitgeteilten Resultate dieser Arbeit in einheitlicher Weise entstanden anzusehen. Es wäre aber meiner Ansicht nach falsch oder mindestens verfrüht, dies zu tun. Wenn auch hier nachgewiesen wurde, daß für viele Farbstoffe die Bildung von chinonanilidartigen Verbindungen mit Wolle zutreffend erscheinen mag, so ist andererseits das eine Resultat dieser Arbeit entgegenzuhalten, daß das Zustandekommen solcher chinonanilidartiger Verbindungen abhängig ist von der Bedingung, daß die Wasserstoffatome in bestimmter Stellung in den Chinonen nicht substituiert sein dürfen. Außerdem ist zu bedenken, daß mit Zunahme der sauren Gruppen die Salzbildung als Ursache der Färbung immer mehr in den Vordergrund tritt, und endlich, daß auch die mit der Molekulargröße und dem Mangel von Sulfogruppen zunehmende Schwerlöslichkeit der Farbstoffe eine Rolle spielen muß.

Zum Schlusse sei bemerkt, daß ich Eieralbumin, Blutalbumin, Casein, Fibrin, Elastin, Spongin, Wolle, Seide, Sericoïn, Lanuginsäure, Wittes Pepton, Pepsin und Gelatine mit Chinonen in wässriger Flüssigkeit erwärmt habe und daß ich in gleicher Weise, wie schon früher erwähnt, auch die mir zugänglichen  $\alpha$ -Aminosäuren geprüft habe. Hierbei fiel mir auf, daß einzelne Eiweißkörper und auch einzelne Aminosäuren viel stärkere Färbungen in gleicher Zeit und unter sonst gleichen Bedingungen geben als andere. Ob diese Gradation der Färbung eine für einzelne Körper spezifische ist, muß ich berufeneren Kollegen zur Entscheidung überlassen. Jedenfalls wird Seide nicht so kräftig durch Chinone angefärbt wie Wolle.