

schwach gelblichen, hingegen zeigen ganz weisse Körper eine etwa 100° höhere Temperatur als gelbe und $200-300^{\circ}$ höhere als sehr stark gefärbte. Ich halte es für zweck-



mässig, wenn der Apparat eine Scale hat, die den Glüherscheinungen der Chamotte entspricht. Beobachtet man blendend weissen Kalk, so wird man den gefundenen Werthen 100° abziehen müssen, bei braunen Körpern, z. B. bei Beobachtungen in einem Martinofen wird man hingegen den gefundenen Werthen 100° zuzuzählen haben. Um dem Arbeiter ein Instrument an die Hand zu geben, welches diese Ungenauigkeiten ausschliesst, und um gleichzeitig den individuellen Factor herausbringen zu können, der in der verschiedenen Farbenempfindlichkeit der Augen liegt, muss die Scala beweglich sein. Will man das Instrument für einen bestimmten Ofen und eine bestimmte Person einstellen, so bringt man in den Ofen einen Segerkegel von dem Schmelzpunkt, der der Temperatur entspricht, die hauptsächlich in Frage kommt. Ist die Temperatur erreicht, wo der Kegel schmilzt, so stellt man die Scala mittels der Schraube g so ein, dass die fragliche Person das Ende des Spectrums gerade an dem entsprechenden Theil der Scala sieht. Alle späteren Beobachtungen werden dann bei niederen Temperaturen bis auf etwa 20° , bei höheren bis auf etwa 50° richtige Beobachtungen geben.

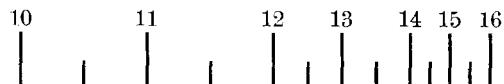
Zur Orientirung sei mitgetheilt, dass die Temperatur etwa 720° ist, wenn ein nicht sehr farbenempfindliches Auge das Ende des Spectrums an der Stelle sieht, wo die gelbe Natriumdoppellinie im Spectralapparat liegt. Die grüne Thalliumlinie entspricht etwa 805° , die blaue Strontiumlinie 990° und die blaue Kaliumlinie 1255° .

Auf Chamotte als Glühkörper bezogen, muss die Scala eine Eintheilung haben, welche in ihren Verhältnissen der Eintheilung des obenstehend gezeichneten Maassstabes entspricht.

Bei der Herstellung der Scala macht man von derselben eine Glasphotographie von der Grösse, dass die Entfernung, welche der Stellung der Natriumlinie und der blauen Kaliumlinie des fraglichen Spectralapparates entspricht, genau dem Scalenteil von 920 bis 1255° gleich gross ist.

Ein so hergestelltes Spectralpyrometer wird nicht Anspruch machen können, ganz richtige Temperaturen zu zeigen, es giebt aber bei richtiger Einstellung auf das Material des Ofens und die Empfindlichkeit des Auges für

praktische Zwecke völlig ausreichende Werthe. Die Firma Franz Schmidt & Haensch Berlin S Stallschreiberstrasse 4 hat die Herstellung derartiger Spectralpyrometer übernommen.



Herrn Dr. R. Dietz gestatte ich mir schliesslich für die viele Hülfe, die er mir bei dieser Arbeit geleistet hat, meinen verbindlichsten Dank auszusprechen.

Bericht über die Nenerungen auf dem Gebiete der Theerfarbenchemie.

Von Dr. A. Buntrock, Elberfeld.

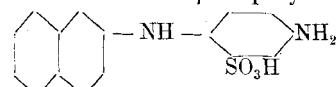
[Fortsetzung von S. 197.]

Secundäre Disazofarbstoffe.

Eine Anzahl werthvoller schwarzer Farbstoffe mit α -Naphtylamin in Mittelstellung erhält die Actiengesellschaft für Anilinfabrikation (D.R.P. 101 274) aus Sulfosäuren des p-Amidodiphenylamins bez. dessen Homologen als erste Componente und den Naphtolen und Naphtolsulfosäuren als Endcomponente, z. B.:

$\text{p - Amidodiphenylaminsulfosäure} \rightarrow \alpha\text{-Naphtylamin} \rightarrow 1\text{.}4\text{-Naphtolsulfosäure}$. Und zwar gelangen zur Verwendung: p-Amidodiphenylaminsulfosäure, p-Amidophenyl-o- und -p-tolylaminsulfosäure, p-Amidophenyl-m-xylylaminsulfosäure, p-Amidodiphenylamin-disulfosäure in Anfangs- und 1.4-Naphtolsulfosäure und 2-Naphtol-3.6-disulfosäure R in Endstellung. Wenn an erster Stelle eine Disulfosäure verwendet wurde, kann als Endcomponente auch β -Naphtol Verwendung finden.

