

Entstehung und Eigenschaften der Neolanfarbstoffe

Von W. WIDMER

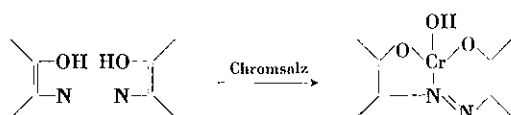
Wissenschaftliche Laboratorien des Farbendepartements der Ciba Aktiengesellschaft, Basel

Die Neolanfarbstoffe der Ciba sind komplexe Chromverbindungen von lackbildende Gruppierungen enthaltenden Monoazofarbstoffen.

Lackbildende oder beizenziehende natürliche Farbstoffe, wie etwa Alizarin (Krapp) oder Orseille, sind seit ältester Zeit bekannt. Schon in der Anfangszeit der Teerfarbenindustrie hat JOHANN PETER GRIESS – im Jahre 1878 – o,o'-Dioxyazofarbstoffe hergestellt. Lange Zeit galt dieser Farbstofftyp, der sich später als wichtigste Grundlage für die Herstellung von Neolanfarbstoffen entpuppen sollte, als färberisch uninteressant, weil damit in jeder Hinsicht unechte und unschöne Färbungen erzielt wurden. Erst um die Jahrhundertwende hat man erkannt, daß diese Art Azofarbstoffe als Beizenfarbstoffe hervorragend geeignet sind. Gleichzeitig hat auch die Färbemethode eine Erweiterung erfahren, indem das bisher übliche Metallvorbeizeverfahren (Chromvorbeize) durch das rationellere Nachchromier- bzw. Einbadchromiervverfahren ersetzt wurde.

Über die Bindungsart der Metalle in den Beizenfarbstoffen entwickelte als erster A. WERNER¹ eine klare Theorie. Nach WERNER sind beizenziehende Farbstoffe dadurch charakterisiert, daß eine salzbildende und eine zur Erzeugung einer koordinativen Bindung mit dem Metallatom befähigte Gruppe sich in solcher Stellung befinden, daß ein inneres Komplexsalz entstehen kann.

Er formulierte auch klar die Ringschlußbildung durch das lackbildende Metall und betont, daß nur dann Komplexsalzbildung eintritt, wenn dabei die Bildung eines 5- oder 6gliedrigen Ringes erfolgt. Die Komplexbildung bei dem für die Neolane wichtigen o,o'-Dioxyazofarbstofftypus kann schematisch durch das folgende Formelbild ausgedrückt werden:



Es sind in der Folge eine große Zahl beizenziehende, d. h. komplexsalzbildende Farbstofftypen gefunden worden. Als Ausgangsfarbstoffe für die Neolane haben noch die o-Oxy-o'-amino-, die o-Oxy-o'-carboxy-azofarbstoffe und die Farbstoffe mit einer Salicylsäuregruppierung Bedeutung erlangt.

Die praktische Anwendung der Beizenfarbstoffe bestand zunächst nur darin, daß sie zur Lackbildung auf der Faser (Wolle) verwendet wurden, und für die Komplexbildung mit Chrom dienten die bereits angegebenen Chromiervverfahren. Beim Chromiervorgang auf der

Wolle verliert der Beizenfarbstoff seinen Indikatorcharakter, und er wird wasch- und walkecht auf der Faser fixiert. Durch die Chromaufnahme wird die Lichtechtheit ebenfalls ganz bedeutend verbessert, so daß die Chromierfarbstoffe für die Wollechtfärberei große Bedeutung erlangt haben. Das im allgemeinen als Chromiermittel bevorzugte Bichromat ist als solches nicht befähigt, mit den Beizenfarbstoffen komplexe Verbindungen zu bilden, und es muß, damit Komplexbildung eintritt, durch Einwirkung der Wollsubstanz oder des Farbstoffs zu dreiwertigem Chromisalz reduziert werden. Beide Reduktionsvorgänge können sich nachteilig auswirken, indem entweder die Wollfaser ungünstig verändert wird oder Farbstoff der Zerstörung anheimfällt.

