

Im Sommer 1905 mußte er sich in ärztliche Behandlung nach Heidelberg begeben. Scheinbar geheilt, kehrte er in das Geschäft zurück, erlitt aber in der Weihnachtszeit einen erneuten Influenzaanfall, so daß er wochenlang an das Bett gefesselt war. Im Februar fühlte er sich wieder wohl; zu Ostern ging er nach Meran, was ihm anfänglich sehr gut tat. Aber plötzlich stellten sich Sehstörungen ein, die ihn zwangen, eiligst nach Hause zu reisen. Wenn dieselben dann auch unter sachgemäßer Pflege allmählich zurückgingen, und er, allen ärztlichen Rat zum Trotz, wieder die Geschäftsarbeit übernahm, so ist er doch seit dieser Zeit krank geblieben. Es kamen Störungen der Nierentätigkeit hinzu, und am Ende tat das Herz nicht mehr mit und setzte seinem Leben ein Ziel.

Gestorben ist er schließlich wie ein Held und ein wahrer Naturforscher. Als er sah, daß es mit ihm zu Ende ging, ordnete er auf das peinlichste alle seine Angelegenheiten und nahm rührenden Abschied von allen seinen Angehörigen. Am letzten Tage noch bat er seinen langjährigen Direktor Dr. Br u n c k, unter dessen Leitung er sich in 22 arbeitsreichen Jahren emporgerungen hatte, an sein Krankenbett, um ihm Lebewohl zu sagen. Keinen Augenblick verließ ihn das Bewußtsein. Er beobachtete sich selbst, als ob er im Laboratorium stünde, und teilte den Ärzten bis auf das kleinste mit, wie es jemand im Sterben zu Mute ist. Seine letzte Beobachtung war: „Ich sehe ja auf einmal nichts mehr“, und eine Minute später stand sein Herz still. Er verschied am 28./5. 1906, und was vergänglich an ihm war, wurde zwei Tage später im Krematorium zu Mannheim den Flammen übergeben. Seine Witwe und fünf Kinder standen trauernd an der Bahre und aus den Worten seiner Vorgesetzten, seiner Kollegen und seiner Arbeiter war zu entnehmen, wie schwer man seinen Verlust empfand.

Rudolf Knietsch war ein kenntnisreicher Chemiker, physikalisch und technisch vorzüglich durchgebildet und veranlagt, ein scharfer Beobachter und ein selten fleißiger Mensch. Doch all das sind Eigenschaften, die man öfter bei einander findet, und die doch nicht ausreichen, seine großen Erfolge zu erklären. Aber bei ihm kam noch hinzu eine ganz außergewöhnliche Energie und eine unglaubliche Zähigkeit in der Durchführung dessen, was er einmal als richtig erkannt hatte. Da gab es für ihn keine Hindernisse, und ohne Rücksicht auf Vorurteile, auf Ansichten und Meinungen selbst der angesehensten Autoritäten, ohne Rücksicht auch auf sich, ging er seinen Weg und riß seine Mitarbeiter mit sich fort. So war er der einzige gewesen, der selbst einer Autorität wie C l e m e n s W i n k l e r gegenüber daran festhielt, daß man Schwefeltrioxyd ebenso gut aus stickstoffhaltigen Gemischen von Dioxid und Sauerstoff müßte herstellen können, und der dann durch die Tat bewies, daß dem so sei. Ich will nicht verschweigen, daß er auch keine Rücksicht nahm auf die Kosten, welche seine Arbeiten verursachten. Wohl mancher seiner Kollegen hat Ende der 80er Jahre den Kopf geschüttelt, wenn er sah, wie man in K n i e t s c h s Oleumbetrieb aus den umfangreichsten Änderungen gar nicht herauskam, wie sogar neue, kostspielige Apparate, frisch aus der Kesselschmiede bezogen, gar nicht erst zur

Aufstellung kamen, sondern direkt auf den Alteisenplatz wanderten, weil sie schon in den Wochen ihrer Anfertigung veraltet waren. Aber der Erfolg hat ihm allemal Recht gegeben, und er kam auf diese Weise weit schneller zum Ziel, als es einem anderen möglich gewesen wäre, der ängstlich jeden Pfennig umgedreht hätte. So kann es wohl sein, daß er es an einem anderen Orte, wie an der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik, wo ihn eine weitsichtige Oberleitung schrankenlos walten ließ, nicht so weit gebracht hätte; denn nirgendwo anders hätte man wohl die Mittel zu Versuchen im größten Maßstabe so liberal bewilligt. Aber hier war er wirklich „der rechte Mann am rechten Platze“.

R a s c h i g.

Die Teerfarbenchemie in den Jahren 1904 und 1905.

Von HANS BUCHERER.

(Schluß von S. 1177.)

III. Azinfarbstoffe.

Wenn auf diesem Gebiet die erfinderische Tätigkeit in den letzten Jahren in erheblich geringerem Grade hervorgetreten ist wie z. B. auf dem Gebiet der Azofarbstoffe, so ist dies wohl hauptsächlich dem Umstande zuzuschreiben, daß einerseits, ähnlich wie bei den Triphenylmethanfarbstoffen, die Vergangenheit schon das ihrige zur Entwicklung dieser ältesten und auch heute noch immer nicht unwichtigen Farbstoffklasse getan hat, und daß andererseits die Weiterentwicklung dieses Gebiets deshalb wenig Aussicht auf technische Ausbeute bietet, weil ein Weg, wie der erhöhten Echtheit, der Hauptforderung, die die Gegenwart stellt, Rechnung getragen werden soll, nicht ohne weiteres erkennbar ist. Zwar ergeben sich aus den Erfahrungen, die man in anderen Farbstoffklassen inzwischen gemacht hat, wohl einige Anhaltspunkte dafür, wie man zu echten Azinen gelangen könnte. Die eine Möglichkeit ist gegeben durch das Vorbild der Gallocyanine: Also Darstellung von Azinen, die nach ihrer Konstitution unmittelbar als Beizenfarbstoffe verwendbar sind. Von der zweiten Möglichkeit hat man in neuester Zeit bereits Gebrauch gemacht durch Überführung von Azinen (Trioxyphenylrosindulinen) in Schwefelfarbstoffe. Eine dritte Möglichkeit bestände darin, daß man durch Kupplung von diazotierten Safraninen usw. mit geeigneten Azokomponenten beizenziehende oder nachchromierbare Safraninazofarbstoffe darstellte. Die Frage ist nur die, ob nicht der Preis dieser echten Azinfarbstoffe, selbst wenn sie an sich ausgezeichnet sind, ihre technische Verwendung ausschließt. Ebenso dürfte die Darstellung von Naphtophenazinen aus β -Naphtol und o-Amidoazofarbstoffen, die durch nachträgliche Nitrierung und Reduktion in Farbstoffe übergeführt werden sollen, sich wohl für technische Zwecke zu teuer gestalten. Die Synthese von α , β -Dinaphtazinen aus β -Naphtylamin durch Verschmelzen mit Alkali lehnt sich an die bekannte Darstellung der Indanthrenfarbstoffe an, ohne aber vorläufig eine praktische Bedeutung zu besitzen.

IV. Oxazinfarbstoffe.

Obschon die Verhältnisse bei den Oxazinen ähnlicher Art sind wie bei den Azinen, so besteht doch ein gewisser Unterschied von praktischer Bedeutung darin, daß die Synthese — wenn man den Vergleich auf die in der Technik verwendeten Farbstoffe beider Klassen beschränkt — der gebräuchlichsten Oxazine in der Regel nicht unerheblich leichter als bei den Azinen von statten geht, derart daß, wie bekannt, die Entwicklung von Oxazinfarbstoffen (z. B. aus Nitrosodimethyl(äthyl)anilin + Resorcin) auf der Faser zu einem technisch durchführbaren Verfahren ausgestaltet werden konnte, wenngleich die tatsächlichen Erfolge den ursprünglichen Erwartungen nicht völlig entsprochen haben. Von besonderem Interesse wegen ihrer Fähigkeit, auf Beizen zu ziehen, weshalb sie sich z. B. für den Baumwolldruck sehr gut eignen, sind bekanntlich diejenigen Oxazine, die aus p-Nitrosoverbindungen und Gallussäure sowie deren Derivaten (Amid, Anilid, Methylester) erhalten werden können, deren direkte Verwendung zum Teil jedoch an ihrer großen Schwerlöslichkeit scheiterte. Die schon früher zur Beseitigung dieses Mangels angewandten Methoden haben sich auch bei den neuerdings dargestellten Galloxyaninen aus Nitrosodiphenylamin oder Nitrosoäthylbenzylanilin als brauchbar erwiesen, so vor allem die Behandlung mit Sulfiten behufs Überführung in Additionsprodukte bzw. Kernsulfonsäuren, die Reduktion zu den Leukofarbstoffen, wobei außer dem elektrischen Strom auch die Hydrolyse gute Dienste leisten, die Kondensation mit Phenolen wie Resorcin oder 2,6-Naphtolsulfonsäure und dgl.

V. Thiazinfarbstoffe.

Über die Thiazine vom Typus des Methylenblaus (aus der Gruppe der basischen Farbstoffe) oder des Brillantalizarinblaus (aus der Gruppe der Beizenfarbstoffe) wäre wenig zu sagen, da die wissenschaftliche und auch praktische Durcharbeitung des Thiosulfatverfahrens, das für technische Zwecke fast ausschließlich in Betracht kommt, bereits vor mehreren Jahren ihren Abschluß gefunden hat. Und doch ist die Bedeutung der Thiazine im weiteren Sinne des Wortes eine von Jahr zu Jahr steigende im Hinblick auf die große Zahl derjenigen Schwefelfarbstoffe, die als Abkömmlinge des Thiodiphenylamins anzusehen sind. Da aber die Darstellung dieser Schwefelfarbstoffe sehr wesentlich von den älteren Thiazinsynthesen abweicht und auch ihre Eigenschaften gänzlich andere sind — die eigentlichen Thiazine liefern auf Baumwolle nicht sonderlich echte Färbungen, im Gegensatz zu den hervorragend echten Färbungen, die gerade für die Schwefelfarbstoffe charakteristisch sind — so soll auch über diese Abkömmlinge des Thiodiphenylamins im Zusammenhang mit den anderen Schwefelfarbstoffen berichtet werden.