In dem amerikanischen Patente 628 025 (vergl. auch D.R.P. 106 725) wird als Ausgangsmaterial noch p-Amidophenyl- β -naphthylaminsulfosäure (erhalten durch Reduction des Condensationsproduktes aus p-Nitrochlorbenzol-o-sulfosäure und β -Naphtylamin):



aufgeführt und der Farbstoff: p-Amidophenyl- β -naphthylaminsulfosäure \rightarrow α -Naphtylamin \rightarrow 2.6-Naphtolsulfosäure ausschliesslich beschrieben.

Der Farbstoff färbt Wolle im sauren Bade sehr walk- und lichtecht an.

Das Zusatzpatent vom 2. Febr. 1899 zum franz. Pat. 271 609 behandelt den Ersatz der p-Amidodiphenylaminsulfosäure durch die Reductionsprodukte der Nitrodiphenylaminderivate, welche bei der Einwirkung von p-

Nitrochlorbenzol-o-sulfosäure auf o-, p- oder m-Chloranilin, Acetyl-p-phenylen diamin oder m-Amido-p-kresoläther entstehen.

Auch die p-Amidodiphenylamine carbonsäuren, welche aus Chlornitrobenzoësäure ($\text{COOH} : \text{Cl} : \text{NO}_2 = 1 : 2 : 5$) und Aminen, Amido carbonsäuren und Amidosulfosäuren durch Condensation und nachfolgende Reduction entstehen, können als Ersatz der Amido diphenylaminsulfosäuren an erster Stelle in den obigen Farbstoffen dienen (Zusatz vom 27. März 1899 zum franz. Pat. 271 609).

Während in den vorstehenden Patenten der Actiengesellschaft für Anilinfabrikation nur eine Variation in den Anfangs- und Endcomponenten vorgenommen wurde, ersetzen Kalle & Co. (franz. Pat. 290 886) neuerdings auch die Mittelkomponente, das α -Naphtylamin, und zwar durch die für Mittelstellungen in secundären Disazofarbstoffen gern verwandten 1.6- und 1.7-Naphtylaminsulfosäuren; sie erhalten so aus der eben aufgeführten Amido diphenylaminsulfo- und -carbonsäure mit 1.6- oder 1.7-Naphtylaminsulfosäure in Mittelstellung und β -Naphtol bez. α -Naphtylamin in Endstellung gleichfalls schwarze Farbstoffe. Da bei dieser Art von Farbstoffen in Mittelstellung schon eine Sulfogruppe vorhanden ist, können in Ausgangsstellung auch unsulfirte Phenole und Amine, wie aufgeführt, verwendet werden.

Die S. 194 beschriebenen Nitroamidophenolsulfosäuren $\text{OH} : \text{NH}_2 : \text{NO}_2 : \text{SO}_3\text{H} = 1 : 2 : 6 : 4$, $1 : 4 : 6 : 2$ und $1 : 2 : 4 : 6$ werden von der Badischen Anilin- und Soda fabrik (franz. Pat. 280 031) auch für die Darstellung secundärer Disazofarbstoffe empfohlen. Die aus ihnen, mit α -Naphtylamin, 1.6- oder 1.7-Naphtylaminsulfosäure in Mittelstellung und Naphtolen und Aminen in Endstellung erhaltenen blauschwarzen bis grünschwarzen Farbstoffe zeichnen sich durch Lichtecheinheit, und nach erfolgter Fixirung mit Chromsalzen auch durch besondere Walkechtheit aus. In Endstellung werden folgende Componenten verwendet: α - und β -Naphtol, α - und β -Naphtylamin, deren Alkyl- und Alphylderivate, 1.4- und 1.5-Naphtylaminsulfosäure, 1.3.6-Naphtoldisulfosäure, 2.6- und 2.7-Naphtol-sulfosäure, 2.3.6-Naphtoldisulfosäure, Di-oxynaphthaline, Amidonaphtole und deren Sulfosäuren.

Ferner lassen sich in gleicher Weise wie die Nitroamidophenolsulfosäuren auch die Nitroamidophenole selbst als Diazoverbindungen mit den im vorstehenden Patent aufgeführten Componenten zu secundären schwarzen Disazofarbstoffen vereinigen, welche grösstentheils mit Chromaten zu walkechten Tönen auf der Faser entwickelt werden können.

Am geeignetesten als Ausgangsmaterialien haben sich o-Amido-p-nitrophenol und p-Amido-o-nitrophenol erwiesen (franz. Pat. 282 958).

