

Zeitschrift für angewandte Chemie.

1904. Heft 48.

Alleinige Annahme von Inseraten bei der Annoncenexpedition von August Scherl G. m. b. H.,
Berlin SW. 12, Zimmerstr. 37—41

sowie in deren Filialen: **Breslau**, Schweidnitzerstr. Ecke Karlstr. 1. **Dresden**, Seestr. 1. **Elberfeld**, Herzogstraße 38. **Frankfurt a. M.**, Zeil 63. **Hamburg**, Neuer Wall 60. **Hannover**, Georgstr. 39. **Kassel**, Obere Königstr. 27. **Köln a. Rh.**, Hohestr. 145. **Leipzig**, Königstr. 83 (bei Ernst Keils Nach G. m. b. H.). **Magdeburg**, Breiteweg 184, I. **München**, Kanzlingerstr. 25 (Domfreiheit). **Nürnberg**, Kaiserstraße Ecke Fleischbrücke. **Stuttgart**, Königstr. 11, I. **Wien I**, Graben 28.

Der Insertionspreis beträgt pro mm Höhe bei 45 mm Breite (3 gespalten) 15 Pfennige, auf den beiden äußeren Umschlagseiten 20 Pfennige. Bei Wiederholungen tritt entsprechender Rabatt ein. Beilagen werden pro 1000 Stück mit 8.— M. für 5 Gramm Gewicht berechnet; für schwere Beilagen tritt besondere Vereinbarung ein.

INHALT:

Ludwig Paul: Über eine natürliche Systematik der Azofarbstoffe 1809.
M. Siegfeld: Galalith 1816.

Julius Töth: Apparat zur Bestimmung der Unterschiede, die sich beim Verbrennen — Verrauchen — der Tahake ergeben 1818.

Referate:

Metallurgie und Hüttenfach 1822; — Anorganisch-chemische Präparate und Großindustrie 1830; — Bleicherei. Färberei, Zeugdruck 1832.

Wirtschaftlich-gewerblicher Teil:

Tagesgeschichtliche und Handels-Rundschau: Berlin; — Wien 1834; — Paris; — Handels-Notizen 1835; — Dividenden; — Personal-Notizen; — Neue Bücher; — Bücherbesprechungen; — Patentlisten 1837.

Verein deutscher Chemiker:

Württembergischer Bezirksverein; J. Schmidt: Über Studien in der Phenanthrenreihe 1839; — Bezirksverein Oberrhein: Dr. Wilhelm Rohn † 1840.

Über eine natürliche Systematik der Azofarbstoffe.

Von LUDWIG PAUL.

Die rapide Entwicklung der Teerfarben-industrie hat wohl unstreitig ihren Anfang mit der technischen Verwendung der Azofarben genommen. Während aber die Ende der 70er Jahre dargestellten Azofarbstoffe zu den allereinfachsten Monoazofarbstoffen gehörten, sind inzwischen solche mit komplizierterer Zusammensetzung bekannt geworden, die dann als:

Disazofarbstoffe, Trisazofarbstoffe, Polyazofarbstoffe bezeichnet wurden.

Nach dem heutigen Standpunkte unserer Kenntnis derjenigen Substanzen, die zur Bildung der Azofarbstoffe notwendig sind, also einerseits der diazotierbaren Amine, andererseits kopulationsfähiger Amine, Phenoole, Amidophenoole, sowie deren Sulfo- und Carbonsäuren ist die Anzahl der möglichen Azofarbstoffe eine ungeheuer große.

Nach Bülow¹⁾, dem die folgenden Darstellungen z. T. entnommen sind, gibt es

23000 einfache Azofarbstoffe,

24000 sek. Disazofarbstoffe,

12000 ungemischte und

3000000 gemischte, aus Tetrazoverbindungen entstehende Disazofarbstoffe.

¹⁾ Bülow, Chem. Technologie d. Azofarbstoffe. I. Teil.: Natürliche Systematik d. Azofarbstoffe. Wigand 1897.

Zusammen also: 3159000 Azofarbstoffe der einfachsten Art. Rechnet man die komplizierten, mit drei und mehr N = N-Gruppen hinzu, so reichen 100000000 nicht aus, um die Zahl der Verbindungen anzudeuten, die zur Zeit möglich sind. Selbstverständlich vermehrt jede neu aufgefundene diazotierbare Base, jede neu hinzutretende Komponente diese Zahl um ein bedeutendes.

Wenn man nun bedenkt, daß bezüglich der Bezeichnungen der Azofarbstoffe eine ungeheure Verwirrung herrscht, und daß es dem auf diesem Gebiete tätigen Chemiker ungeheuer schwer fällt, sich zu orientieren, um festzustellen, ob diese oder jene Kombination schon ausgeführt, weil man nicht weiß, an welcher Stelle man zu suchen hat, so kann die Aufstellung einer natürlichen Systematik der Azofarbstoffe seitens Bülow nur mit Freuden begrüßt werden.

Im nachstehenden möchte ich mir erlauben, kurz den Weg zu kennzeichnen, den Bülow bei Aufstellung seines Systems eingeschlagen hat, wenngleich ich es mir versagen muß, dasselbe bis ins einzelne zu verfolgen.

Hierfür sei auf das Werk selbst verwiesen.

Die grundlegende Reaktion für die Entstehung aller Azofarbstoffe stammt von Peter Grieß, welcher ein Amin in saurer Lösung oder Suspension mit Nitrit behandelte, und die entstandene Diazoverbindung behufs

Überführung in Azofarbstoffe mit geeigneten Substanzen kombinierte.