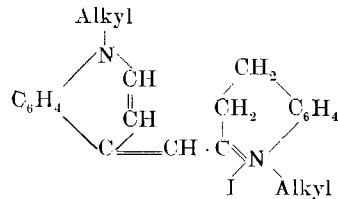
VI. Pyridin-, Chinolin- und Akridinfarbstoffe.

Die in den letzten Jahren in unabhängiger Weise einerseits von Th. Zincke und andererseits von W. König aus Pyridin hergestellten Farbstoffe haben sich, was besonders für die Theorie der Farb-

stoffe von Interesse ist, als Verbindungen erwiesen, in denen eine Sprengung des Sechsrings stattgefunden hat, und die, entsprechend z. B. der Formel

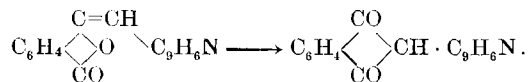


als Derivate des Glutakonaldehyds anzusehen sind. Eine Verwendung in der Färberei haben dieselben bisher anscheinend noch nicht gefunden; dagegen scheint ihre Brauchbarkeit als Sensibilisatoren nicht ausgeschlossen. In dieser Richtung haben in letzter Zeit besonders die Chinolinfarbstoffe eine eingehendere Bearbeitung gefunden, die nicht nur die Auffindung neuer Farbstoffe bezweckte, sondern auch die Aufklärung der Konstitution der schon seit einer Reihe von Jahren unter dem Namen Cyanine bekannten Farbstoffe zur Folge hatte. Soweit die bisherigen Untersuchungen reichen, ist anzunehmen, daß die als Komponenten verwendeten Chinolinammoniumbasen unter der Einwirkung des Alkalis teils zum Chinolon oxydiert, teils zu einem Dihydrochinolin reduziert werden, und daß durch Vereinigung dieser beiden Verbindungen Kondensationsprodukte der allgemeinen Formel



entstehen. Ersetzt man bei dieser Synthese das Chinolin durch m- oder p-Toluchinolin und ebenso das Chinaldin durch m- oder p-Toluchinaldin bzw. m- oder p-Methoxy(Äthoxy)chinaldine usw., so erhält man Cyanine, die stärker und für andere Strahlenarten sensibilisierend wirken. Auch aus α - und β -Naphthochinolin sind für gleiche Zwecke Farbstoffe dargestellt worden. Auffallenderweise hat man aber auch aus Chinolin allein, also trotz der fehlenden Methylgruppe, gelbe und rote Farbstoffe erhalten, die gleichfalls sensibilisierende Eigenschaften, wahrscheinlich jedoch eine andere Konstitution als die oben angeführte besitzen. Wohl aber dürften diejenigen Verbindungen, die aus Py-Methylchinolinalkyljodiden durch alkalische Oxydation entstehen, mit den gewöhnlichen Cyaninen nahe verwandt sein, vielleicht nur die um 2H ärmeren Derivate derselben darstellen.

Die Untersuchung der Chinophtalone führt einerseits zur sicheren Erkenntnis ihrer Konstitution als Indandionabkömmlinge, andererseits zu einer Verbesserung ihrer Darstellungsmethode durch Umlagerung der als Nebenprodukte entstehenden isomeren Phtalide:



Schon im letzten Berichte konnte auf die vielseitigen Bestrebungen auf dem Gebiete der Akridinfarbstoffe hingewiesen werden, die offenbar vor allem durch die Bedürfnisse der Lederfärberei angeregt worden sind. Ergebnisse von größerer Tragweite für die Technik sind dabei kaum zutage getreten. Die Neuerungen der letzten Zeit, die vor allem eine erhöhte Wasserlöslichkeit anstreben,

variieren die bekannte Synthese der Diamidoakridine (Akridingelb) aus Formaldehyd und (eventuell alkylierten) m-Diaminen, indem sie den Formaldehyd durch Ameisensäure, Acetaldehyd oder Phtalsäureanhydrid ersetzen und sich benzylierter m-Diamine bedienen. Nach den darüber vorliegenden Angaben sind die aus Formyl-m-Diaminen erhältlichen Farbstoffe mit den aus Formaldehyd in bekannter Weise entstehenden nicht identisch. Sie sollen sich nicht nur durch größere Löslichkeit, sondern auch durch bessere Alkalibeständigkeit und roten Ton von jenen unterscheiden. Die aus benzylierten m-Diaminen entstehenden Dibenzylderivate stellen sulfoniert wasserlösliche Farbstoffe dar, die nach Art der Säurefarbstoffe gefärbt werden können. Die übrigen Vorschläge beziehen sich auf die weiteren Veränderungen, die mit fertigen Akridinen vorgenommen werden sollen: Überführung in Akridiniumverbindungen durch die Einwirkung von Alkoholen (auch Glycerin) und Säuren bei hoher Temperatur oder Behandlung mit Formaldehyd in konz. schwefelsaurer Lösung oder mit Acetaldehyd. Auffallend ist, daß die Salze aus Akridingelbbase und einbasischen Fettsäuren wesentlich leichter löslich in Wasser sind als das Chlorhydrat oder Sulfat, eine Tatsache, die zu den gewöhnlichen Löslichkeitserscheinungen bei aromatischen Basen in einem gewissen Gegensatz steht.

VII. Xanthenfarbstoffe.

Die Gründe, warum auf dem Gebiete der Xanthenfarbstoffe die Nachlese schon im vergangenen Jahrzehnt verhältnismäßig dürrig ausgefallen ist, habe ich früher schon angedeutet. Sie lassen es erklärlich erscheinen, daß auch in neuester Zeit, nach dem Erlöschen der ältesten, aus dem Jahre 1887 und 1888 stammenden Rhodaminpatente die Technik keine Veranlassung gehabt hat, mit neuen Erzeugnissen aus dieser Klasse auf dem Markte zu erscheinen oder auch nur ihre besondere Aufmerksamkeit einem Gebiete zuzuwenden, das, nachdem die ersten großen und bleibenden Erfolge errungen waren, während der ganzen verfloßenen Zeit nur in beschränktem Maße eine fortschrittliche Entwicklung aufzuweisen hatte. Die neuen Erfindungen beziehen sich auf Punkte von untergeordneter Bedeutung, so z. B. auf die Darstellung von Fluoresceinchloriden aus m-Chlorphenolen und Phtalsäureanhydrid oder die Darstellung von monoalkylierten Amidooxybenzoylbenzoesäuren aus Monoalkyl-m-amidophenolen und Phtalimid in Gegenwart von Borsäure (Phtalsäureanhydrid reagiert nicht in analogem Sinne) usw.

VIII. Alizarin- und verwandte Diketonfarbstoffe (Naphthazarin).

a) Naphthazarin.

Die wissenschaftlichen und technischen Untersuchungen vom Ende des vergangenen Jahrhunderts haben einerseits die Aufklärung der Konstitution des aus 1,5-Dinitronaphtalin entstehenden Alizarinschwarz und des nicht ganz einfachen Reaktionsverlaufs zur Folge gehabt, andererseits auch die Auffindung einer verbesserten Darstellungsmethode, die auf der Anwendung des S_2O_3 beruht, an Stelle des ursprünglich angewendeten Zn. Es hat sich

dann ferner gezeigt, daß das 1,8-Dinitronaphtalin nicht nur einen ähnlichen oder identischen Farbstoff wie das isomere 1,5-Derivat zu liefern vermag, sondern daß man außerdem auch einen zweiten, technisch wertvollen Farbstoff aus demselben erhalten kann, wenn man es in heißer konz. Schwefelsäure löst und mit H_2S reduziert. Schließlich sind aus Naphthazarin und seinen Zwischenkörpern durch die Einwirkung von Phenolen und Aminen und deren Sulfonsäuren zahlreiche Kondensationsprodukte dargestellt worden, die jedoch nur in vereinzelten Fällen zu technischer Bedeutung gelangt zu sein scheinen. Hiermit dürfte vorläufig das erreicht sein, was von jenen beiden Naphtalinderivaten zu erwarten ist. Ganz anders verhält es sich mit den

b) Anthrachinonfarbstoffen.

Hier handelt es sich um ein Gebiet, das dank der wunderbaren Reaktionsfähigkeit des Anthrachinonmoleküls Jahr für Jahr eine Fülle wissenschaftlich interessanter und auch technisch verwertbarer Neuerungen zutage treten läßt.

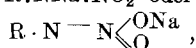
Bezüglich der Reinigung des Anthracens sind in der letzten Zeit, nachdem man in den Pyridinbasen ein vorzügliches Lösungs- und Kristallisationsmittel gefunden hat, keine irgendwie bemerkenswerten Fortschritte zu verzeichnen. Der Grad der Reinheit, in dem dieses wichtige Ausgangsmaterial den Farbenfabriken von den Teerdestillationen geliefert wird, hängt bis zu einem gewissen Grade von der jeweiligen Marktlage ab und scheint infolgedessen starken Schwankungen unterworfen zu sein, je nachdem die Farbenfabriken es für vorteilhafter halten, die Reinigung von einem gewissen Punkte an selbst vorzunehmen oder sie den Teerdestillationen zu überlassen. Zur Reinigung des Rohanthrachinons wurden neuerdings Nitrobenzol und Anilin sowie ihre Homologen vorgeschlagen. Es ist aber fraglich, ob der Ersatz der höchst billigen konz. Schwefelsäure durch die ganz erheblich teuern organischen Lösungsmittel einen wirklichen technischen Fortschritt bedeutet.

Sofern es sich um die Verarbeitung des Anthrachinons und seiner Sulfon-, Nitro-, Halogen-, Amido- (Arylido- und Alkylido-) sowie Oxyderivate handelt, ist das in Betracht kommende neue Material so umfangreich, daß eine Übersicht nur durch die übliche Einteilung in Gruppen erlangt werden kann.