Nach einem weiteren Patente der Badischen Anilin- und Soda fabrik (franz. Pat. 283 400) können die Nitroamidophenole und Nitroamidophenolsulfosäuren auch durch die Chloramidophenole und deren Sulfosäuren ersetzt werden. Und zwar haben sich nur die Halogenderivate der o-Amidophenole und o-Amidophenolsulfosäuren als werthvoll für die Darstellung secundärer Disazofarbstoffe erwiesen. Die p-Amidophenolderivate eignen sich, da sie nur geringe Kuppelungsfähigkeit zeigen, und vor Allem auch beim Nachchromiren weniger gute Resultate liefern als die o-Derivate, für diese Zwecke nicht. Von o-Amidophenolderivaten sind anwendbar: p-Chlor-o-amidophenol, o-p-Dichlor-o-amidophenol und o-Chlor-o-amidophenol-p-sulfosäure. Die direchten, blauviolettschwarzen Färbungen gehen bei der Nachbehandlung mit Chromaten mehr nach Blau bez. Grün über und werden walkecht.

Unter den aus diazotirten Chloramidophenolen erhaltenen Amidoazofarbstoffen eignen sich diejenigen am besten für die Weiterdiazotirung, welche 1.6- oder 1.7-Naphtylaminsulfosäure enthalten; die aus α -Naphtylamin entstehenden Amidoazofarbstoffe sind zu schwer löslich in Wasser. Ferner gibt die Badische Anilin- und Soda fabrik (franz. Pat. 287 202) an, dass auch die schon seit Langem bekannten secundären Disazofarbstoffe aus o-Amidophenol-p-sulfosäure, welche ihrer wenig schönen violetten bis fuchsig schwarzen Nüance wegen einer Verwendung nicht gefunden haben, auf der Wollfaser ebenfalls durch Nachbehandlung mit Chromaten in alkali-, säure- und walkechte Produkte übergeführt werden können.

Basische secundäre Disazofarbstoffe stellen die Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning (D.R.P. 105 202) mittels o- und p-Amido-benzylpyridinchlorid dar, indem sie dieses diazotiren, mit p-Xyridin, Amidokresoläther, m-Toluidin oder α -Naphtylamin kuppeln, die entstandenen Amidoazoverbindungen weiter diazotiren und mit m-Phenylen diamin, m-Toluylendiamin, Resorcin, β -Naphtol, Pyrazolon, Amidonaphtol, Dimethylamidophenol oder Chrysoidin verbinden. Die erhaltenen Farbstoffe können ausser als Tanninfarben auch zum Färben gemischter Gewebe, wobei die thierischen und pflanzlichen Fasern bei Innehaltung gewisser Bedingungen meist gleichmässig gedeckt werden, verwendet werden.

Die gleiche Firma (D.R.P. 105 319) verwendet ferner als Ausgangsmaterial für die Darstellung basischer secundärer Disazofarbstoffe auch Amidophenyltrimethylammonium;

in Mittelstellung werden hier die gleichen Componenten benutzt, wie in dem vorstehenden D.R.P. 105 202, als Endcomponenten indessen Acetessiganilid, Acetessigtoluidid und Acetessigxylidid.

In Mittelstellung kann des Weiteren nach dem D.R.P. 109 491 der Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning für Farbstoffe aus Amidophenyltrimethylammonium auch Amidohydrochinondimethyläther verwendet werden. Die aus diesen Monoazofarbstoffen durch Kuppelung mit geeigneten Aminen und Phenolen erhaltenen Disazofarbstoffe sind blauer als die entsprechenden mit Amidokresoläther in Mittelstellung.

Die Badische Anilin und Soda-fabrik (D.R.P. 104 498) stellt schwarze secundäre Disazofarbstoffe aus Amidoresorcindisulfosäure her; diese Verbindung wird diazotirt, mit α -Naphtylamin gekuppelt, der entstandene Farbstoff weiter diazotirt und mit Naphtolen und Naphtolsulfosäuren vereinigt.

L. Cassella & Co. (D.R.P. 110 904) verwenden das Seite 196 beschriebene 2 . 3 . 8-Trioxynaphtalin auch für die Darstellung secundärer Disazofarbstoffe; durch die Häufung der Azogruppen wird die Tiefe der Farbstoffe gesteigert und man kann bis zuschwarzen Nüancen gelangen.

Polyazofarbstoffe für Wolle.