Bei der Einwirkung von Nitrit kann man zunächst beobachten, daß eine Reihe von Aminen nur 1 Mol. Nitrit zur Diazotierung gebrauchen, weil in ihnen nur eine Amidogruppe vorhanden ist. Dadurch entstehen die eigentlichen Diazoverbindungen



welche sich, entsprechend der Anzahl ihrer Azogruppen nur mit einem Molekül eines Phenols oder Amins zu vereinigen vermögen. Bezeichnet man letztere (also die Komponenten) mit R + H, so würde der entstandene Azofarbstoff die Zusammensetzung



haben. Da es nun Amine gibt, bei denen sich das Gesagte zweimal anwenden läßt, weil sie zwei Amidogruppen enthalten und schließlich solche mit drei Amidogruppen, so lassen sich hiernach sämtliche Azofarben in drei Hauptklassen zerlegen.

In die I. Hauptklasse gehören die Azofarbstoffe, welche aus einer Diazoverbindung und einem Mol. einer Komponente gebildet sind, in die II. Hauptklasse diejenigen aus einer Tetrazaverbindung und zwei Mol. einer Komponente und schließlich in die III. Hauptklasse diejenigen, die aus einer Hexazaverbindung und drei Mol. der Komponente entstanden zu denken sind.

Die Azofarbstoffe der einzelnen Klassen würden sich dann durch folgende allgemeine Formeln ausdrücken lassen.

I. Hauptklasse $[A - \text{N} = \text{N}]R$
Monoazofarbstoffe,

II. Hauptklasse $\left[D \begin{array}{c} \diagdown \\ \text{N} = \text{N} \end{array} \right] R$
Disazofarbstoffe,

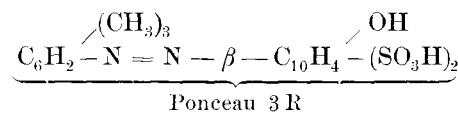
III. Hauptklasse $\left[T \begin{array}{c} \diagdown \\ \text{N} = \text{N} \end{array} \right] R$
 $\left[\begin{array}{c} \diagdown \\ \text{N} = \text{N} \end{array} \right] R$
Trisazofarbstoffe.

Betrachten wir zunächst die I. Hauptklasse, die Monoazofarbstoffe.

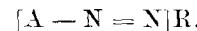
Eine weitere Zerlegung der I. Hauptklasse in Klassen vollzieht Bülow von dem Gesichtspunkte aus, ob die Diazoverbindungen, die hierbei verwandt werden, keine oder eine oder mehrere Azogruppen $\text{N} = \text{N}$ enthalten und sich mit einer Komponente vereinigen, die ebenfalls entweder keine oder eine oder mehrere Azogruppen enthält. Der einfachste Fall, daß weder die Diazoverbindungen, noch die Komponenten Azogruppen enthalten, führt zu den einfachen Monoazofarbstoffen der I. Klasse.

Als Beispiel diene das i. J. 1878 von Baum entdeckte und von den Höchster

Farbwerken in den Handel gebrachte Ponceau 3R des Pat. Nr. 3229, welches durch Vereinigung von Diazocumol mit β -Naphtol-disulfosäure R gebildet wird.



Allgemeine Formel:



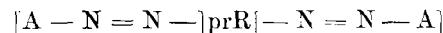
In die II. Klasse gehören die primären Disazofarbstoffe, bei deren Entstehung zwar die Diazoverbindung keine Azogruppe enthält, wohl aber der Komponente.

Charakteristisch für die Farbstoffe der II. Klasse ist das Patent der Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation Nr. 18862, welche die vom Resorcin sich ableitenden Monoazofarbstoffe, z. B. p-Nitranilin-Azo-Resorcin mit der Diazoverbindung der Xylyldisulfosäure behandeln.

Das Charakteristische also ist, daß hierbei ein Monoazofarbstoff als Komponente vorausgesetzt wird. Doch nicht jeder Monoazofarbstoff eignet sich dafür. Man hat gefunden, daß nur solche die Fähigkeit besitzen, ein zweites Molekül einer Diazoverbindung aufzunehmen, welche aus einer Komponente gebildet sind, die primäre Gruppen enthält, wie z. B. Resorcin, m-Phenyldiamin, 1,8-Dioxynaphthalin, ferner Amidonaphthol oder deren Sulfosäuren. Bezeichnet man nun derartige Monoazofarbstoffe mit primär und gibt ihren Komponenten diese Bezeichnung durch Anhängung von pr:



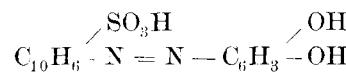
so werden die pr-Disazofarbstoffe durch die allgemeine Formel:



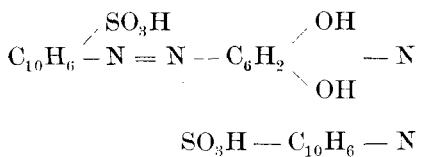
ausgedrückt sein.

Jetzt schon ergibt sich, daß sowohl die primären Monoazofarbstoffe, als auch die primären Disazofarbstoffe dieselben primären Komponenten enthalten müssen.