Für die Schaffung der Neolanfarbstoffe war die im Jahre 1914 in der Ciba gemachte Beobachtung² entscheidend, daß sich in Substanz hergestellte komplexe Chromverbindungen von beizenziehenden Azofarbstoffen vorzüglich zum Färben der tierischen Faser aus saurem Bade eignen, wenn die für den Färbeprozess bei Säurefarbstoffen übliche Schwefelsäuremenge etwas erhöht wird. Komplexe Chromverbindungen von Azofarbstoffen mit einer lackbildenden Gruppierung waren zuerst im Jahre 1912 von der Badischen Anilin- und Soda-fabrik³ mit Chromisalzen in Gegenwart säurebindender Mittel hergestellt worden. Die erhaltenen komplexen Chromverbindungen sollten aber bloß als Tinten Verwendung finden.

In der WERNERSchen Formulierung der innern Komplexsalze wird ausgedrückt, daß durch den Metalleintritt in die lackbildende Gruppierung eines Farbstoffs 5- und 6gliedrige Ringe entstehen. Über das Mengenverhältnis zwischen Metall und Farbstoff ist damit noch nichts ausgesagt. Durch die Chromeinwirkung auf die für die Neolanfarbstoffe in Frage kommenden Beizenfarbstoffe resultieren zwei voneinander prinzipiell verschiedene Chromkomplextypen. Der eine Typus enthält auf zwei Azofarbstoffmoleküle ein Atom Chrom in komplexer Bindung. Diese Komplexart, die wir 1:2-Komplex nennen wollen, entsteht fast ausnahmslos bei der üblichen Chromierung auf der Wollfaser, aber auch sehr leicht, zum mindesten in erster Stufe, bei der Chromeinwirkung in Substanz in alkalischer und neutraler Lösung und auch bei der Metallisierung mit Chromsalzen in Gegenwart säurebindender Mittel. Die zweite Komplexart enthält auf ein Azofarbstoffmolekül ein Atom Chrom komplex gebunden. Die Gewinnung dieser 1:1-Komplexe ist vor allem dann mit Schwierigkeiten verbunden, wenn

¹ Ber. dtsch. chem. Ges. 41, 1062 (1908).

² Ciba DRP 416379.

³ BASF DRP 282987.

der Ausgangsfarbstoff im sauren Medium schwer löslich ist. Über das Verhalten der beiden Komplextypen von *sulfogruppenhaltigen Farbstoffen* orientiert die folgende Gegenüberstellung:

1:2-Komplex

In saurer Lösung pH . 4 unbeständig, wird bei größerer Azidität in chromfreien Farbstoff plus 1:1-Komplex zerlegt.

Egalisiert schlecht, Nuance gewöhnlich trübe, praktisch übereinstimmend mit den auf der Faser erzeugten Komplexen.

In saurer¹ Lösung durch Chromzusatz in 1:1-Komplexe überführbar.

Keine Umsetzung mit unchromierten Beizenfarbstoffen.

Lichtehtlichkeit im allgemeinen geringer als bei 1:1-Komplexen.

Löslichkeit in Wasser besser als bei 1:1-Komplexen.

1:1-Komplex

In saurer Lösung (schwefelsaures Färbebad) beständig.

Egalisiert gut. Reine Nuance, im Farbton ziemlich stark abweichend von der 1:2-Komplexnuance.

In alkalischer (Natriumcarbonatlösung) bei erhöhter Temperatur (120–130°) in 1:2-Komplexe überführbar.

Durch Einwirkung auf unchromierte Beizenfarbstoffe entstehen in alkalischer bis schwach saurer Lösung leicht symmetrische oder asymmetrische 1:2-Komplexe².

Die freien Farbsäuren von Monosulfosäurefarbstoffen sind im allgemeinen auch in heißem Wasser sehr schwer löslich.

Aus der Gegenüberstellung geht klar hervor, daß die 1:1-Komplexe die viel *wertvolleren* Produkte sind, und nur ausnahmsweise (Schwarznuancen) haben die 1:2-Typen Bedeutung erlangt. Es war deshalb für die Entwicklung der Neolanerie von großer Bedeutung, daß schon unter den ersten von der Ciba geschaffenen Vertretern des Sortimentes *reine 1:1-Komplexe* anzutreffen waren³.