Nach Angabe von Kalle & Co. (franz. Pat. 282 619) ist es bisher nicht gelungen, 1 . 8-Amidonaphtol-4 . 6-disulfosäure mit den Diazoverbindungen der Amidosalicylsäure in saurer Lösung zu o-Amidoazoverbindungen zu vereinigen. Auch an zweiter Stelle lassen sich die Diazosalicylsäuren hiernach nicht mit irgend welchen Monoazofarbstoffen combiniren, die aus diazotirten Aminen und 1 . 8-Amidonaphtol-4 . 6-disulfosäure in saurer Lösung entstanden sind. Soll der Rest der Salicylsäure in primäre Disazofarbstoffe aus 1 . 8-Amidonaphtol-4 . 6-disulfosäure eingefügt werden, so muss bei der Kuppelung von Amidosalicylsäure mit 1 . 8-Amidonaphtol-4 . 6-disulfosäure eine weiter diazotirbare Naphtylaminsulfosäure, wie 1 . 6- oder 1 . 7-Naphtylaminsulfosäure oder auch α -Naphtylamin, eingeschoben werden, mithin der Amidoazofarbstoff (z. B.) Amidosalicylsäure \rightarrow α -Naphtylamin \rightarrow auf 1 . 8-Amidonaphtol-4 . 6-disulfosäure zur Einwirkung gebracht werden. Kalle & Co. haben also damit die Bildung des primären mit der Bildung eines normalen secundären Disazofarbstoffes vereinigt. Sie beschreiben folgende Polyazofarbstoffe:

Amidosalicylsäure \rightarrow 1 . 7 - Naphtylamin-sulfosäure \rightarrow (alkalisch) 1 . 8-Amidonaphtol-4 . 6-disulfosäure (sauer) \leftarrow α -Naphtylamin.

Amidosalicylsäure \rightarrow α -Naphtylamin \rightarrow (alkalisch) 1 . 8-Amidonaphtol-4 . 6-disulfosäure (sauer) \leftarrow Anilin. An Stelle der 1 . 8 - Amidonaphtol-4 . 6 - disulfosäure kann auch die Amidonaphtholsulfosäure S verwendet werden. Die erhaltenen Farbstoffe färben Wolle mehr oder weniger schwarzgrün; sie lassen sich auf der Faser mit Chromaten fixiren.

Übrigens gelingt es mir, ohne jede Schwierigkeit 95 Proc. diazotirter Amidosalicylsäure mit 1 . 8-Amidonaphtol-4 . 6-disulfosäure, sowohl in saurer als auch in alkalischer Lösung zu kuppeln.

p-Amidosalicylsäure wird in bekannter Weise in salzsaurer, möglichst concentrirter Lösung diazotirt; dann giebt man zu der mit Eis gekühlten Diazotirung unter gutem Umrühren so lange tropfenweise Natronlauge, bis die überschüssige Salzsäure fast vollständig neutralisiert worden ist. Die 1 . 8-Amidonaphtol-4 . 6-disulfosäure wird gleichfalls in möglichst wenig Wasser gelöst und diese Lösung, falls das saure Natriumsalz der Disulfosäure angewandt wurde, ebenfalls so lange mit Natronlauge versetzt, bis auch hier nur eine ganz schwach saure Reaction wahrnehmbar bleibt. In diese mit Eis gekühlte Lösung giesst man dann den Krabbreib von diazotirter Amidosalicylsäure und lässt unter häufigem Umrühren und allmählichem Zusatz von Soda, — derart, dass die Kupplung stets nur schwach sauer reagirt —, stehen. Die Kuppelung ist erst nach mehreren Tagen beendet; sie darf jedenfalls nicht früher unterbrochen werden, als noch Diazoverbindung nachzuweisen ist.

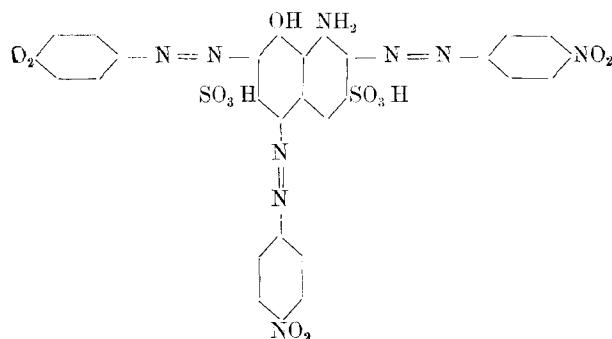
Bedingung für alle in der Kälte langsam verlaufenden Kuppelungen ist stets, dass die Diazoverbindung sehr beständig ist, und dies trifft gerade für diazotirte Amidosalicylsäure in ganz besonderem Maasse zu. Diese Diazoverbindung kann Monate lang stehen, ohne dass sie sich merklich ändert, während beispielsweise diazotirtes Anilin und Naphtylamin schon nach wenigen Tagen vollständig zersetzt sind.