Als Beispiel diene auch das Echtbraun der Farbenfabriken, welches nach demselben Patente entsteht. Zunächst wirkt Diazonaphthalinsulfosäure (1,4 aus Naphtionat) auf Resorcin, wodurch der primäre Monoazofarbstoff:



entsteht, der dann durch ein zweites Mol. derselben Diazonaphthalinmonosulfosäure in Echtbraun über geht:



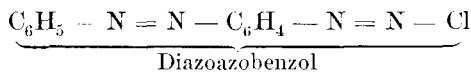
III. Klasse. Während zur Bildung der primären Disazofarbstoffe der II. Klasse primäre Monoazofarbstoffe als Komponenten notwendig sind, setzen die sekundären Disazofarbstoffe²⁾ der III. Klasse Diazo-verbindingen mit einer oder mehreren Azogruppen voraus, also Monoazofarbstoffe, die imstande sind, sich weiter diazotieren zu lassen; das durch Kombination hinzutretende Glied darf keine Azogruppe enthalten.

Als Beispiel für den diazotierbaren Monoazofarbstoff führe ich das Amidoazobenzol

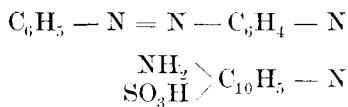


an, welches in saurer Lösung beim Behandeln mit Nitrit in Diazoazobenzol — also eine Diazo-verbinding mit einer Azogruppe — übergeht.

Dieses



vereinigt sich z. B. nach meinem Patent Nr. 28820 mit Naphtionat, wodurch der sekundäre Disazofarbstoff:



entsteht.

Technisch wichtiger ist der Farbstoff, welcher unter dem Namen Brillant-Crocein im Handel vorkommt und durch Kombination von Diazoazobenzol mit β -Naphtol- γ -disulfosäure entsteht.

Eine weitere Zerlegung der einfachen Monoazofarbstoffe der I. Klasse in zwei Unterklassen erfolgt nach ihrem Verhalten zu einer Diazo-verbinding, wie es im vorhergehenden schon geschildert wurde. Nehmen diese in alkalischer Lösung auch ein zweites Mol. einer Diazo-verbinding auf, so erhält man die I. Unterkasse, die primären Monoazofarbstoffe $[\text{A} - \text{N} = \text{N}] \text{ prR}$, welche zugleich das Ausgangsmaterial für die primären Disazofarbstoffe der II. Klasse abgeben.

Geht ihnen jedoch diese Fähigkeit ab, so

gehören sie zur II. Unterkasse, den gewöhnlichen Monoazofarbstoffen



die unter Umständen, falls sie wie das Amidoazobenzol diazotierbar sind, zur Bildung der sekundären Disazofarbstoffe der III. Klasse Veranlassung geben können.

Berücksichtigt man nun, daß die Komponente beider Unterklassen der Benzol- oder Naphtalinreihe angehören, so würden sich dieselben dadurch in Farbstoffe der I. Ordnung oder II. Ordnung zerlegen. Der vorher erwähnte Farbstoff: Ponceau 3 R würde demnach zur II. Ordnung der 2. Unterkasse zu rechnen sein, während das Echtbraun zur II. Ordnung der 1. Unterkasse gehört.

Nachstehende Tabelle gibt den Zusammenhang zwischen Klassen, Unterklassen und Ordnungen zu erkennen:

I. Klasse:	Einfache Monoazofarbstoffe	$[\text{A} - \text{N} = \text{N}] \text{ R}$,
1. Unterkasse:	Primäre Monoazofarbstoffe	$[\text{A} - \text{N} = \text{N}] \text{ prR}$,
I. Ordnung:	Primäre Monoazofarbstoffe der Benzolreihe	$[\text{A} \cdot \text{N} = \text{N} -] \text{ bprR}$,
II. Ordnung:	Primäre Monoazofarbstoffe der Naphtalinreihe	$[\text{A} \cdot \text{N} = \text{N} -] \text{ nprR}$,
2. Unterkasse:	Gewöhnliche Monoazofarbstoffe	$[\text{A} \cdot \text{N} = \text{N}] \cdot \text{R}$,
I. Ordnung:	Gewöhnliche Monoazofarbstoffe der Benzolreihe	$[\text{A} \cdot \text{N} = \text{N}] \cdot \text{bR}$,
II. Ordnung:	Gewöhnliche Monoazofarbstoffe der Naphtalinreihe	$[\text{A} \cdot \text{N} = \text{N} -] \cdot \text{nR}$,

Auch für die weitere Einteilung der Ordnungen in Familien ist die Natur der Komponenten bestimmend gewesen. Und zwar kommen hier OH, NH₂ oder beide zugleich in Betracht, da diese bestimmt für den Farbstoffcharakter sind; Bülow nennt sie nach Witt auxochrome Gruppen. Zur 1. Familie sind diejenigen Farbstoffe zu zählen, deren Komponente die OH-Gruppe, zur 2. Familie diejenigen mit einer Amidogruppe, und schließlich gehören zur 3. Familie alle diejenigen, welche beide, die OH und NH₂-Gruppe zugleich enthalten. Mit anderen Worten:

Die 1. Familie wird gebildet aus den Oxyazofarbstoffen,

die 2. Familie aus den Amidoazofarbstoffen und

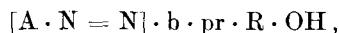
die 3. Familie aus den Amidooxyazofarbstoffen.

²⁾ Die Bezeichnung primäre und sekundäre Disazofarbstoffe ist eigentlich nicht am Platze, da nur Diazo-verbindingen zur Verwendung kommen, und diese also nur Monoazofarbstoffe bilden können. Da sich aber diese Bezeichnungen schon eingebürgert haben, so behält Bülow dieselben bei.