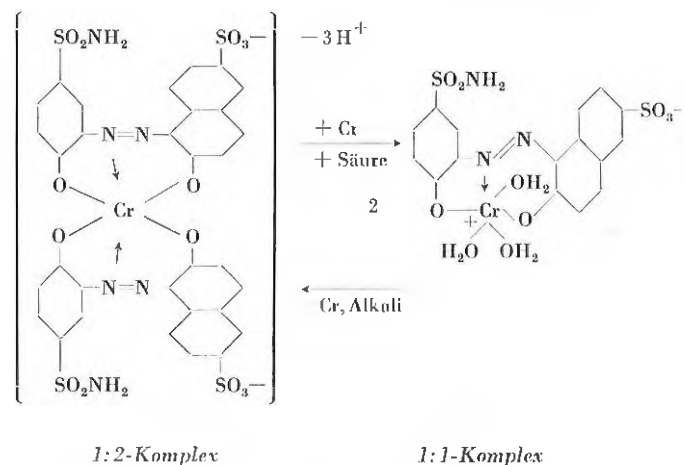
Über die Konstitution der Farbstoffchromkomplexe sind zahlreiche Publikationen erschienen⁴, und es sind eine Reihe Formelbilder vorgeschlagen worden. Bei den beiden Chromkomplextypen des Farbstoffes aus diazotiertem 1-Oxy-2-aminobenzol-4-sulfonsäureamid und 2-Oxynaphtalin-6-sulfonsäure kann man z. B. folgende Konstitutionen annehmen:

⁴ Ausgenommen komplexbildende Säuren, wie Oxalsäure usw.

⁵ Ciba DRP 508333 vom 8. September 1928.

⁶ Das später von der BASF herausgegebene Sortiment erhielt den Namen *Palatinechtfarbstoffe*.

⁷ Vgl. Zusammenstellung von E. RACE, F. M. ROWE, J. B. SPEAKMAN, J. Soc. Dyers & Colourists 62, 383 (1946); ferner H. PRITZNER, Angew. Chem. A 62, 242 (1950).

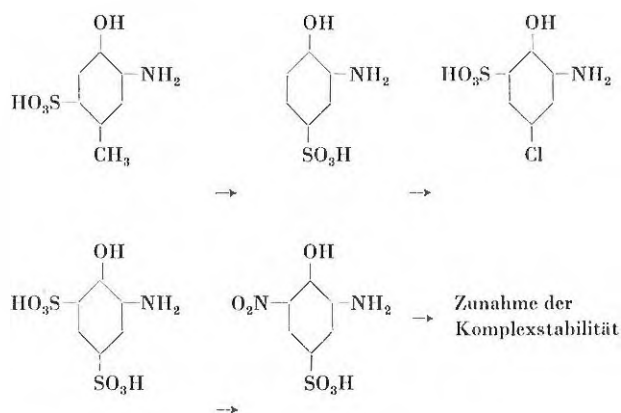


Stumpfes, schwärzliches Violett. Nuance übereinstimmend mit der nachchromierten Färbung.

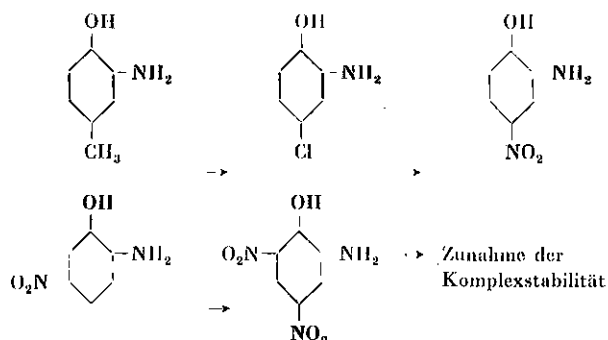
Neolanviolett 3989. Reines Violett.

Durch die Formulierung des 1:1-Komplexes als Zwitterion mit basisch einwertigem Chrom wird das chemische Verhalten dieser Komplexart recht gut angedeutet. Weniger überzeugend ist die Formel für den 1:2-Komplex. Insbesondere ist die leichte Zerlegung durch verdünnte Mineralsäure nicht erklärbar.