Eine einwandsfreie Methode zum Nachweis, wie weit die Kuppelung nach einer bestimmten Zeit vorgeschritten ist, bez. wie viel nach Beendigung der Kuppelung — d. h. wenn Diazoverbindung nicht mehr nachgewiesen werden kann — überhaupt an 1 . 8-Amidonaphtol-4 . 6-disulfosäure gekuppelt hat, ist folgende:

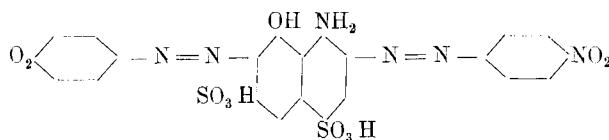
Von allen Diazoverbindungen dürfte am leichtesten und glattesten diazotirtes p-Nitranilin mit 1 . 8-Amidonaphtol-4 . 6-disulfosäure kuppeln. Eine Lösung von diazotirtem p-Nitranilin von bekanntem Gehalte gestattet

also, die Kupplung der 1. 8-Amidonaphthol-4. 6-disulfosäure quantitativ zu verfolgen. Man verbraucht auf 1 Molekül 1. 8-Amidonaphthol-4. 6-disulfosäure in saurer Lösung genau 1 Molekül p-Nitranilin. Der geringste Überschuss an letzterem lässt sich in bekannter Weise nachweisen und verschwindet in salzsaurer Lösung nicht mehr. Erst wenn man die Kupplung mit Soda alkalisch macht, kann man auch ein zweites Molekül p-Nitranilin mit 1. 8-Amidonaphthol-4. 6-disulfosäure kuppln; auch die Kupplung dieses zweiten Moleküls p-Nitranilin verläuft glatt.

Im Gegensatz zur 1. 8-Amidonaphthol-3. 6-disulfosäure, welche sich auch mit 3 Mol. p-Nitranilin kuppln lässt



kupplt die 1. 8-Amidonaphthol-4. 6-disulfosäure nur mit 2 Molekülen p-Nitranilin, eine Erscheinung, die durch die Stellung der beiden Sulfogruppen in dieser Amidonaphthol-disulfosäure leicht erklärt wird:



Für die Bestimmung der Kupplungsfähigkeit der 1. 8-Amidonaphthol-4. 6-disulfosäure in saurer oder in alkalischer Lösung wird man daher nach beendigter Kupplung entweder in saurer Lösung die überschüssige, an der NH₂-Seite noch freie 1. 8-Amidonaphthol-4. 6-disulfosäure bestimmen, oder man ermittelt in sodaalkalischer Lösung die überschüssige 1. 8-Amidonaphthol-4. 6-disulfosäure, welche noch an der OH-Seite frei ist.

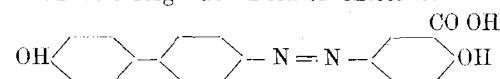
Diazotirtes α -Naphtylamin kupplt mit 1. 8-Amidonaphthol-4. 6-disulfosäure in salzsaurer Lösung nur zu ca. 75 Proc. Aber nicht nur α -Naphtylamin kupplt weniger glatt als Amidosalicylsäure, auch der Monoazofarbstoff: Amidosalicylsäure \rightarrow α -Naphtylamin \rightarrow lässt sich mit 1. 8-Amidonaphthol-4. 6-disulfosäure erheblich schlechter vereinigen, als Amidosalicylsäure allein.

Es ist zweckmäßig, zwischen Kupplungsfähigkeit und dem Werthe der Farbstoffe, welche

mit oder ohne Einschiebung von Naphtylaminen erhalten werden, zu unterscheiden. Auch beim Naphtylaminschwarz, Naphtolschwarz, Brillantschwarz und Diamantschwarz ist Naphtylamin eingeschoben worden. Man weiss sehr wohl, warum man dies gethan hat, mit der Kupplungsfähigkeit der Amidosalicylsäure hat dies nur wenig zu thun. Die Farbstoffe des französischen Patentes 282 619 sind sowohl primäre als auch secundäre Disazofarbstoffe, und es wäre verfehlt, bei Beurtheilung des Werthes dieser Combinationen ihre Zugehörigkeit zu den primären Disazofarbstoffen besonders zu betonen.

Tetrazofarbstoffe.