Die allgemeinen Formeln würden sich dann im Anschluß an die vorhergehende, bis zu den Ordnungen reichende Zusammensetzung, z. B. für die I. Klasse, 1. Unterkategorie I. Ordnung, also den primären Monoazofarbstoffen der Benzolreihe wie folgt gestalten:

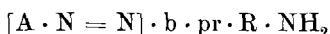
1. Familie:

Oxyazofarbstoffe:



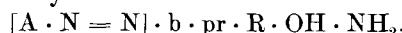
2. Familie:

Amidoazofarbstoffe:



3. Familie:

Amidooxyazofarbstoffe:



Wir sehen aus diesen Formeln, daß die Komponenten primärer Natur sind, also noch ein zweites Mol. einer Diazoverbindung aufnehmen können, und daß sie der Benzolreihe angehören, während die Beifügung der Gruppen OH, NH₂, OH·NH₂ angibt, ob wir es z. B. mit Resorcin oder mit Metaphenyldiamin oder Metaamidophenol zu tun haben.

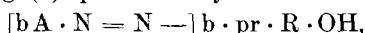
Tritt für b der Buchstabe N, so gilt das Gesagte von der Naphtalinreihe, also von der II. Ordnung, fällt aber das pr fort, so haben wir es mit der:

I. Klasse, 1. Unterkategorie, I. oder II. Ordnung, also mit den gewöhnlichen Monoazofarbstoffen, der Benzol- oder Naphtalinreihe, zu tun.

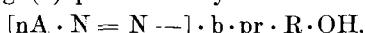
Bisher, wenigstens bei der I. Klasse, ist die Natur der Diazoverbindungen unberücksichtigt geblieben, und die Einteilung erfolgte mehr nach der Verschiedenheit der Komponenten. Es ist aber bei gleichbleibender Komponente für die Nuance (nicht für den Charakter) des Farbstoffs wesentlich, ob die Diazoverbindung der Benzol- oder der Naphtalinreihe angehört. Im allgemeinen neigt der Farbton der mit Hilfe letzterer hergestellten Farbstoffe mehr zum Violetten, oder nach der dieses enthaltenden Seite des Spektrums hin, als die entsprechende Benzolverbindung. Durch diese Unterscheidungen entstehen die Gattungen. Die von der 1. Familie der primären Monoazofarbstoffe I. Ordnung sich ableitenden beiden Gattungen würden demnach durch folgende Formeln ausgedrückt sein:

I. Familie:

1. Gattung (b) primäre Oxyazofarbstoffe



2. Gattung (n) primäre Oxyazofarbstoffe



Als Beispiel führe ich für die Gattung 1 das sogenannte Resorcingelb, von P. Grieß (Berl.

11, 2195) an, welches durch Kombination von diazotierter Sulfanilsäure mit Resorcin entsteht, für die Gattung 2 aber jenen primären Monoazofarbstoff, der aus diazotierter Naphtionsäure und Resorcin gebildet wurde und durch weitere Einwirkung eines zweiten Mol. von Diazonaphtalinsulfosäure zum Säureechtbraun führte.

Jede dieser Gattungen wird nun in vier Arten eingeteilt, je nachdem die zu ihrem Aufbau verwandten Diazoverbindungen enthalten:

2. eine inaktive Amidogruppe,

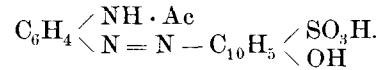
3. eine aktive ,

4. eine auxochrome ,

1. keine der drei genannten Gruppen.

Unter einer inaktiven Amidogruppe versteht Bülow eine im Kern der Diazoverbindung befindliche Gruppe, die, wie z. B. die acetylierte Amidogruppe durch geeignete Mittel in eine diazotierbare, d. i. in eine aktive übergehen kann.

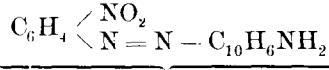
Daß auch die Technik von dieser Art von Farbstoffen Gebrauch macht, ergibt sich aus dem nach dem Patent 42011 und 46737 fabrizierten Violettschwarz. Danach wird zunächst monoacetyliertes p-Phenyldiamin diazotiert und mit α -Naphtol- α -sulfosäure (NW) kombiniert:



Behandelt man diesen Azofarbstoff nach den Angaben des Patents in Lösung mit Alkalien, so wird die Acetylgruppe abgespalten, und die dadurch „aktiv“ gewordene Amidogruppe läßt sich von neuem diazotieren und z. B. mit α -Naphtylamin kombinieren, wodurch das Violettschwarz der B. A. und S. F. entsteht (Bülow).

Eine andere „inaktive“ Gruppe der Monoazofarbstoffe ist auch die Nitrogruppe, welche durch spätere Reduktion „aktiv“ wird, d. h. sich in die diazotierbare Amido-gruppe umwandelt. Derartige Farbstoffe haben in neuerer Zeit eine gewisse Bedeutung erlangt zur Erzeugung schwarzer Farbtöne.

Kombiniert man z. B. die Diazoverbindung des p-Nitranilins, also p-Nitrodiazobenzol mit α -Naphtylamin, so wird der Farbstoff:



Nitrobenzol-A- α -naphtylamin.

gebildet, der durch Reduktion mit Schwefelnatrium in die sogenannte Meldolasche Base übergeht, wobei sich die NO₂-Gruppe in die aktive NH₂-Gruppe verwandelt. Von neuem diazotiert, ist diese Meldolasche Base der Ausgangspunkt für eine Anzahl

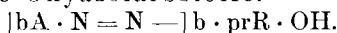
technisch wichtiger Farbstoffe, z. B. das Nyanzaschwarz.