1. Sulfonierungen. Als Sulfonierungsmittel dienten einerseits wieder die rauchende Schwefelsäure verschiedenster Konzentration, andererseits die Sulfite, bei denen die Sulfonierung bekanntlich durch einen gleichzeitigen Reduktionsprozeß bedingt ist, so daß z. B. aus einem Dinitroanthrarufindialkyläther unmittelbar eine Disulfonsäure des Diamidoäthers erhalten werden konnte, die durch Verseifung mit 70%iger Schwefelsäure in die bekannte Diamidoanthrarufindisulfonsäure übergeht. Eine eigenartige Erweiterung erfährt die Verwendung der Sulfite in der Anthrachinonreihe noch dadurch, daß α -Nitroanthrachinone unter ihrer Einwirkung die Nitrogruppe einfach gegen den Rest SO_3H vertauschen. Auf die große Bedeutung der Tatsache, daß geringe Zusätze von Hg oder seinen Salzen die Sulfonierung in auffälliger Weise beeinflussen, indem statt der β - die isomeren α -Sulfon-

säuren entstehen, wurde bereits hingewiesen. Durch Anwendung größerer Oleummengen kann man die Sulfonierung des Anthrachinons unmittelbar bis zu den Disulfonsäuren (1,5 und 1,8) treiben. In neuester Zeit hat sich dann weiter gezeigt, daß man in α -Oxy-A'-chinonen und ihren β -Sulfonsäuren lediglich durch gesteigerte Reaktionsbedingungen (höhere Temperatur, längere Zeitdauer, größere Menge und höhere Konzentration des Oleums) den Eintritt von Sulfongruppen auch ohne Hg in α -Stellung erzwingen kann. Umgekehrt haben sich die Hg-Salze aber auch als wirksam erwiesen, wenn es gilt, aus α -Sulfonsäuren durch Erhitzen mit verd. H_2SO_4 Sulfongruppen abzuspalten. Durch Zusatz von Borsäure wird die Sulfonierung von p-(Alkyl-)Amido-oxy-A'-chinonen in anderer Weise und zwar insofern beeinflußt, als die Sulfongruppe nicht in den substituierten Kern eintritt, wie dies in Abwesenheit von Borsäure der Fall ist. Bei der Sulfonierung des 1, 4, 5-Tri- und des 1, 2, 5, 8-Tetraoxy-A'-chinons (mit 30%igem Oleum) bewirkt die Borsäure hingegen den Eintritt der Sulfongruppe in 7- bzw. in 3-Stellung. Meist dient die Sulfonierung den Zwecken erhöhter Löslichkeit, wie z. B. bei den Dialkyläthern des Anthrachrysons, des Anthraflavins und des Isoanthraflavins, bei den Mono- und Dinitroderivaten (unbekannter Konstitution) der Mono- und Diarylido-A'-chinone und den zahlreichen anderen Arylidoderivaten (siehe u. 5.), die auch neuerdings wieder durch Kondensation von aromatischen Aminen mit Sulfon-, Nitro-, Halogen-, Amido-, Oxy- usw. derivaten des A'-chinons und Leuko-A'-chinons erhalten worden sind, und schließlich auch bei den A'-chinonoxazinen, die z. B. aus β -Oxy- α -arylido-A'-chinonen durch Ringschluß entstehen (s. u. 12.). Lediglich als Zwischenprodukte hingegen dienen die Polysulfonsäuren, die bei der Sulfonierung von α -Oxy-A'-chinon- α -chinolinen mittels niedrig prozentigen Oleums entstehen.

2. Nitrierungen. Auch die Nitroderivate sind vor allem als Zwischenprodukte für Amido- und Arylido-A'-chinone von Bedeutung. Aus diesem Grunde findet man in der Patentliteratur wieder zahlreiche Fälle, in denen diese Reaktion zur Anwendung gelangt. Ihr wurden unterworfen z. B. die neuerdings auf verschiedene Weise darstellbaren A'-chinon- α -sulfonsäuren, die A'-chinon- β -carbon-säure, die Alizarin- β -monoalkyläther, die Sulfonsäuren der A'-chryson-, Anthra- und Isoanthraflavindialkyläther und die Alkylido-A'-chinone. Bei der Nitrierung von Oxy-A'-chinonen hat sich ein Zusatz von Borsäure als förderlich erwiesen. Aus Amido-A'-chinonen entstehen bei der Nitrierung, falls man größere Mengen von HNO_3 anwendet, sogenannte Nitro-Nitramine, deren einfachste, den Diazobenzolsäuren, $C_6H_5 \cdot NH \cdot NO_2$, entsprechende Vertreter auch aus den A'-chinondiazosulfonaten durch Oxydation mittels NaOCl entstehen ($R \cdot N \equiv NOH + O \longrightarrow R \cdot NH \cdot NO_2$) und leicht in Form ihrer Na-Salze, $R \cdot NNa \cdot NO_2$ oder richtiger wohl



isoliert werden können. Die Nitramine lassen sich durch Behandlung mit konz. HNO_3 zu Nitronitraminen weiter nitrieren, aus denen bei der Einwirkung von Reduktionsmitteln, unter gleichzeitiger Abspaltung von NO_2 (aus der Gruppe $NH \cdot NO_2$),

Di- und Tetramido-A'-chinone hervorgehen. Zum Schutz der Amidogruppen bei der Nitrierung wurde die Verwendung der entsprechenden Oxaminsäuren vorgeschlagen, die sich aus den Amido-A'-chinonen unter der Einwirkung von Oxalsäure leicht bilden. Aus Arylido-A'-chinonen können bei der Nitrierung — in der Regel wohl nebeneinander — 3 Arten von Nitroverbindungen entstehen: Nitroarylido-A'-chinone (Nitrogruppen im Arylrest), Arylidonitro-A'-chinone (Nitrogruppen im A'-chinonkern) und Arylnitroamino-A'-chinone (Nitrogruppen am Stickstoff).

3. Halogenisierungen. Eine ähnliche Bedeutung als Durchgangskörper wie die Nitroverbindungen besitzen bekanntlich auch die Halogen-derivate des A'-chinons infolge der großen Beweglichkeit der Halogenatome. Zu Chlorierungszwecken läßt sich außer den gewöhnlichen Reagenzien, bei Amidoanthrachinonen und Indanthren, auch das SO_2Cl_2 verwenden. Für die Darstellung von Halogenderivaten des Indanthrens sind außerdem auch noch andere Verfahren vorgeschlagen worden, wie Behandlung des Indanthrens mit einem Gemisch von rauchender HNO_3 und HCl sowie Einwirkung von HCl auf das oxydierte Indanthren; im ersteren Fall entsteht das dem Indanthren entsprechende halogenhaltige Azin. Bei der Einwirkung von viel überschüssigem freiem Chlor auf Amido-A'-chinon entstehen, im Gegensatz zu der früheren Ansicht, Polychloroxy-A'-chinone. Es findet also neben der Chlorierung gleichzeitig ein Ersatz der NH_2 - durch die OH-Gruppe statt; die sekundären Alkyl-amido-A'-chinone mit unbesetzter p-Stellung hingegen lassen sich durch die Einwirkung von Halogen in normaler Weise halogenisieren. β -Oxy-A'-chinone, u. a. auch das 1,7-Dioxy-A'-chinon, lassen sich mittels NaOCl sogar in alkalischer Lösung chlorieren, ähnlich den Phenolen, während die färbenden Di- und Polyoxy-A'-chinone unter den gleichen Bedingungen eine weitgehende Zerstörung erleiden; andererseits lassen sich in wässriger Suspension außer dem β -Oxy-A'-chinon mehrere Mono- und Dioxyderivate desselben, u. a. auch Alizarin selbst, in normaler Weise halogenisieren. Von anderen A'-chinon-derivaten, die neuerdings der Halogenisierung unterworfen wurden, seien erwähnt das β -Amido-A'-chinon (hierbei entsteht z. B. das 1-Mono- und das 1,3-Dibromprodukt [s. u. Indanthren]) und das α -Amido-A'-chinon (geht in das 2-Bromderivat über), ferner die Amido-A'-chinoncarbonsäure, die 4-Nitro-, die 5- und 8-Sulfon- und die 5- und 8-Oxyverbindung des α -Amido-A'-chinons und seiner Dialkyl-derivate. Hierbei scheinen neben den Substitutions- auch Additionsprodukte zu entstehen, ähnlich wie dies kürzlich bei den tertiären Basen der Benzolreihe des näheren festgestellt werden konnte. Die 6- und 7-Sulfonsäuren des α -Anilido-A'-chinons verhalten sich, in wässriger Suspension mit Brom behandelt und alsdann mit aromatischen Aminen kondensiert, wesentlich anders wie die entsprechenden Toluidoderivate. Es bilden sich wahrscheinlich dem Chinizarin grün nahestehende Farbstoffe. Verbindungen, die man mit einem nicht ganz glücklich gewählten Namen als „Dianthrachinonimide“ bezeichnet hat, entstehen, wenn man statt der gewöhnlichen primären aromatischen Amine die Amidoanthrachinone selbst mit Halogen-A'-chinonen in Gegenwart von $CuCl_2$ kondensiert.

4. Amidierungen. Amidverbindungen der A'chinonreihe sind wieder auf sehr mannigfaltige Art dargestellt worden: sowohl aus den entsprechenden Nitroverbindungen (z. B. aus 4,8-Dinitro-A'chrysondialkylätherdisulfonsäure oder aus 4,8- und 4,5-Dinitro-1,5- (bzw. 1,8-) Diamido-A'chinon) durch Reduktion mittels Na_2S oder SnCl_2 + Alkali oder Zn-Staub + H_2SO_4 oder Fe + Säure usw. als auch durch Addition von NH_3 an die entsprechenden Oxyverbindungen (Purpurin- α - und - β -Sulfonsäure \rightarrow Amidodioxy-A'chinonsulfonsäure). Von besonderem Interesse, weil sie wieder die unerschöpfliche Reaktionsfähigkeit des A'chinonmoleküls dartut, ist die Entstehung von 1,5- und 1,8-Nitroamido-A'chinon aus 1,5- und 1,8-Dinitro-A'chinon unter der Einwirkung mono- und dialkylierter aromatischer Amine. Daß die durch Nitrierung von Mono- und Dinitraminen erhältlichen Mono- und Dinitronitramine (s. u. 2.) sich unmittelbar zu Di- und Tetraamido-A'chinonen reduzieren lassen, wurde bereits oben erwähnt. Die aus Amido-A'chinonen entstehenden Diazoverbindungen lassen sich einerseits mit Azokomponenten kuppeln zu Farbstoffen, die zur Bereitung von Lacken empfohlen wurden, andererseits durch Reduktion mittels Sulfiten in Hydrazine bzw. Hydrazinsulfonsäuren überführen.