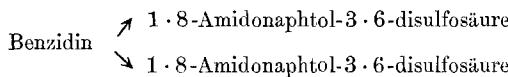
Für die Darstellung der Tetrazofarbstoffe kommen auf 1 Mol. tetrazotirten p-Diamins bekanntlich stets 2 Mol. einer Amido- oder Phenolkomponente zur Einwirkung. Verwendet man von der Componente nur 1 Mol., dann entsteht lediglich das Zwischenproduct, welches noch eine kupplungsfähige Diazo-gruppe enthält und je nach der Wahl der Componente mehr oder weniger schwer löslich in Wasser ist. Diese Diazogruppe des sog. Zwischenproductes kann nun durch Erhitzen mit Säuren, durch „Umkochen“ — das Verfahren ist zuerst in dem D.R.P. 60 373 der Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. für das Zwischenproduct aus 1 Mol. Benzidin und 1 Mol. Salicylsäure beschrieben worden — in die Hydroxylgruppe verwandelt werden, wobei dann — bleiben wir bei dem Farbstoff des D.R.P. 60 373 — eine Combination von folgender Formel entsteht:



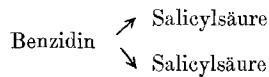
Dieses Verfahren auch auf die aus 1 Mol. eines tetrazotirten p-Diamins und 1 Mol. einer Amidonaphtholsulfosäure entstehenden Zwischenprodukte auszudehnen, um so das zweite Molekül an werthvollen Amidonaphtholsulfosäuren zu ersparen, ist wohl schon häufig der Gegenstand von Versuchen gewesen.

Kuppelt man 1 Mol. Benzidin mit 1 Mol. 1. 8-Amidonaphthol-3. 6-disulfosäure und kocht das entstandene Zwischenproduct um, so gelangt man zwar zu einem Farbstoff, der Baumwolle fast in den gleichen Tönen färbt, wie der Farbstoff aus 1 Mol. Benzidin und 2 Mol. 1. 8-Amidonaphthol-3. 6-disulfosäure, er zeigt jedoch den Nachtheil, weniger farbkräftig zu sein, und eine weniger klare Nuance zu färben. Dadurch, zumal durch die geringere Ausbeute an für die Baumwollfärberei brauchbaren Farbmaterien, wird die Ersparnis an Amidonaphtholdisulfosäure mehr denn wieder aufgehoben. Beim Um-

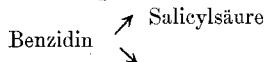
kochen des Zwischenproductes tritt wahrscheinlich ausser der Bildung der Amidoxydiphenylazo-1.8-amidonaphthol-3.6-disulfosäure auch noch eine Umlagerung des Zwischenproductes zu dem normalen Tetrazofarbstoff:



unter gleichzeitigem Freiwerden von Tetrazodiphenyl ein. Und zwar entsteht dieser Tetrazofarbstoff nicht nur beim Erhitzen in alkalischer, sondern auch in saurer Lösung, leichter allerdings in alkalischer Lösung, wie ja auch die Bildung der Combination



aus dem Zwischenproducte:



in alkalischer Lösung, trotz der geringeren Löslichkeit dieses Zwischenproductes gegenüber dem entsprechenden Zwischenproduct aus 1.8-Amidonaphthol-3.6-disulfosäure, leichter vor sich geht, als in saurer Lösung.

Neuerdings hat V. Steiner (franz. Pat. 285 456) das Umkochen des Zwischenproductes aus 1 Mol. tetrazotirtem Benzidin, Tolidin, Äthoxybenzidin oder Dianisidin und 1 Mol. einer Amidonaphtholmono- oder -disulfosäure zum Gegenstand eines Patentes gemacht. Ich verweise hierzu auf meine obigen Ausführungen.

Die Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning (D.R.P. 102 898) variieren das Verfahren in folgender Weise: Sie lassen auf das aus 1 Mol. Tetrazodiphenyl und 1 Mol. 1.8-Amidonaphthol-3.6-disulfosäure in saurer oder alkalischer Lösung entstehende Zwischenproduct Ätzalkali einwirken und gelange so zu einem substantiven Azofarbstoffe, dessen molecularer Aufbau sich nicht genau angeben lässt.

Es ist nicht ausgeschlossen, dass bei der Einwirkung von Ätzalkali auf das eine freie Diazogruppe enthaltende Zwischenproduct die Diazogruppe in die Isodiazogruppe umgelagert wird. Vielleicht beabsichtigten die genannten Farbwerke „beständige“ Zwischenproducte herzustellen; — tatsächlich ist man im Stande, die auf diese Weise gewonnenen Producte in Substanz oder auf der Faser nach voraufgegangener Behandlung mit Säuren mittels Naphtolsulfosäuren etc. in Farbstoffe umzuwandeln, welche sich von den Ausgangsmaterialien in ihrer Nüance wesentlich unterscheiden.