Daß die OH-Gruppe, die freie oder alkylierte, für welch letztere man neuerdings die Bezeichnung „maskiert“ wählt, ferner die nicht diazotierbare Amido-gruppe, frei oder maskiert, z. B. acetyliert, zu den auxochromen Gruppen gerechnet werden, ist schon bei der Zerlegung der Ordnungen in Familien bemerkt worden.

Unter Berücksichtigung dieser Auseinandersetzungen gelangt man zu der folgenden Zergliederung der Gattungen in Arten, deren einzelne Repräsentanten die „Farbstoff-individuen“ sind.

1. Gattung:

(b) primäre Oxyazofarbstoffe:



Da die I. Art keine der genannten Gruppen enthält, so bleibt hierfür die Gattungsformel bestehen:

I. Art: $[bA \cdot N = N -] b \cdot prR \cdot OH.$

Farbstoffindividuum:

$[p\text{-Sulfanilsäure-A}] b \cdot pr \cdot Resorcin,$
Resorcingelb von P. Grieß.

II. Art, enthält in der Diazogruppe eine inaktive Gruppe oder acetylierte Amido- oder NO_2 -Gruppe, die sich in aktive Amido-gruppen verwandeln lassen. Die allgemeine Formel hierfür wäre:

$[inakt. b \cdot A \cdot N = N -] b \cdot pr \cdot R \cdot OH.$

Farbstoffindividuum:

$[inakt. b \cdot Acet-p\text{-phenylen-diamin-azo-}]$
 $-b \cdot pr \cdot Resorcin(OH)_2.$

Wertloses Gelb des Patents 46737 (B).

III. Art: enthält eine aktive, also diazotierbare Amidogruppe.

Allgemeine Formel demnach:

$[akt. b \cdot A \cdot N = N -] b \cdot prR \cdot OH.$

Farbstoffindividuum:

$[akt. p\text{-Phenylen-diamin-azo-}] b \cdot pr \cdot Resorcin$
 $(OH)_2.$

Wertloser Farbstoff; liefert diazotiert mit Salicylsäure kombiniert ein nicht ganz licht-beständiges substantives Orangerot.

Die Fähigkeit dieser Farbstoffe der III. Art, sowie diejenigen der korrespondierenden II. Gattung, bei welcher also die Diazoverbindungen der Naphthalinreihe angehören, sich diazotieren und mit Aminen und Phenolen kombinieren zu lassen, führt zu den Disazofarbstoffen, also zu den Farbstoffen der II. Hauptklasse, bei welchen Amine mit zwei diazotierungsfähigen Amido-gruppen Voraussetzung ist. Dahin gehören die beiden Farbstoffe Violettschwarz und Nyanzaschwarz, die im Grunde durch zwei-

malige Kombination der aus dem p-Phenylen-diamin erhältlichen Tetrazoverbindungen entstehen; ob dabei zunächst erst eine Diazo-gruppe kombiniert wird, danach die zweite, ist ohne Belang.

IV. Art. Dieselbe enthält eine auxochrome Gruppe, also eine freie oder maskierte OH-Gruppe oder eine nicht diazotierbare NH_2 -Gruppe.

Derartige Farbstoffe der I. Familie (Oxyazofarbstoffe) der I. Gattung würden allgemeiner als

$(auxo b) b \cdot OH \cdot pr \cdot Oxyazofarbstoffe$ gelten und die allgemeine Formel bekommen:

$[auxo bA \cdot N = N] b \cdot pr \cdot R \cdot OH.$

Ein solcher Farbstoff ist in dem Pat. 71230 (Oehler) durch Kombination von diazotierter p-Amidophenolsulfosäure mit Resorcin hergestellt:

$[auxo b \cdot Amidonaphtholsulfosäure-azo] b \cdot pr \cdot Resorcin(OH)_2$, welches auf Wolle ein rötliches Gelb erzeugt.

Ersetzt man nun die Diazoverbindungen der I. Gattung durch die entsprechenden Naphthalinderivate, so gelangt man zu den Farbstoffen der I. Gattung, den $(n)bOHpr$ -Oxyazofarbstoffen.

Auch die Einteilung der II. Familie, welche die Amidoazofarbstoffe enthält, erfolgt nach denselben Prinzipien.

Die III. Familie ist bis jetzt vernachlässigt worden, da das Komponentenmaterial teuer und schwer zugänglich ist; auch sind die Ausbeuten mangelhaft.

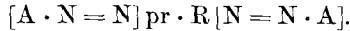
Auch die Farbstoffe der II. Ordnung, die n. primären Monoazofarbstoffe (der Naphthalinreihe), $[A \cdot N = N -] N \cdot prR$, werden unter Zugrundelegung jenes Schemas eingeteilt.

Während die Farbstoffe der II. Familie, die n. pr Amidoazofarbstoffe noch nicht genügend erforscht sind, sind diejenigen der III. Familie, n. pr Amidooxyazofarbstoffe, von hoher technischer Bedeutung und durch eine ziemlich große Anzahl Patente geschützt. Der Wert derselben beruht namentlich darauf, daß sie unter geeigneten Bedingungen noch ein Mol. Diazoverbindung aufzunehmen vermögen. Dann sind auch einige Serien dieser Farbstoffe ausgezeichnet durch ihr Vermögen, sich von Neuem diazotieren zu lassen und so zu den Farbstoffen der III. Klasse (sekundären Disazofarbstoffe) überzuleiten. Da nicht alle dafür befähigt sind, so tritt eine Unterscheidung in Sippen ein. Die gegen Nitrit reaktionsfähigen werden als diazotierbar (d b), die dagegen nicht reaktionsfähigen mit ind. (indifferent) bezeichnet.