5. Arylierungen, Arylidierungen und Alkyldierungen. Eine der wichtigsten Synthesen der A'chinonreihe ist diejenige, welche die Darstellung von aryl- und alkylsubstituierten Amido-A'chinonen bezweckt. Schon in früheren Jahren ist eine große Zahl von Arylido-A'chinonen gewonnen worden und zwar meist in der Weise, daß man aromatische Amine und ihre Sulfonsäuren auf Sulfon-, Nitro-, Halogen-, Amido- und Oxy-A'chinone einwirken ließ. Eine neue Gruppe von Ausgangsmaterialien für die Darstellung von Amido-, Alkyldo- und Aryldo-A'chinonen bilden die Aryläther und -Thioäther; doch wird man von dieser Möglichkeit wegen der geringeren Zugänglichkeit jener Verbindungen wohl selten Gebrauch machen.

Der Ersatz der Sulfon- durch die Arylidogruppe wurde neuerdings vollzogen an den α -Mono- und -Dioxy-A'chinon- α -sulfonsäuren, wobei die eine OH-Gruppe zunächst intakt bleibt, und die bereits auf anderem Wege erhaltenen Aryldiooxy-A'chinone vom Typus des Chinizarinblaus entstehen. Weniger zahlreich wie in früheren Jahren sind die Kondensationen zwischen nitrosubstituierten A'chinonen und aromatischen Aminen. Außer den Acyldervaten des 1,4-Nitroamido-A'chinons wurde auch das β -Monobromderivat desselben mit Aminen kondensiert; in beiden Fällen findet, ebenso wie in den Nitro- (und Oxy-) Alkylamido-A'chinonen und deren Sulfonsäuren nur ein Ersatz der Nitro- bzw. Oxy-Gruppe durch den Aryldioxyrest statt, während z. B. bei der Einwirkung von aromatischen Aminen auf das 6,8-Dibrom-1-nitro-5-(Alkyl)amido-A'chinon nicht nur die Nitrogruppe, sondern auch das in α -(8-)Stellung befindliche Halogen durch NHR ersetzt wird unter Bildung eines 1,8-Diaryldo-6-brom-5-(Alkyl-)amido-A'chinons. In den Halogen-oxy- und -monoalkylamido-A'chinonen, den Halogen- α -anilido-A'chinon-6- und 7-Sulfonsäuren und auch in den 1-Oxy-2-methoxy-4-halogen-A'chinonen (aus Ali-

zarin- β -methyläther durch Halogenisierung) findet, zunächst wenigstens, lediglich ein Austausch des (α -?)Halogens statt, während anzunehmen ist, daß die aus 1,5- und 1,8-Amidooxy-A'chinon erhältlichen Halogenderivate nicht nur mit dem Halogen, sondern auch mit der Hydroxylgruppe reagieren. Die Amidogruppen reagieren in solchen Fällen anscheinend etwas schwerer. Ähnlich verhält es sich mit den Dialkylamido-A'chinonen, von denen nur diejenigen leicht mit aromatischen Aminen reagieren, in denen sich noch reaktionsfähige negative Gruppen befinden. Auffallenderweise bleibt aber bei diesem Substitutionsprozeß die Dialkylamidogruppe insofern nicht unverändert, als nämlich eine Alkylgruppe abgespalten wird. Monoalkylierte Amido-A'chinone entstehen übrigens, ähnlich wie die Dialkylderivate, aus negativ substituierten A'chinonen durch Erhitzen mit primären aliphatischen Aminen. Neuere Untersuchungen haben gezeigt, daß man die Reaktionsfähigkeit der Amidogruppen wesentlich steigern kann, wenn man statt der Amido-A'chinone die durch Reduktionen leicht erhältlichen Leukoverbindungen benutzt, d. h. wenn man die Kondensation der Amido-A'chinone in Gegenwart von Reduktionsmitteln (SnO oder essigsaurem SnO) vornimmt. Es ist dies ein analoges Verfahren wie dasjenige, das in früheren Jahren bereits zur Darstellung von Farbstoffen der Chinizarinreihe aus Leukochinizarin benutzt worden ist. Daraus erklärt sich leicht, daß ähnlich wie bei den Leukoamidoanthrachinonen auch bei den Leukoverbindungen der Amidooxy- (und Methoxy-) und der Polyoxy-A'chinone, z. B. aus 1, 4, 5, 8-Tetraoxy-A'chinon, die Kondensation durch Anwendung von Reduktionsmitteln erleichtert werden kann. Im letztgenannten Beispiel erhält man auf diese Weise leicht ein Dioxydiaryldo-A'chinon (wahrscheinlich ein Gemisch von 1,5-Dioxy-4,8-Diaryldo- mit 1,8-Dioxy-4, 5-Diaryldo-A'chinon). Die Kondensationen von Oxy-A'chinonen mit aromatischen Aminen und deren Sulfonsäuren, die ohne Anwendung von Kondensationsmitteln ausgeführt werden können, erstrecken sich, außer auf das Chinizarin und Alizarinbordeaux (1, 2, 5, 8-Tetraoxy-A'chinon), auf das Purpurin (1, 2, 4-Trioxy-A'chinon) und dessen 6- und 7-Oxy- sowie die 3-, 5-, 6- und 7-Sulfonderivate. Purpurin selbst liefert beim Erhitzen mit aromatischen Aminen auf niedrigeren Temperaturen vorzugsweise 1,4-Dioxy- β -aryldo-A'chinone; bei höheren Temperaturen ($>160^\circ$) entstehen vorwiegend 2,4-Dioxy-1-aryldo-A'chinone; steigert man die Reaktionsbedingungen noch weiter, so gelingt es schließlich, ein Triaryldo-A'chinon zu erhalten. Die gewöhnliche Purpurin-3-sulfonsäure verliert bei der Kondensation mit aromatischen Aminen leicht ihre Sulfongruppe; es ist jedoch möglich, die Abspaltung zu verhindern und infolgedessen zu einem leichter löslichen Farbstoff, einer Aryldo-Dioxy-A'chinon-3-sulfonsäure, zu gelangen, wenn man die Reaktion bei niedrigeren Temperaturen, etwa $90-120^\circ$, ausführt. Bei den neuen Purpurin- α - und β -Sulfonsäuren, bei denen sich die Sulfogruppen im anderen Kern befinden, ist die Gefahr der Abspaltung derselben schon an sich wesentlich geringer, und es lassen sich daher diese Sulfonsäuren unbedenklich mit aromatischen Aminen und deren Sulfonsäuren auf höhere Temperaturen erhitzen, wobei Mono- und Diaryldoderivate entstehen, in

denen die Sulfongruppen unverändert geblieben sind.

6. Kondensationsprodukte anderer Art entstehen aus A'-chinon- β -sulfonsäure durch Erhitzen mit primären aromatischen Aminen, besonders in Gegenwart von Reduktions- und Kondensationsmitteln. Ein Ersatz der Sulfongruppe findet jedoch hierbei nicht statt; es wird vielmehr angenommen, daß der Sauerstoff einer der CO-Gruppen durch den Arylidorest ersetzt wird. Die Konstitution derjenigen Verbindungen, die durch Einwirkung von CH_2O auf A'-chinonabkömmlinge (wie Alizarinblau und Indanthren) in konz. schwefelsaurer Lösung entstehen, ist nicht in allen Fällen bekannt; bei den Amido-A'-chinonen konnte die Entstehung von Methylderivaten nachgewiesen werden.

7. Hydroxylierungen. Von der Tatsache, daß die im A'-chinonkern befindlichen α -Sulfongruppen sich schon durch Erhitzen mit Kalkmilch in die entsprechende Hydroxylverbindungen überführen lassen, während bei der Verschmelzung mit Alkalien weitgehende Zersetzungen eintreten, wurde vielfach Gebrauch gemacht; so z. B. zur Darstellung von 1,5- und 1,8-Dioxy- und Amidooxy-A'-chinonen aus den entsprechenden Disulfonsäuren bzw. Amido-A'-chinonmonosulfonsäuren. Auch Polyoxy-A'-chinon- α -chinoline konnten auf analogem Wege aus niedriger hydroxylierten A'-chinonchinolinsulfonsäuren erhalten werden. Überraschend ist, daß α - und sogar β -Sulfonsäuren des A'-chinons durch die Einwirkung von methylalkoholischem Kalium in Methoxyverbindungen übergeführt werden können, und daß selbst die Phenolate mit negativ substituierten A'-chinonabkömmlingen unter Bildung von Arylätthern reagieren. Die Entstehung der α -Methoxy-A'-chinon-6- und -7-sulfonsäure aus den zugehörigen Nitrosulfonsäuren steht im Einklang mit den früheren Erfahrungen über die Einwirkung von alkoholischem Kalium auf α -Nitroverbindungen, ebenso die Darstellung von o-Dimethoxy-A'-chinonen aus o-Nitromethoxyderivaten. Übrigens hat sich Dimethylsulfat als wohl geeignet erwiesen, um OH-Verbindungen, z. B. Anthrachryson und dessen Nitro- sowie Chloride, nachträglich in (Di-)Methyläther überzuführen. Bemerkenswert ist noch das Verhalten der Nitrokörper gegen Ätzkalk, dessen Konzentration infolge seiner Schwerlöslichkeit einen sehr geringen Betrag nicht zu überschreiten vermag, und der doch imstande ist, die Nitroverbindungen in die entsprechenden Hydroxyl-derivate überzuführen; ganz neu ist ferner die Methode der Darstellung von Oxy-A'-chinonen aus Nitro-A'-chinonen durch die bloße Einwirkung von Pyridin bei höheren Temperaturen.