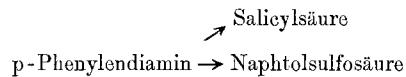
Nitro-m-phenylenediamin und Nitro-m-toluylenediamin haben sich bekanntlich als

werthvolle Gelbcomponenten für die Darstellung substantiver Farbstoffe erwiesen. Zwar bilden diese Nitro-m-diamine in Folge ihrer Schwerlöslichkeit in Wasser einige Schwierigkeiten bei der Ausführung der Kuppelung, indessen ist es meist doch gelungen, in technisch befriedigender Weise sich mit diesen Schwierigkeiten abzufinden.

Die Badische Anilin- und Soda-fabrik (D.R.P. 105 349) stellt aus 1 Mol. Benzidin oder Tolidin, 1 Mol. m-Phenylenediamindisulfosäure und 1 Mol. Nitro-m-phenylenediamin, bez. Nitro-m-toluylenediamin einen substantiven orangefärbenden Baumwollfarbstoff her, der sich durch eine hübsche klare Nüance auszeichnet und dessen Wasch- und Lichtechnik gleichfalls befriedigend sind. Der Tolidinfarbstoff färbt etwas röthere Töne als der Benzidinfarbstoff.

In weiteren Patenten ersetzt dann die Badische Anilin- und Soda-fabrik (D.R.P. 107 731 und 111 453) das in dem vorstehenden Verfahren aufgeführte Zwischenproduct aus Benzidin etc. und m-Phenylenediamindisulfosäure durch das Zwischenproduct aus 1 Mol. Benzidin und 1 Mol. 2-Naphtylamin-3.6-disulfosäure bez. 2-Naphtol-6.8-disulfosäure, und kuppelt dieses gleichfalls mit Nitro-m-phenylenediamin bez. Nitro-m-toluylenediamin. Die Farbstoffe aus Naphtylamin-disulfosäure erzeugen auf Baumwolle röthere Orangenüancen als die Farbstoffe aus m-Phenylenediamindisulfosäure, während jene aus Naphtoldisulfosäure G Baumwolle bordeauxroth färben.

Farbstoffe von der Formel:



stellen L. Durand, Huguemin & Co. (franz. Pat. 284 775) her, indem sie p-Amidoanilin-azosalicylsäure (erhalten durch Reduction des Monoazofarbstoffes aus p-Nitranilin und Salicylsäure, oder durch Verseifen des Azofarbstoffes aus Acetyl-p-phenylenediamin und Salicylsäure) diazotiren und mit einer α - oder β -Naphtolsulfosäure, Dioxynaphtalinsulfosäure oder Amidonaphtholsulfosäure kuppeln. An Stelle der Salicylsäure kann ferner auch α - oder β -Oxynaphthoësäure und Kresotinsäure verwendet werden. Die Farbstoffe eignen sich weniger zum Färben der Baumwolle als hauptsächlich der chromirten Wolle.

Auch die Dianidodiphenylaminsulfo- und -carbonsäuren haben wieder als Ausgangsmaterialien für die Darstellung substantiver Farbstoffe Verwendung gefunden.

So erhalten die Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning (franz. Pat. 283 216) aus 1.4.5-Nitrochlorbenzolsulfosäure und p-

Phenylendiaminsulfosäure eine Nitroamido-diphenylamindisulfosäure, welche bei der Reduction in eine Diamidodiphenylamindisulfosäure übergeführt wird. Diese Diamidosäure lässt sich tetrazotiren und liefert mit 2 Mol. m-Phenylendiamin einen Farbstoff, welcher Baumwolle in rothen, bei der Kuppelung mit diazotirtem p-Nitranilin auf der Faser nach Dunkelbraun umschlagenden Tönen anfärbt. Die Säure lässt sich auch mit 2 Mol. Amidonaphtolsulfosäure G zu einem Tetrazofarbstoff vereinigen, der weiter diazotirt und mit 2 Mol. m-Phenylendiamin gekuppelt, Baumwolle tief-schwarz färbt.

Die in analoger Weise aus Nitrochlorbenzoësäure und p-Phenylendiaminsulfosäure erhaltene p-Diamidodiphenylamin-carbonsäure soll nach dem franz. Pat. 287 460 der Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning gleichfalls zur Darstellung substantiver Farbstoffe verwendet werden.