Die ganze vorher entwickelte Einteilung

der I. Unterklasse lässt sich nun ohne weiteres auf die II. Unterklasse: gewöhnliche Monoazofarbstoffe übertragen, die also kein zweites Mol. Diazoverbindung aufzunehmen imstande sind. Dadurch ist die Anzahl der Individuen eine beträchtlich größere, wie bei der I. Unterklasse. Namentlich sind es die der II. Ordnung, wo die Isomerieverhältnisse der Naphtol- und Naphtylaminsulfosäure eine so große Rolle spielen.

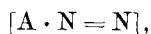
II. Klasse. Primäre Disazofarbstoffe



Dieselben entstehen durch Einwirkung von einem Mol. einer beliebigen Diazoverbindung auf ein Mol. eines beliebigen primären Monoazofarbstoffs, oder aber durch gleichzeitige Einwirkung von zwei Mol. Diazoverbindung auf ein Mol. eines primären Komponenten. Dabei bilden sich zunächst primäre Monoazofarbstoffe, die dann im Verlauf der weiteren Reaktion in primäre Disazofarbstoffe übergehen. Letztere sind ungemischt, wenn die Diazomoleküle einander gleich, gemischt, wenn sie verschieden sind.

Zur Verwendung gelangen folgende Diazoverbindungen:

1. von gewöhnlichen Aminen:



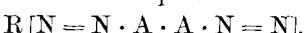
2. von Amidoazokörpern:



3. von sekundären Disazofarbstoffen:

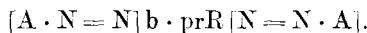


4. die Zwischenkörper:



Da nun in allen Fällen die Komponenten dieselben sind, nämlich immer primäre Monoazofarbstoffe, so kann eine Einteilung in bezug darauf nur stattfinden, wenn man zur

I. Unterklasse diejenigen primären Disazofarbstoffe zählt, deren zugrunde liegender primärer Monoazofarbstoff der Benzolreihe angehört, also b primäre Disazofarbstoffe der Benzolreihe sind:



Die II. Unterklasse weist dann entsprechend die n primären Disazofarbstoffe auf: $[A \cdot N = N] N \cdot prR [N = N \cdot A]$.

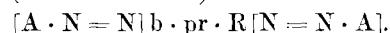
Die weitere Zerlegung in Ordnungen, Familien und Gattungen erfolgt auf Grund kombinierter Verwendung der vier Diazoverbindungen, und zwar von dem neuen Gesichtspunkte aus, welcher die Anzahl der Azogruppen ($N = N$) in Betracht zieht.

Da in den einfachsten Repräsentanten unter allen Umständen deren zwei vorhanden sein müssen, so zählen diese zur

I. Ordnung, sind drei Azogruppen im Mol., so haben wir die II. und bei vier die III. Ordnung. Die I. Unterklasse zerfällt also:

I. Ordnung:

b primäre Disazofarbstoffe I. Ordnung (der Benzolreihe):



II. Ordnung:

b primäre Disazofarbstoffe II. Ordnung (der Benzolreihe):



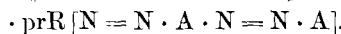
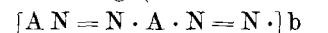
III. Ordnung:

b primäre Disazofarbstoffe III. Ordnung (der Benzolreihe):

Hierbei zwei Unterordnungen.

I. Unterordnung:

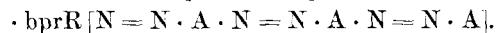
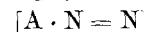
b primäre symmetrische Disazofarbstoffe III. Ordnung (der Benzolreihe):



II. Unterordnung:

b primäre unsymmetrische Disazofarbstoffe

III. Ordnung (der Benzolreihe).

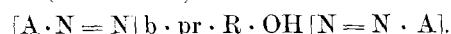


In gleicher Weise zerfällt die II. Unterklasse, die n-primären Disazofarbstoffe der Naphtalinreihe in 3 Ordnungen, die III. in zwei Unterordnungen.

Für die weitere Einteilung in Familien ist, wie bei den primären Monoazofarbstoffen der Komponenten maßgebend. Die Betrachtung seiner chemischen Natur, ob derselbe wie Resorcin einen Disazoxyfarbstoff, wie m-Phenyldianuin einen Disazoamido-farbstoff und schließlich wie Amidophenol einen Disazoamidoxyfarbstoff bilden kann, ergibt die drei Familien.

I. Familie:

b · OH · pr-Disazoxyfarbstoffe I. Ordnung (Benzolreihe):



II. Familie:

bN H₂ pr-Disazoxyfarbstoffe I. Ordnung (Benzolreihe):



III. Familie:

b · NH₂OH · pr-Disazoxyfarbstoffe I. Ordnung (Benzolreihe):



Jede der Familien ist dann endlich einzuteilen in einzelne Gattungen, in denen die prinzipiellen Verschiedenheiten der einwirkenden Diazoverbindung von charakteristischer Bedeutung sind.

Es wird hierbei nicht Rücksicht genommen auf das Fehlen oder Vorhandensein von inaktiven, aktiven oder auxochromen Gruppen, sondern nur darauf, in welchem Verhältnis das zweite Mol. der auf den primären Monoazofarbstoff einwirkende Diazooverbindung zur ersten steht.

Nehmen wir bestimmte Fälle an:

1. [b Sulfanils. N = N] b pr Resorcin OH

(b) b · OH · pr (b) [N = N Sulfanils].

Die Diazoverbindungen sind gleich. Die Oxyazofarbstoffe sind (b) (b) oder (n) (n) = ungemischt symmetrisch.