Auch die technisch so außerordentlich wichtige Methode der Hydroxylierung mittels SO_3 führte bei ihrer Anwendung auf neuere A'-chinonderivate zu interessanten Ergebnissen. So z. B. liefert die A'-chinon- α -sulfonsäure bei gemäßiger Einwirkung ein 5-Oxyderivat; stärkeres Oleum hingegen führt zu einer neuen Purpurin- α -sulfonsäure. Bei Alkylamido-A'-chinonen und ihren Sulfonsäuren erfolgt der Eintritt des OH, im Gegensatz zu dem eben genannten Beispiele, nicht in den anderen Benzolkern, sondern in p-Stellung zum Stickstoff. Das neue Verfahren der Hydroxylierung mittels HNO_2

und Hg oder seinen Salzen bei Gegenwart von Arsen- oder Phosphorsäure ist, wenigstens in seinen Elementen, nicht als ganz unbekannt anzusehen, was natürlich weder seiner technischen Bedeutung, noch seinem wissenschaftlichen Interesse Abbruch tut. Als Zwischenprodukt hat sich, falls man Hg ausschließt und nur in Gegenwart von Bor-, Phosphor- oder Arsensäure arbeitet, das sowohl leicht in Chinizarin als auch (durch Behandlung mit Alkohol) in α -Oxyanthrachinon überführbare 1-Oxy-4-diazosulfat ergeben; andererseits lassen sich die A'-chinone mittels konz. oder schwach rauchender H_2SO_4 in Gegenwart von Hg auch ohne HNO_2 hydroxylieren. Aus α -Oxy-A'-chinon entsteht Chinizarin nach demselben Verfahren unmittelbar, und ebenso entsteht aus Chrysazin das 1, 4, 8-Trioxo-A'-chinon. Während Alizarin bekanntlich durch SO_3 leicht in Alizarinbordeaux übergeführt werden kann, erhält man bei gemäßiger Einwirkung in Gegenwart von Borsäure den Zwischenkörper, das 1, 2, 5-Trioxo-A'-chinon, und in analoger Weise aus 1, 8-Dioxy-A'-chinon das 1, 5, 8-Derivat.

Ein gewisses Licht auf die eigenartige Reaktionsfähigkeit des A'-chinonmoleküls und vielleicht auch auf die noch nicht ganz aufgeklärten Vorgänge bei der Alizarinschmelze, wirft das Verhalten des Chinizarins gegen schwach alkalisch wirkende Salze wie Borate, Acetate, Phosphate usw. Man darf wohl annehmen, daß bei der Entstehung der neuen Oxydationsprodukte des Chinizarins die CO-Gruppen nicht unbeteiligt bleiben, und daß gleichfalls bei der Darstellung des Alizarins, sowohl unmittelbar aus A'-chinon durch Schmelzen mit Alkalien in Gegenwart eines Oxydationsmittels als auch nach dem alten Verfahren, diese leicht reduzierbaren und zu regenerierenden Gruppen eine wichtige Rolle spielen.

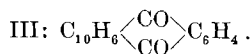
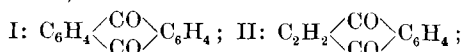
8. Was andere Oxydationen anbelangt, so wäre hier zu erinnern an die Darstellung von Nitraminen aus Diazoverbindungen (s. o.) und an die Überführung der

9. Leukoverbindungen in die normalen A'-chinonkörper, eine Oxydation, die in der Regel sehr leicht, schon durch den Sauerstoff der Luft erfolgt. Von Interesse ist, daß bei der Erzeugung der Leukoverbindungen aus den A'-chinonen sehr leicht andere Prozesse nebenherlaufen, so z. B. der Ersatz von NH_2 oder OCH_3 durch OH oder von SO_3H oder Halogen durch H, Umstände, die bei der Konstitutionsbestimmung nicht außer acht gelassen werden dürfen. Daß die Leukoverbindungen eine merklich größere Reaktionsfähigkeit gegenüber aromatischen Aminen besitzen, die die Entstehung von Arylidoverbindungen in gewissen Fällen wesentlich erleichtert, fand bereits unter 5. Erwähnung. Über

10. Anthrachinonchinoline bzw. Polyoxyderivate derselben und ihre Bildung aus den zugehörigen Sulfonsäuren s. o. u. 1.

11. Die Darstellung von Anthrachinon- aus Benzol- und Naphthalinabkömmlingen, die in neuerer Zeit wieder mehrfach versucht wurde, z. B. behufs Gewinnung von Amido-, Oxy- und Halogen-A'-chinonen oder von Naphtacenchinonen (Oxynaphtacenchinon aus α -Naphtol + Phthalsäureanhydrid), ist, im Gegensatz zu den erfolgreichen Bestrebungen der Vergangenheit (Cörolein, Anthracenbraun, Rufigallussäure), technisch ohne Bedeutung geblieben. Daß

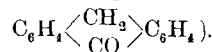
unter den Derivaten des Naphtacenchinons (III), das in sehr naher Beziehung zum Anthra- (I) und α -Naphtochinon (II) steht, sich bisher keine gefunden haben, die für die Färbereitechnik in Frage kommen, zeigt, wie bedeutungsvoll bisweilen Umstände werden können, deren Einfluß sich vorher nicht bestimmen läßt; dabei handelt es sich hier um einen Unterschied in der Zusammensetzung, der sich unter anderen Verhältnissen als günstig erwiesen hat (Ersatz eines Benzol- durch einen Naphthalinkern).



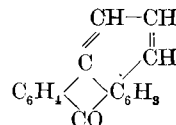
12. Von den weiteren Reaktionen, die in der A'chinonreihe ausgeführt wurden, sind einige als technisch außerordentlich wichtig anzusehen. Dies gilt vor allem von den wegen ihrer vorzüglichen Lichtechtheit wertvollen Farbstoffen Indanthren und Flavanthren. Über die Konstitution des letzteren Farbstoffs fehlen bisher genaue Mitteilungen. Dagegen hat man die Darstellungsmöglichkeiten der beiden Verbindungen eingehend untersucht und weitere Methoden aufgefunden. So z. B. erhält man eine Mischung der beiden Farbstoffe außer durch die Kalischmelze auch durch Oxydation des β -Amido-A'chinons mit $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ und anderen sauren Mitteln, während durch die Einwirkung von SbCl_5 in indifferenten Lösungsmitteln fast ausschließlich Flavanthren entsteht, das sich vor allem leicht in Form des Nalzes der Hydroverbindung in reinem Zustande isolieren läßt. Der mangelnden Echtheit des Indanthrens gegen Chlor, die mit der Lichtechtheit nicht auf gleicher Stufe steht, hat man abzuhefen vermocht durch die Darstellung von Halogenderivaten des Indanthrens, die leicht auf verschiedene Weise erhältlich sind (s. o. u. 3.). Der unter der Bezeichnung Indanthren C im Handel erscheinende Farbstoff soll ein Di- bzw. Tribromindanthren sein. Geht man unmittelbar von einem gechlorten Amido-A'chinon aus, so gelangt man ebenfalls durch die Einwirkung von Metallsalzen zu A'chinonazinen; man kann aber auch in einer Operation sofort gebromte Indanthrene darstellen durch Verwendung des 1,3-Dibrom-2-amido-A'chinons. Nahe verwandte Farbstoffe mit ähnlichen hervorragenden Echtheitseigenschaften lassen sich erzielen, wenn man das β -Amido-A'chinon durch verschiedene Diamido-A'chinone oder deren Sulfonsäuren oder durch die CH_2O -Verbindungen des 1,5- und 1,8-Diamido-A'chinons ersetzt. Auch aus α -Amido-A'chinon läßt sich durch die Einwirkung von Halogenen bei höheren Temperaturen ein indanthrenartiger Farbstoff erzeugen. Alle diese Farbstoffe werden, ebenso wie das Indanthren und Flavanthren selbst, nach Art der Küpenfarbstoffe auf der Faser befestigt, und man hat dem Färben und Drucken mit diesen wertvollen Verbindungen die zur Überwindung gewisser Schwierigkeiten erforderliche Aufmerksamkeit zugewandt.

Inzwischen ist die unerschöpfliche Fülle der A'chinonreaktionen um eine weitere höchst interessante und, wie es scheint, auch technisch bedeutungsvolle bereichert worden, die zu der Klasse der sogenannten Benzanthronfarbstoffe führt (nicht zu

verwechseln mit den gewöhnlichen Anthronen, den Derivaten der Verbindung



Die einfachste Verbindung dieser Art besitzt die Konstitution



und wird erhalten durch Erhitzen von A'chinon mit Glycerin und konz. Schwefelsäure auf höhere Temperatur. In analoger Weise reagieren die Derivate des A'chinons, und es ist somit die Möglichkeit geboten, eine große Fülle neuer A'chinonabkömmlinge darzustellen, von denen einzelne bereits im Handel erschienen sind und nach Art der Küpenfarbstoffe gefärbt werden.

Die Benzanthrone gehören, ebenso wie das Indanthren und die anderen als A'chinonazine anzusprechenden Verbindungen, zu einer eigenartigen Klasse von A'chinonfarbstoffen, die dadurch gekennzeichnet sind, daß das A'chinonmolekül mit einem oder mehreren anderen Ringen zusammengekuppelt ist, wodurch die Färbeseigenschaften wesentlich beeinflußt werden. Alle diese Verbindungen haben sich, ebenso wie schon der erste Repräsentant, das Cörulein (aus Gallein), als technisch höchst brauchbare Farbstoffe erwiesen, und es ist daher leicht begreiflich, daß die großen Erfolge der vorgenannten Produkte zu dem Versuch anregten, durch die Verwendung anderer Chromogene zu neuen Farbstoffen der A'chinonreihe mit ähnlichen wertvollen Eigenschaften zu gelangen. Diese Bestrebungen finden ihren Ausdruck einerseits in der Darstellung von Azofarbstoffen aus Komponenten der A'chinonreihe, andererseits aber vor allem in der Synthese von A'chinonoxazinen. Solche entstehen z. B. durch Oxydation von β -Oxy- α -aryldio-A'chinonen oder auch unmittelbar aus deren Ausgangsmaterialien, dem α -Nitro- β -oxy-A'chinon und den in 3-Stellung halogenisierten Derivaten derselben, durch Kondensation mit aromatischen Aminen; im letzteren Falle tritt das Halogen (in 3) in Form von Halogenwasserstoff aus. Kondensiert man die aromatischen Amine mit Purpurin in Gegenwart eines Oxydationsmittels, so entstehen Hydroxylderivate der Oxazine, die (bzw. die entsprechenden Amidoverbindungen) auch ohne Oxydation aus o-Amidophenolen + Purpurinen (oder 4-Amidoalizarin) erhalten werden können. Ob diese Oxazine der A'chinonreihe neben den zahlreichen anderen wertvollen neuen Farbstoffen aus dieser Klasse ihren Platz werden zu behaupten vermögen, muß erst noch die Zukunft lehren.