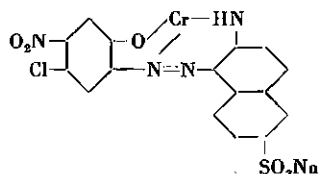
Die Komplexstabilität sowohl der 1:2- wie auch der 1:1-Typen ist je nach der lackbildenden Gruppierung ganz unterschiedlich. Recht stabil sind die Chromkomplexe der o,o'-Dioxyazofarbstoffe, weniger stabil sind z. B. diejenigen der o,o'-Oxyaminoazofarbstoffe. Bei diesem letzteren Farbstofftyp konnten interessante Studien über die Komplexstabilität durchgeführt werden. Wenn man o-Diazophenolsulfonsäuren mit β -Naphthylamin kombiniert, so zeigen die daraus hergestellten Chromkomplexe mit zunehmend negativer Substitution der Diazokomponente eine zunehmende Stabilität mit folgender Reihenfolge:



Werden sulfogruppenfreie o-Diazophenole mit 2,6-Naphthylaminsulfonsäure gekuppelt, so ergibt sich etwa folgende Reihenfolge:



Färberisch wirkt sich eine Unstabilität der Komplexe derart aus, daß beim Färben auf Wolle an Stelle der zu erwartenden Grünfärbung eine mehr oder weniger nach Grau verschobene Färbung resultiert. Der graue Farbton ist eine Mischnuance zwischen der Chromkomplexfärbung und der durch Entmetallisierung resultierenden Färbung des chromfreien Farbstoffes. Sehr gut läßt sich die Entmetallisierung beim Färben von Wolle z. B. mit dem Komplex der Konstitution



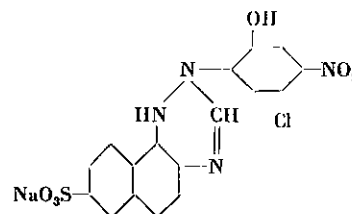
feststellen.

Die reine 1:1-Komplexfärbung ist blaugrün, der metallfreie Farbstoff liefert eine bordeauxrote Färbung und die Mischnuance ist grau.

Mit zunehmender Färbedauer wird der Farbton zunehmend grauer. Färbt man den Komplex aber in Gegenwart eines geeigneten Aldehyds, z. B. Formaldehyd, so erhält man eine rein blaugüne Färbung⁸, die bei

⁸ In der Publikation von Dr. H. ROESTI (Melliand Text. 21, 122, 1940) und im U. S. Pat. 2422 586 der American Cyanamid Comp. wird

ausgedehnter Färbedauer lediglich schwächer wird. Durch Aldehydeinwirkung entsteht eine triazinartige Verbindung der Konstitution



die sehr schwach gelb gefärbt ist, so daß aus der Abnahme der Farbstärke auf das Ausmaß der Entmetallisierung geschlossen werden kann.

Erhitzt man den Farbstoffchromkomplex für sich allein in Abwesenheit von Wolle in wäßriger Lösung bei gleicher Azidität wie im Färbegrad zum Sieden, so erfolgt keinerlei Zersetzung oder Komplexspaltung. Das bedeutet also, daß die Wolle als komplexbildendes Element die Komplexspaltung fördert. Die Tendenz, Chrom in komplexer Bindung aufzunehmen, ist so groß, daß mäßig stabilen Komplexen das Chrom entzogen wird, während bei stabileren Komplexen bloß die Neutralteile (H₂O) durch komplexbildende Gruppen der Wolle ersetzt werden. Durch diesen Vorgang kann hinreichend die erhöhte Haftfestigkeit der Farbstoffchromkomplexe erklärt werden.

Das Neolanfarbstoffsortiment umfaßt etwa 35 Typen, die das ganze Spektrum präsentieren. Trotz dieser reichhaltigen Palette ist der Ausbau noch nicht abgeschlossen, und zahlreiche Farbenfabriken sind bestrebt, ein den Neolanfarbstoffen entsprechendes Sortiment von Chromkomplexfarbstoffen herauszubringen.

die Aldehydeinwirkung falsch interpretiert. Vgl. dagegen Ciba U. S. Pat. 2516496.