2. [b Sulfanils. N = N] b · pr · Resorcin OH

(b) b OH · pr (b) [N = N-Anilin].

Die Diazoverbindungen gehören zwar demselben Benzolkern oder Naphtalinkern an, sind aber voneinander verschieden. Die Farbstoffe sind dann (b) (b') oder (n) (n') = gemischt symmetrisch.

3. [b · Sulfanils. N = N] b pr Resorcin OH

(b) b pr OH(n) [N = N · α-Naphtylamin].

Derartige Farbstoffe gehören nicht derselben Benzol- oder Naphtalinreihe an, sie sind (b) (n) = gemischt symmetrisch.

4. [n · 1 · Naphtylamin N = N] b pr Resorcin
OH [N = N α-Naphtylamin n]

= ungemischt symmetrisch (n) b pr OH (n).

5. [n · 1 · Naphtylamin N = N] b pr Resorcin
OH [N = N 1,4-Naphtylaminsulfos. n].

(n) b pr OH (n') = gemischt symmetrisch.

6. [n · 1 · Naphtylamin N = N] b pr Resorcin
OH [N = N · Sulfanils. b].

(n) b pr OH(b) = gemischt symmetrisch.

Da 3. und 6. identisch sind, weil es in den bis jetzt beobachteten Fällen gleichgültig ist, ob die Sulfanils. z. B. zuerst oder in zweiter Linie kombiniert, so ergeben sich fünf Gattungen.

III. Klasse. Sekundäre Disazofarbstoffe.

Das Ausgangsmaterial bilden die im Komponenten diazotierbaren Monoazofarbstoffe aller Art, die dann durch Zusammenlegung mit Aminen, Phenolen usw. die sekundären Disazofarbstoffe entstehen lassen. Der einfachste Repräsentant hat drei Glieder, die durch zwei Azogruppen zusammengehalten werden = I. Ordnung. Die Verlängerung der Kette findet nur einseitig statt, nur durch Diazotierung, nie durch Tetrazotierung. Die so entstehenden Farbstoffe enthalten vier Glieder mit drei Azogruppen = II. Ordnung. Die Einteilung ist also die nämliche, wie in der II. Klasse, doch darf unter keinen Um-

ständen ein Glied hinzukommen, welches bereits eine Azogruppe in irgendwelcher Form enthält. Es können also primäre Monoazofarbstoffe niemals Komponenten sein. Primäre Komponenten sind nicht ausgeschlossen, doch darf, da diese nur nach Art der primären Monoazofarbstoffe zusammengesetzt sind, die Einwirkung für diese Klasse nicht mehr erfolgen, sondern wäre zu den primären Disazofarbstoffen X. Ordnung zuzuzählen.

Die weitere Einteilung findet statt, ob das 2. Glied der Kette (in bezug auf die I. Ordnung) der Benzol- oder Naphtalinreihe angehört.

III. Klasse, I. Ordnung:

Sekundäre Disazofarbstoffe I. Ordnung:

{[A · N = N] R · N = N} R'.

1. Familie:

Der erste Komponent gehörte der b-(Benzol-)Reihe an.

b Sekundäre Disazofarbstoffe (Benzolreihe)

{[A · N = N] b R · N = N} R'.

2. Familie:

n-Sekundäre Disazofarbstoffe (Naphtalinreihe) {[A · N = N] n R · N = N} R'.

Die weitere Teilung findet ähnlich wie bei der II. Klasse hinsichtlich des ersten oder dritten Gliedes statt, ob dasselbe der Benzol- oder Naphtalinreihe angehört.

II. Hauptklasse: Disazofarbstoffe R [N = N · D · N = N] R'.

Das charakteristische Merkmal für die Glieder der II. Hauptklasse liegt in der Anwendung von Diamidoverbindungen als Ausgangsmaterial. Ferner in der Vergrößerung des Farbstoffmoleküls, die nicht wie bei den sekundären Disazofarbstoffen durch einseitige Verlängerung des Anfangsmoleküls (a) → b → (c), oder wie bei den primären Disazofarbstoffen durch zweiseitige Anlagerung von Diazo-verbindingen an einen primären Komponenten (a) → b ← (c) vor sich geht, sondern durch entgegengesetzt gerichtete Ausdehnung b ← (a) → c. Dabei entstehen zunächst Zwischenkörper — wobei nur eine Diazogruppe einwirkt; dieser Zwischenkörper wird dann mit einem zweiten Mol. zusammengelegt.

Es kann aber auch ein aktiver Monoazofarbstoff angewendet werden, den man diaziert und kombiniert.

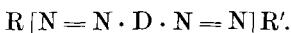
Da für das spezifische Verhalten der Farbstofflösungen gegen Baumwolle oder Wolle die Natur der Basen maßgebend ist, so erfolgt die Einteilung danach.

Die II. Hauptklasse zerfällt danach in zwei Klassen.

IV. Klasse: Gewöhnliche Disazofarbstoffe, welche sich in der anfangs erwähnten

Weise bilden, also keine N=N-Gruppe im Diamin haben.

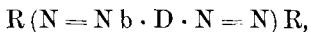
Allgemeine Formel:



Hierbei kommen zwei Unterklassen in Betracht, ob die in Anwendung gekommenen Basen der Benzol- oder Naphtalinreihe angehören, und ob die beiden Amidogruppen an einem Benzol- oder Naphtalinkern sich befinden.