IX. Indigo.

Die großen materiellen Werte, die bei der Erzeugung dieses heiß umstrittenen Farbstoffes in Frage kommen, lassen es verständlich erscheinen, daß trotz der Fortschritte, die Jahr für Jahr auf diesem Farbstoffgebiet zu verzeichnen waren, auch heute noch die Technik mit nachdrücklichem Bemühen ihr Interesse der ferneren Vervollkommenheit ihrer Methoden und der Erweiterung ihres Besitz-

standes zuwendet. Indien und Java liefern zurzeit etwa 2 Mill. Kilo Indigo, ungefähr ebensoviel entstammt den deutschen Farbenfabriken, und es zeugt sicherlich von einer außerordentlichen Leistungsfähigkeit der chemischen Industrie, wenn es ihr gelungen ist, innerhalb einer so kurzen Spanne Zeit von 10 Jahren den Preis für diesen kostbaren, früher fast ausschließlich in fernen Ländern unter einer heißen Sonne erzeugten Farbstoff auf die Hälfte herabzusetzen. Etwa 15 M kostete 1 kg Indigo 100%ig im Jahre 1896; 7,50 M ist der Preis, für den heute das Erzeugnis deutschen Gewerbfleißes tonnenweise auf dem Markte erscheint; bei kleineren Bezügen soll der Konventionspreis angeblich 8,50 M betragen. Daß derartige Umwälzungen nach den verschiedensten Richtungen starke Wirkungen ausüben vermögen, liegt auf der Hand. Eine der ersten Folgen der stetig sinkenden Preise war ein Ereignis, das man mit ziemlicher Sicherheit voraussehen konnte, nämlich die Übereinkunft zwischen jenen beiden Fabriken, die, vorläufig wenigstens, allein in der Lage sind, den Markt mit Indigo zu versorgen: Zwischen der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik und den Farbenwerken vorm. Meister Lucius & Brüning, von denen die eine vom Glycin der Anthranilsäure, die andere von dem billigeren Phenylglycin ausgehend, den Ringschluß zum Indoxyl erzwingt. Alle Versuche, auf anderem Wege das gleiche Ziel, eine billige Indigosynthese, zu erreichen, scheinen bisher ohne Erfolg geblieben zu sein. Das gilt nicht nur von dem o-Nitrobenzaldehydverfahren, an dessen technischer Ausgestaltung noch in den 90er Jahren des vergangenen Jahrhunderts mit großem Aufwand zäher Energie und mit unüberwindlichem Fleiß gearbeitet wurde, sondern auch, man möchte fast sagen leider, von den überaus eleganten und wissenschaftlich hoch interessanten Synthesen, die die schweizerische Firma Joh. Rud. Geigy & Co. dem erfinderischen Geiste Sandmeyers verdankt. Wenigstens hat bis jetzt von einer technischen Darstellung synthetischen Indigos nach Sandmeyer im großen Maßstabe noch nichts verlautet. Auch darüber läßt sich zurzeit nichts sagen, ob es der Chemischen Fabrik von Heyden, die in den letzten Jahren auf dem Gebiet der Indigosynthese tätig gewesen ist, gelingen wird, im Wettbewerb mit ihren mächtigen Nebenbuhlern sich zu behaupten. Nachdem die alten wichtigsten Indigopatente seit kurzem abgelaufen sind, kann man die Indigofabrikation mehr denn früher als eine Machtfraße ansehen, obgleich nicht übersehen werden darf, daß außer den Kapitalien die technischen Erfahrungen langer Jahre eine wichtige Rolle spielen.

Wie verhält sich nun all dem gegenüber der hart bedrängte natürliche Indigo? Zwar erleidet er ja nicht genau das gleiche Schicksal wie einst das färbende Prinzip der Rubia tinctorum, dessen unbeschränkte Herrschaft als vernichtet gelten mußte in dem Augenblick, da in dem Schmelztiegel kühner und erfindungsreicher Chemiker das „schaumgeborene“ Alizarin erzeugt ward. Wenn auch der Kampf zwischen Naturindigo und synthetischem Produkt noch Jahre hindurch währen mag, so kann es doch heute nicht mehr zweifelhaft sein, welches Ende dieser Kampf nehmen wird. Mögen auch in

den Ländern der bisherigen Erzeugung, Indien, Java, Guatemala, in Zukunft noch mehr oder minder erhebliche Mengen des pflanzlichen Produktes für die Bedürfnisse der einheimischen Bevölkerung und der Nachbarländer kultiviert werden, so wird doch die amerikanische und europäische Textilindustrie, mit Einschluß von England, das bisher das größte Interesse an der Verwendung des Pflanzenindigos hatte, sehr bald auf die Benutzung eines Naturproduktes verzichten, das dem synthetischen gegenüber fast nur Nachteile aufzuweisen hat. Hieran wird auch die Möglichkeit, durch rationelle Kultur (Verbindung z. B. des Stickstoff liefernden Indigobaus mit dem Zuckerrohr), erhöhte Ausbeute und verbesserte Beschaffenheit des Naturproduktes, jahrelange Versäumnisse wieder gut zu machen, nichts wesentliches ändern.

Über diese Frage hat sich in sehr beachtenswerterweise Ch. r. R a w s o n geäußert, der im Auftrage einer indischen Pflanzergesellschaft sehr eingehende und äußerst lehrreiche Untersuchungen über die Kultur der Indigopflanze und die Gewinnung von Indigo aus derselben angestellt und in einer in Indien erschienenen Druckschrift veröffentlicht hat. Eine der bemerkenswertesten Tatsachen, die man der großen Fülle von interessanten Einzelheiten entnehmen kann, ist die Feststellung, daß die Ausbeute an Indigo, die sich von einer gewissen Fläche für den Indigobau geeigneten Landes erzielen läßt, auf das Fünffache des bisherigen Ertrags gesteigert werden kann, wenn man sowohl den Anbau der Pflanze als auch die Gewinnung des Farbstoffs aus ihr (es kommen hierbei vor allem die Blätter in Betracht, da die Stengel nur wenig Indigo, dagegen viel Verunreinigung enthalten) nach verbesserten Methoden vornimmt. Düngung mit phosphorsaurem Kalk sowie Einführung und Züchtung ertragsreicher Sorten (vor allem Natalindigo) sind nach R a w s o n Ansicht zwei weitere Punkte, die die Lage der Indigopflanze bessern könnten.

Es scheint übrigens nicht uninteressant, der Frage näher zu treten, welche Wirkungen denn eigentlich die Fabrikation des synthetischen Indigos und die dadurch möglich gewordene Zurückdrängung des Naturproduktes für die Indigo bauenden Länder haben wird. Vielfach dürften die über diesen Punkt geäußerten Meinungen wohl nicht ganz zutreffend sein, insofern als man geneigt ist, diese Wirkungen einerseits bei weitem zu überschätzen und andererseits dieselben nur als schädlich anzusehen.

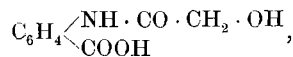
Man kann als bisherigen durchschnittlichen Ertrag an Indigo 100%ig von 1 qm Land mindestens 1 g annehmen (vgl. oben) oder 1000 kg = 1 t von 1 qkm. Nimmt man ferner an, daß der augenblickliche, wohl in den letzten Jahren gestiegene Weltverbrauch etwa 7,500 t beträgt oder demnächst betragen wird infolge des niedrigen Preises, so würden 7,500 qkm, d. i. eine Fläche von der Größe des Großherzogtums Hessen ausreichen, um diesen Bedarf mit Leichtigkeit zu decken. Da Indien bisher aber nur etwa die Hälfte der gesamten Erzeugung geliefert hat, so würde bei gänzlicher Aufgabe des Indigoanbaues eine Fläche von der Größe des Herzogtums Sachsen-Meiningen (ca. 2500 qkm) oder höchstens des Großherzogtums Sachsen-Weimar-Eisenach (ca. 3600 qkm) außer Kultur gesetzt und für

andere Verwendungsarten frei werden. Der Flächeninhalt von Britisch-Vorderindien beträgt aber etwa 3000 000 qkm, und der Ausfuhrhandel dieses Landes erreicht nahezu die Höhe von 2 Milliarden M. Man ersieht aus diesen Zahlen ohne weiteres, daß der Wettbewerb des künstlichen Indigos zwar für die Händler eine Sache von Bedeutung ist, daß aber das durch dies Ereignis betroffene Land nur etwa $\frac{1}{10}\%$ des Gesamtflächeninhalts beträgt, und daß der auf dieser Fläche erzeugte Indigo seinem Wert nach — hoch gerechnet — nur etwa 1—2% der gesamten Ausfuhr ausgemacht hat. Übrigens ist es eine wohlbekannte Tatsache, daß der Ryot, der eingeborene Indigobauer, nur sehr wenig Interesse am Indigobau hat. Schon in früheren Jahren ist darauf hingewiesen worden, daß bei den eigenartigen politischen Verhältnissen der Eingeborenen in keiner Beziehung irgend welchen wesentlichen Nutzen von seiner Tätigkeit hat, sondern daß dieser den Herren des Landes und den Händlern zufällt. Deshalb wurde die Erfindung eines Indigoersatzes nicht als ein Unglück, sondern geradezu als ein Segen angesehen. Widerspricht es nicht allen Gesetzen einer gesunden Volkswirtschaft, wenn ein Land, das kaum in der Lage ist, seine dichte Bevölkerung notdürftig zu ernähren, und das Jahr aus Jahr ein mit entsetzlichen Hungersnöten zu kämpfen hat, einen Teil seines Bodens dazu benutzt, um für das Ausland Farbstoffe zu erzeugen, statt ihn zum Getreidebau zu verwenden? Auf 3000 qkm Ackerland lassen sich in Indien etwa 750 000 t Weizen im Werte von ca. 75 Mill. M erzielen, während bei den heutigen Weltmarktpreisen die gesamte frühere indische Indigoernte kaum die Hälfte dieses Wertes erreicht. In Java ist man vielfach in den letzten Jahren von der Indigokultur zum Anbau von Zucker und Tabak übergegangen.