Ferner benutzen auch Kalle & Co. (franz. Pat. 283 180) die Diamidodiphenylamin-carbonsäure des franz. Pat. 283 181 (s. S. 193) für die Gewinnung substantiver Tetrazo- und Polyazofarbstoffe.

[Schluss folgt.]

Ueber saccharinhaltige sog. „Süsser Weizenmalzextracte“.

(Mittheilung aus dem chemischen Untersuchungsamt
der Stadt Dresden.)

Von Dr. Adolf Beythien.

In dem vor kurzer Zeit von mir erstatteten „Bericht über die Thätigkeit des chemischen Untersuchungsamtes der Stadt Dresden im Jahre 1899“ finden sich einige Mittheilungen über saccharinhaltige sog. „Süsser Weizenmalzextracte“, welche als Beiträge zur Wirksamkeit des Gesetzes betr. den Verkehr mit künstlichen Süssstoffen vom 6. Juli 1898 das Interesse einer Anzahl von Fachgenossen und von Vertretern des Brauereigewerbes erregt haben. Bei dem knappen, für einen Geschäftsbericht zur Verfügung stehenden Raume war es unerlässlich, die Angelegenheit möglichst kurz zu schildern und das mir weniger wichtig erscheinende auszuschalten, die springenden Punkte hingegen in den Vordergrund zu stellen. Eine solche Darstellung musste daher nothgedrungen mehr oder weniger sub-
jectiv ausfallen und je nach dem Standpunkte des Lesers Zustimmung oder Widerspruch erregen. Der letztere erfolgte von Herrn Dr. Filsinger, welcher als gerichtlicher Sachverständiger einen dem meinigen entgegengesetzten Standpunkt vertreten hatte,

und mich aufforderte, einige nach seiner Ansicht nicht correct bez. unvollständig angeführte Thatsachen richtig zu stellen oder zu ergänzen. Ich komme dieser Anregung um so bereitwilliger nach, als es sich um rein sachliche, nicht im mindesten persönliche Streitfragen handelt, und erkläre gern, dass mir nichts ferner liegt, als Herrn Dr. Filsinger, wie er annimmt, allein die Schuld dafür zuzuschreiben, dass diese fragwürdigen Getränke in Dresden trotz des Saccharingesetzes legitim geworden sind. Der Sachverhalt ist folgender:

Im Verlaufe der während d. J. 1899 im chemischen Untersuchungsamt vorgenommenen Untersuchung von Bierproben, welche zu dem Zwecke erfolgte, Unterlagen zur Beurtheilung sämmtlicher in Dresden zum Ausschank kommender Biersorten zu schaffen, gelangten auch mehrere Proben zur Einlieferung, welche in kleineren Geschäften zum Preise von 7—10 Pf. pro $\frac{1}{2}$ l-Flasche feilgeboten worden waren und von den revisierenden Beamten, in der Meinung, Weizenmalzbier vor sich zu haben, entnommen wurden.

Die Proben befanden sich in mit Patentverschluss versehenen Bierflaschen, welche auf der Etikette neben einer Schutzmarke „Löwe mit Weintraube“ folgende Inschrift trugen:

„Dem Nahrungsmittelgesetz vom 14. Mai 79 und dem Saccharingesetz vom 6. Juli 98 entsprechend“

„süsser Weizen-Malz-Extract“

bereitet aus: 0,020 Zucker, 0,005 Extract und künstlicher Süssstoff, 0,725 Wasser und 0,250 Culmbacher.

Bestes „Erfrischungsgetränk“ mit geringstem Alkoholgehalt für Gesunde und Kranke, für Frauen und Kinder vor Allem bei Magen-, Lungen-, Nervenleiden, Blutarmuth pp. und ist unerreicht an Wohlgeschmack. Gesetzlich geschützt. Nur ächt mit Schutzmarke Löwe mit Weintraube. Vor Nachahmung und Nachdruck wird auf Grund der Gesetze gewarnt.“

Die Producte erwiesen sich durch die beim Öffnen der Flaschen auftretende stürmische Gasentwicklung als in lebhafter Nachgärtung befindlich; sie besaßen dunkle Farbe und den Geschmack versüssten einfachen Bieres und ergaben bei der Analyse umstehende Zusammensetzung.

Auf Grund dieser Befunde wurden die Producte als mit Saccharin versüßte einfache Biere angesehen, und ihre Herstellung und Feilbietung auf Grund des Gesetzes vom 6. Juli 1898 als strafbar bezeichnet. Dass die Bezeichnung derselben „Süsser Weizenmalzextract“ das Wort „Bier“ nicht enthielt,