I. Unterkasse, I. Hauptordnung.

Die Diamidogruppen sitzen an einem Kern der Benzolreihe:



z. B. Manchesterbraun 1864, Nyanzaschwarz oder Violettschwarz.

II. Hauptordnung — dasselbe für die Naphtalinreihe.

II. Unterkasse: Hier sind zwei unter sich verbundene aromatische Kerne vorhanden, an welcher die beiden Amidogruppen sitzen: Benzidin, Tolidin, Dianisidin, Diamido-stilbendisulfosäure usw.

Die weitere Zerlegung in Ordnungen findet auch hier nach der Anzahl der N=N-Gruppen statt.

Mit zwei N=N-Gruppen = I. Ordnung.
Mit drei N=N = II. Ordnung.

Die V. Klasse enthält die Disazoazofarbstoffe und entstehen aus jenen Diamido-Verbindungen, welche bereits ein N=N enthalten, die Tetrazoverbindung solcher Diamido-Verbindungen kann man sehr leicht erhalten, wenn das bekannte Tetrazodiphenyl mit einem Mol. α -Naphtylamin, oder 1,5, 1,6 oder 1,7 Naphtylaminsulfosäure kombiniert wird. (Zu IV.) Durch erneutes Diazotieren dieser Zwischenverbindung entsteht eine Tetrazoverbindung:



welche nun mit irgend einem Phenol einen Disazoazofarbstoff erzeugt.

Galalith.

(Mitteilung aus dem Milchwirtschaftlichen Institut Hameln.)

Von Dr. M. SIEGFELD.

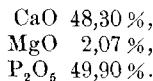
(Eingeg. d. 15.10.1904.)

Unter dem Namen Galalith bringen die Vereinigten Gummiwarenfabriken Harburg-Wien ein Präparat in den Handel, welches aus dem Kasein der Milch durch Pressen und Behandeln mit Formaldehyd hergestellt wird. Es ist ein sehr hartes, elastisches Material, das sich sägen, bohren, feilen, polieren, drechseln lässt, und das als Ersatz für Horn, Elfenbein, Schildpatt usw., dienen soll. Es wird in Platten und Stäben verschiedener Farbe und Stärke fabriziert, und

aus diesen werden durch mechanische Bearbeitung Gebrauchsgegenstände aller Art angefertigt.

Die Ausfällung des Kaseins erfolgt durch Säure oder Lab oder auch durch Schwermetallsalze. Der Kaseinniederschlag wird durch Wärme oder Druck entwässert, bis er fest und durchscheinend geworden ist, und dann durch Formaldehyd gehärtet. Besonderer Wert wird darauf gelegt, daß der Formaldehyd nicht vor dem Ausfällen des Kaseins hinzugefügt wird, sondern erst nachträglich zur Einwirkung gelangt. Durch Verwendung gefärbter Metallsalze (Kupfer, Nickel) zum Koagulieren des Kaseins oder durch Zusatz von Erd- oder Teerfarben kann dem Produkte jede beliebige Färbung verliehen werden. Die Färbung tritt sehr schön und feurig hervor.

Das spezifische Gewicht ist = 1,30. Die Analyse des ohne tiefgehende Zersetzung nicht löslichen Präparates mußte sich auf die Bestimmung des Stickstoffs nach Kjeldahl und der Asche beschränken. Die analysierte Probe enthielt 11,60 % N oder unter Annahme des Faktors 6,35, 73,66 % Kasein und 6,69 % Asche. Die Analyse der letzteren ergab:



Da für die Verwendbarkeit zu Gebrauchsgegenständen die Widerstandsfähigkeit gegen Flüssigkeiten vielfach von Wichtigkeit ist, so wurde festgestellt, wie der Galalith sich gegenüber verschiedenen Lösungsmitteln verhält, und zwar gegen Wasser, Natronlauge, Ammoniak, Essigsäure, Schwefelsäure, Alkohol, Äther und Petroläther. Die Alkalien und Säuren wurden als Normallösungen angewandt. Mit jeder Flüssigkeit wurden zwei Versuche angestellt; bei dem einen dauerte die Einwirkung 24 Std. bei gewöhnlicher Temperatur, bei dem anderen 1 Std. bei Siedetemperatur. Mit Äther und Petroläther wurde das Präparat nur 1 Stde. im Soxhletschen Extraktor behandelt. Es wurde die äußerlich wahrnehmbare Veränderung des Galaliths festgestellt, außerdem, soweit die Flüssigkeiten flüchtig waren, die Menge der in Lösung gegangenen Substanz. Der Galalith wurde in kleinen, zylindrischen Stücken von 23 mm Länge und 8,5 mm Dicke, deren Gewicht rund 1,7 g betrug, angewendet, von den verschiedenen Lösungsmitteln je 50 ccm. Die Ergebnisse sind in der Tabelle auf S. 1817 zusammengestellt.

Der Galalith zeigt also gegen indifferente Flüssigkeit eine sehr große Widerstandsfähigkeit. Von verdünnten Säuren wird er etwas stärker angegriffen und noch mehr von Alkalien. Da für den gewöhnlichen Gebrauch hauptsächlich das Verhalten gegen Wasser in Frage kommt, wurde noch ein besonderer Versuch vorgenommen, um festzustellen, welchen Einfluß eine lange dauernde Einwirkung des Wassers hat. Ein Stab von etwa 10 cm Länge und 8,5 mm Dicke blieb 10 Monate unter Wasser. Er war nach Ablauf dieser Zeit weich, leicht biegsam und leicht zerbrechlich geworden, während die vorher hoch glänzende Oberfläche matt war. Nachdem er aus dem Wasser herausgenommen war,