Was die technischen Neuerungen auf dem Gebiet der Indigofabrikation anlangt, so beziehen dieselben sich, wie schon oben angedeutet, vorwiegend auf das Heumannsche Verfahren, das zwar heute für jedermann freigegeben ist, dessen technische Ausführung aber an solche Voraussetzungen geknüpft ist, daß nur wenige Unternehmungen Lust verspüren dürften, sich an eine so große Aufgabe heranzuwagen, besonders in Anbetracht des Umstandes, daß eine Reihe von Einzelheiten der Darstellung durch besondere Patente geschützt sind, so z. B. die Darstellung der Ausgangsmaterialien, vor allem aber die Art der Verschmelzung, bei der die Anwendung des Vakuums eine außerordentlich wichtige, noch nicht völlig aufgeklärte Rolle spielt, die mit der Vertreibung von Luft und Wasser noch nicht erschöpft zu sein scheint. Es ist in hohem Maße bemerkenswert, daß selbst das einfachste Phenylglycin, $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{NH}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{COOH}$, in Zukunft vielleicht das alleinige Ausgangsmaterial für die Indigosynthese, bei Anwendung des Vakuums eine wesentlich höhere Ausbeute an Indigo liefert, als bei der gewöhnlichen Art der Verschmelzung; nicht ohne Interesse ist auch die Tatsache, daß beim Durchleiten von Ammoniak durch die Alkali-Erdalkalischmelze die Ausbeute auf etwa 40% gesteigert, somit also mehr als verdoppelt werden kann. Durch die Verwendung von Na_2O als wasserentziehendes Mittel ließ sich ebenfalls eine Ausbeute von etwa 50% der Theorie erzielen. Als Ersatzmittel der

Alkalien und Erdalkalien bei der Indigoschmelze wurden neuerdings, außer den Alkalimetallen, ihren Alkoholaten und Amiden, auch noch die Nitride, Carbide und Hydrüre der Alkalien und alkalischen Erden in Vorschlag gebracht, ferner die Oxyde der Alkalien (s. oben) und des Ba, sowie gewisse Legierungen und Amalgame derselben.

Für die Darstellung der als Ausgangsmaterialien dienenden arylierten Glycine kommen heute im wesentlichen drei verschiedene Methoden in Betracht: 1. Einwirkung von Monochloressigsäure auf die betreffenden Amine, z. B. $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{NH}_2 + \text{Cl}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{COOH} \rightarrow \text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{NH}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{COOH} + \text{HCl}$. Die nicht unbedeutende Bildung von Nebenprodukten bei dieser Art der Darstellung des Phenylglycins kann durch Anwendung eines großen Überschusses an Anilin wesentlich verringert werden. 2. Verseifung der Nitrile der Glycine, welche letztere wiederum auf mannigfache Weise, z. B. nach dem Schema $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{NH}_2 + \text{CH}_2\text{O} + \text{HCN} \rightarrow \text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{NH}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CN}$, erzeugt werden können. 3. Einwirkung von Amidoessigsäure auf Halogenaryle, eine Methode, die technische Bedeutung wohl nur für die Darstellung des Glycins aus Amidoessigsäure (bzw. deren Oxalyl-derivat) und o-Chlorbenzoesäure (in Gegenwart von Cu oder Cu-Salzen) besitzt. Benutzt man statt der Chloressigsäure die Glykolsäure, $\text{HOCH}_2\cdot\text{COOH}$, so entsteht durch Kondensation mit Anthranilsäure nicht das entsprechende Glycin, sondern die o-Carbonsäure des Glykolsäureanilids



die auffallenderweise aber gleichfalls bei der Verschmelzung, offenbar nach vorhergehender Umlagerung, in Indoxyl übergeht.

Für die Reinigung des Indigos von Nebenprodukten, von denen auch der synthetische Farbstoff bekanntlich nicht frei ist, wurden Pyridin und Phenol sowie Phenoläther empfohlen, die die Verunreinigungen lösen. Ein anderes Verfahren beruht darauf, daß die bei der Verschmelzung und Oxydation entstandenen Fremdkörper beim Erhitzen des rohen Indigos auf höhere Temperaturen (200 bis 270°) zersetzt werden und gasförmig entweichen. Auch von der Tatsache, daß Indigo sich in H_2SO_4 -haltigem Eisessig leicht, auch schon in der Kälte, löst, läßt sich für die Zwecke der Reinigung Gebrauch machen, indem man der Eisessig-Schwefelsäurelösung Natriumsulfat hinzusetzt und alsdann den Eisessig abdestilliert, was ohne Gefahr einer Sulfonierung geschehen kann. Aus dem zurückbleibenden Indigosulfat läßt sich der Farbstoff in reiner Form gewinnen. Bei den ungeheuren Mengen Indigo, deren Reinigung täglich in Frage kommt, würde ein einfaches aber gleichzeitig auch billiges und sicher wirkendes Verfahren von großer technischer Bedeutung sein. Nicht unwesentlich für die Verwendung des Indigos in der Küpe ist die Beschaffenheit des Farbstoffs insofern, als kristallinischer Indigo sich wesentlich langsamer verküpt. Die Schwierigkeiten, die sich hieraus ergeben, lassen sich z. B. dadurch vermeiden, daß man Indigo vorsichtig in konz. H_2SO_4 löst und die Lösung alsdann genügend mit Wasser verdünnt, wobei sich der Farbstoff in sehr fein verteilter Form ausscheidet. Auf ähnlichen Grundsätzen beruht ein Verfahren, nach

dem Indigo, in Gegenwart von Alkohol, in Alkali- und Erdalkaliadditionsprodukte übergeführt wird, die durch Zusatz von Wasser unter Abscheidung des Farbstoffs dissoziiert werden.

Außerordentlich zahlreich sind die Vorschläge, die sich auf die Darstellung von Halogen- (Chlor- und Brom-)derivaten des Indigos beziehen, und aus denen mit Deutlichkeit hervorgeht, welche Bedeutung man diesen Verbindungen, die durch einen roteren Ton ausgezeichnet sind und daher zum Nuancieren Verwendung finden können, in technischen Kreisen beimißt. Die Schwierigkeiten, die sich der Verknüpfung der Halogenabkömmlinge des Indigos (z. B. Indigo R und R R, Bromderivate des Indigotins) anfänglich entgegenstellten, haben sich überwinden lassen durch die Verwendung der in jüngster Zeit hergestellten energisch reduzierenden Hydrosulfitabkömmlinge, die, wie bekannt, auch für die Druckerei und Färberei des Indigos selbst eine steigende Bedeutung erlangt haben, auf die hier aber nicht näher eingegangen werden kann.

X. Farbstoffe aus verschiedenen Gruppen.

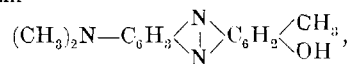
Als Beispiel dafür, wie durch neu auftretende Bedürfnisse die Bedeutung technischer Erzeugnisse verändert werden kann, dafür lassen sich in neuester Zeit auf dem Farbstoffgebiet die Indophenole und Indamine anführen. Diese Körperklasse, die in den Verbindungen $\text{H}_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N} \equiv \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{O}$ und $\text{H}_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N} \equiv \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH}$ ihre einfachsten Vertreter aufweist, hat wegen ihrer äußerst geringen Beständigkeit gegen Säuren nur eine sehr beschränkte direkte Verwendung in der Färberei gefunden, trotz der an sich sehr wertvollen Farbtöne, die sich mit Hilfe dieser Farbstoffe erzielen lassen. Ihre Bedeutung lag, von einzelnen Ausnahmen abgesehen, fast ausschließlich in der Möglichkeit, sie durch weitere Kondensationen unter Ringbildung in die beständigeren Chinonimidfarbstoffe (Azine, Ox- und Thiazine) überzuführen, wobei ihre Isolierung in der Regel nicht erforderlich, vielfach auch gar nicht einmal ausführbar ist. Ihre Wichtigkeit hat aber in den letzten Jahren eine ganz erhebliche Steigerung erfahren durch den Umstand, daß sie und ihre Reduktionsprodukte, die Leukoindophenole und -indamine ($\text{H}_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{OH}$ und $\text{H}_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH}_2$), sehr wertvolle Ausgangsmaterialien für die Darstellung von Schwefelfarbstoffen abgeben, wobei ihre verhältnismäßig einfache und leichte Gewinnung (nach dem Schema $\text{H}_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH}_2 + \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{OH} + 2\text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N} \equiv \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{O} + 2\text{H}_2\text{O}$) ihre praktische Verwertbarkeit noch begünstigt. So finden sich denn in der neueren Patentliteratur eine Reihe von Patenten, die einerseits die Verbesserung der bekannten, aber vielfach mangelhafte Ausbeuten liefernden Methoden zur Darstellung von Indophenolen und Indaminen bezwecken, und andererseits vor allem solche, die die Überführung derselben in Schwefelfarbstoffe zum Gegenstand haben.

Die den bisherigen Erfahrungen über die Einwirkung von Acylresten auf die Kombinationsfähigkeit von Aminen gegenüber Diazoverbindungen scheinbar widersprechende Tatsache, daß in den Arylsulfonaryliden, $\text{R} \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{NH} \cdot \text{R}_1$, die Kombi-

nationsfähigkeit erhalten bleibt, findet bei der Indophenolsynthese ein Seitenstück darin, daß die Arylsulfon-p-diamine, z. B. $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH}_2$, bei gemeinsamer Oxydation mit geeigneten Phenolen in Indophenole übergehen.

Auffallend ist die Tatsache, daß auch bei der gemeinsamen Oxydation von p-Chlorphenol und alkylierten p-Diaminen bzw. -Amidophenolen indophenolartige Produkte entstehen, die aber wohl eine o-chinoide Konstitution besitzen müßten. In der Regel entstehen aus Indophenolen und Indaminen Schwefelfarbstoffe von blauer, blauschwarzer und blaugrüner Nuance, wie sie aus Abkömmlingen des Diphenylamins zu erwarten sind (Thionblau, Immedialindon, Pyrogenindigoblau, Auronal). Denn im Laufe der Zeit hat das ungeheure reiche Material erlaubt, gewisse allerdings mehr äußerliche Gesetzmäßigkeiten aufzustellen, aus denen geschlossen werden kann, welche Eigenschaften die in der Schwefelschmelze entstehenden Farbstoffe aufweisen werden. So z. B. entstehen aus den Acylabkömmlingen der m-Diamine, wie sie mittels Ameisen-, Oxal- und p-Toluolsulfonsäure oder CS_2 leicht erhältlich sind, eventuell in Gegenwart von m-Diaminen oder m-Amidophenolen oder anderen indifferenten Basen, wie Benzidin, und ebenso auch aus Triaminen gelbe bis braune Farbstoffe (Immedialgelb und -orange, Eklipsegelb, Thiongelb), während die p-Aminophenole und ihre Generatoren (z. B. Dinitrophenol 2, 4, 1), ähnlich wie die Diphenylaminderivate, Violett und Schwarz liefern (Schwefelschwarz, Thiophenol-schwarz, Thionschwarz, Thiogenschwarz).

Ein Gegenstand heißen Bemühens ist die Darstellung echter roter Schwefelfarbstoffe geblieben. Bisher wenigstens ist es aber nicht gelungen, in dieser Richtung die gleichen Erfolge zu erringen wie auf dem Gebiet des Schwarz, Blau und Gelb. Man hat sich dadurch geholfen, daß man einerseits von fertigen Farbstoffen, z. B. Trioxypyphenylosindulin, oder, für bordeauxrote Schwefelfarbstoffe, von dem Azin



ferner von Gallocyaninen und Anthrachinonderivaten ausging und in diese Zwischenprodukte durch Schwefelung die zur Erzeugung genügender Löslichkeit und Echtheit erforderlichen SH-Gruppen einführte. Andererseits hat man rote Azofarbstoffe dargestellt, die durch die Gegenwart von SH-Gruppen besonders ausgezeichnet sind. Diese besitzen sowohl genügende Löslichkeit in Schwefelalkali, als auch erlangen sie durch Oxydation der Mercaptanzu Disulfidgruppen ($\text{R} \cdot \text{SH} + \text{O} + \text{HS} \cdot \text{R} \rightarrow \text{R} \cdot \text{S} \cdot \text{S} \cdot \text{R} + \text{H}_2\text{O}$) ausreichende Schwerlöslichkeit in Wasser und damit Seifenechtheit usw. So z. B. entsteht aus Nitroamidothiophenol (diazotiert) + β -Naphthylamin der Azofarbstoff $\text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)(\text{SH}) \cdot \text{N}_2 \cdot \text{C}_{10}\text{H}_6 \cdot \text{NH}_2$. Derselbe ist in schwefelalkalihaltigem Wasser löslich genug, um ihn in üblicher Weise auf ungebeizter Baumwolle zu färben. Behandelt man ihn alsdann mit einem Oxydationsmittel (CuSO_4 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, H_2O_2 usw.), so vereinigen sich zwei Moleküle des Monoazofarbstoffes zu dem Disulfid $\text{H}_2\text{N} \cdot \text{C}_{10}\text{H}_6 \cdot \text{N}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2) \cdot \text{S} \cdot \text{S} \cdot (\text{NO}_2) \cdot \text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{N}_2 \cdot \text{C}_{10}\text{H}_6 \cdot \text{NH}_2$, das in Wasser unlöslich ist und daher gegenüber dem Ausgangsfarbstoff eine ganz wesentlich

erhöhte Waschechtheit aufweist. Ähnlich dem Nitroamidothiophenol verhalten sich das Amidothiophenol und das Diamidothiophenol, welches letzteres, ähnlich dem m-Phenylendiamin, von dem es sich ableitet, auch leicht als Azokomponente mit Diazoverbindungen reagiert. Auch auf Seide und Wolle lassen sich die Thiophenolazofarbstoffe in der einfachen üblichen Weise färben und durch Oxydation befestigen.

Obschon es nicht uninteressant wäre, tiefer in das Gebiet der Schwefelfarbstoffe einzudringen, um eine genauere Übersicht über die bisher verwendeten Ausgangsmaterialien, die mannigfaltigen Schmelzverfahren und die dadurch erhaltenen, nach Farbe, Ton, Konstitution und Echtheitseigenschaften verschiedenen Farbstoffe zu gewinnen, so scheint es doch zweckmäßiger, eine eingehende Betrachtung noch zu verschieben, bis ein wenigstens vorläufiger Abschluß erreicht ist, und auch die Erforschung der Konstitution, die in letzter Zeit mehrfache Förderung von verschiedenen Seiten erfahren hat, diejenige sichere Erkenntnis gewährt, die auf den anderen Gebieten der Teerfarbchemie seit Jahrzehnten nicht nur der Befriedigung eines ernststen Wissensdranges diene, sondern auch die Grundlage für weitere, Technik und Wissenschaft befruchtende Forschungen bildete. Es mag hier genügen festzustellen, daß auch in den letztvergangenen Jahren die Schwefelfarbstoffe von ihrer großen Bedeutung nichts verloren haben, sondern im Gegenteil, wenn auch in langsameren Tempo wie anfänglich, auf dem Gebiete der Baumwollschwarzfärberei stetig weiter vorgedrungen sind und dadurch, wie schon früher erwähnt, die Verwendung der kompliziert gebauten und auch nicht immer einfach zu färbenden Polyzazofarbstoffe stark eingeschränkt haben. Die neueren Verfahren, die die Schwefelfarbstoffe auch zum Färben der tierischen Fasern (Wolle, Leder, Seide) brauchbar zu machen versuchen, beanspruchen vorläufig wohl mehr wissenschaftliches als praktisches Interesse, während die in letzter Zeit bekannt gewordenen Methoden des Druckens, Färbens, Entwickelns, Reservierens und Ätzens von Schwefelfarbstoffen wirklichen Bedürfnissen der Technik entsprungen sind, die in mehrfacher Hinsicht auch tatsächlich eine gewisse Befriedigung gefunden haben. Dem Übelstand, daß die Schwefelfarben beim Drucken die Kupferwalzen angreifen, hat man z. B. dadurch erfolgreich abzuwehren versucht, daß man die Farbstoffe ohne Na_2S , sondern nur mit einer Mischung von S und NaHCO_3 aufdruckt, so daß sich erst nachträglich bei höheren Temperaturen das für den Druckprozeß erforderliche Na_2S bilden kann. Das sogenannte „Bronzieren“ der Färbungen (infolge vorzeitiger Oxydation des Farbstoffs, wodurch er sich unlöslich abscheidet) läßt sich z. B. durch Zusatz von Ölen zum Färbebad (die die Luft abschließen) vermeiden. Interessant sind auch diejenigen Färbe- und Druckverfahren, die vor allem auf der Reduzierbarkeit der Schwefelfarbstoffe zu Leukoverbindungen beruhen, die nach Art des Indigoweiß aus der Küpe gefärbt werden können, und schließlich das Verfahren zum Färben von Halbseide (Baumwolle + Seide) unter Zusatz von Kasein, wodurch nur die Baumwolle angefärbt wird.

Zum Schluß noch einige Worte über das Anilinschwarz. Bekanntlich ist dessen Erzeugung

auf Baumwolle deshalb besonders schwierig, weil die beiden Hauptforderungen, Echtheit der Schwarzfärbung und Schonung der besonders gegen Säuren empfindlichen Fasern, sich nur auf Grund langer Erfahrung und sehr sorgfältigen Arbeitens erfüllen lassen. Für die in der Kunst der Anilinschwarzfärberei Unkundigen ist die Einführung der Schwefelfarbstoffe ein bedeutungsvolles Ereignis geworden, und sicherlich ist dem Anilinschwarz dadurch nicht unerheblich Abbruch getan worden. Für Wolle hat dasselbe zwar niemals Wichtigkeit besessen; dagegen macht sich in letzter Zeit für Anilinschwarz auf gemischten Geweben (Baumwolle + Wolle) ein gewisses Interesse bemerkbar, weil es mit den gewöhnlichen Halbwollschwarzfarbstoffen in der Regel nicht leicht ist, dem abweichenden Verhalten der verschiedenartigen Fasermaterialien bei der Farbstoffaufnahme genügend Rechnung zu tragen. Daher eine Ungleichheit des Farbentons und der Tiefe. Die Schwierigkeiten, die sich bei der Anilinschwarzfärberei aus den reduzierenden Eigenschaften der Wolle ergeben, haben sich auch bei gemischten Geweben leicht dadurch beseitigen lassen, daß man die Wolle mit Berlinerblau vorfärbt und das Schwarz alsdann in der für Baumwolle üblichen Weise entwickelt.

Dresden, April 1906.

Laboratorium für Farbchemie
und Färbereitechnik der Technischen
Hochschule.

Elektrische Versuchsöfen mit kleinstückiger Kohlewiderstandsmasse.

Mitteilung aus der chemisch-technischen Versuchsanstalt
bei der königl. Porzellan-Manufaktur Berlin.

Von Dr. M. SIMONIS und Dr. R. RIEKE.

(Eingeg. den 7./5. 1906.)

Es sollen im folgenden kurz einige Ofentypen beschrieben werden, die, auf dem Bronn'schen Verfahren¹⁾ elektrischer Widerstandserhitzung beruhend, vor allen dazu bestimmt sind, als keramische Versuchsöfen zu dienen, aber auch weiteren Kreisen von Interesse sein dürften²⁾.

Die zuerst von uns benutzten Öfen bestanden aus einer horizontalen Schamotterinne von hufeisenförmigem Querschnitt, die an beiden Seiten mit Kohleelektroden geschlossen war. Letztere besaßen eine zentrale Durchbohrung, durch die ein Schamottedoppelrohr, dessen innerer Durchmesser 6 cm betrug, führte. Dieses Heizrohr war mit einer ca. 2 cm dicken Schicht von Kohlegries umgeben; das Ganze wurde mit Schamotteplatten bedeckt, um die Verbrennung der Kohle einzuschränken, und ruhte auf festen Schamotteständern. Das eine Ende des Heizrohres wurde mittels eines Schamottestöpsels verschlossen, das andere, um eine bequeme

1) Sprechsaal 37, 1451, 1491 u. 1531 (1904); diese Z. 12, 460 (1905);

2) Bezüglich der Einzelheiten verweisen wir auf Sprechsaal 39, 591 und 635 (1906).