

man selbst davon zu überzeugen, daß er meine Äußerungen, wie auch die der anderen, von ihm als (unfreiwillige) Eideshelfer angerufenen Chemiker fortdauernd mißverstehet und entstellt, und daß seine ganze vorstehende Auslassung nichts als ein leidenschaftliches, schlimmer als einseitiges Plaidoyer pro domo ist. Ohnehin bin ich überzeugt, daß dieser Eindruck sich allen den Lesern, an deren Urteil mir gelegen ist, von selbst aufdrängen wird, und daß diese Leser sich nicht der Mühe entziehen werden, seine und meine Argumente gegeneinander abzuwägen, ohne sich durch kühne Behauptungen irre machen zu lassen. Gegenüber den zahlreichen, von Berl und mir angestellten Versuchen, die sich den Bedingungen der Kammer soweit als möglich anpassen und aus denen unsere theoretischen Ansichten über den Kammerprozeß herausgewachsen sind, unternimmt Herr Neumann keinerlei theoretische Kritik, geschweige denn eine experimentelle Widerlegung, sondern versucht sie nur durch einige höhnische Wendungen zu diskreditieren. Das ist noch nicht einmal „Papierchemie“, und ich lehne es ab, mit Herrn Neumann weiter zu diskutieren. Gegenüber einem sachlichen Gegner wird man mich stets auf dem Platze finden. Am wenigsten ist mir davor bange, daß der Ton äußerster Geringschätzung, in dem mich Herr Neumann nach 48 Jahren öffentlicher Tätigkeit in meinem Fache zu behandeln beliebt, mir in den Augen der Fachgenossen schaden werde¹⁾.

Zürich, 31./1. 1907.

Über die Bildung neuer Polyazofarbstoffe auf Grund einer neuen, bisher nicht erkannten Gesetzmäßigkeit.

Von Ludwig Paul-Sträßburg i. E.

(Eingeg. d. 24./7. 1906.)

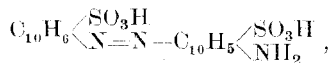
Es ist bisher als feststehend angenommen worden, daß sich Polyazofarbstoffe nur bilden können, wenn die als Komponenten verwandten Monoazofarbstoffe, die sog. primären Gruppen, wie die Hydroxylgruppen im Resorcin, Dioxynaphtalin-1,8, oder die Hydroxyl- und Amidogruppe wie im Amidonaphtol, enthalten. Damit ist ausgesprochen, daß die Einwirkung einer Diazoverbindung nur so oft auf ein zweites, als Komponente zu bezeichnendes Molekül erfolgen kann, als dieses Hydroxyl- oder Amidogruppen, oder beide zusammen, und zwar in einer bestimmten Stellung, enthält.

Sind demnach, wie im α -Naphthylamin oder β -Naphtol, nur eine Hydroxyl- bzw. Amidogruppe vorhanden, so ist der Eintritt von mehr als einer Diazoverbindung ausgeschlossen. Dieses wird nur dann ermöglicht, wenn, wie gesagt, der gebildete Monoazofarbstoff eine zweite Hydroxyl- oder Amido-

gruppe in gewisser Stellung enthält, oder gleich von vornherein eine Komponente gewählt wird, welche primäre Gruppen enthält. Eine eingehendere Behandlung dieser Verhältnisse findet sich in meinem Aufsatz: Systematik der Azofarbstoffe.¹⁾

Esgelten somit eine große Anzahl von bekannten Azofarbstoffen, nämlich diejenigen, denen die sog. primären Gruppen fehlen, für indifferent gegenüber einer Diazoverbindung. Nach meinen in letzterer Zeit angestellten Versuchen trifft letzteres aber nicht zu. Nicht daß es mir gelingen wäre, nachzuweisen, daß man unter Umständen ein zweites Mol einer Diazoverbindung, z. B. Diazobenzol in Phenol einführen könnte. Hierfür besteht nach wie vor die Gesetzmäßigkeit, daß für je ein Molekül Diazobenzol eine Hydroxyl- oder Amidogruppe in der Komponente vorhanden sein muß. Aber man hat bei weiterer Einwirkung eines zweiten Moleküls einer Diazoverbindung auf einen bereits fertig gebildeten Monoazofarbstoff immer nur den als Komponente verwandten Bestandteil, nicht den Diazorest im Auge zu behalten.

Wer jemals im hoffnungsfreudigen Gefühle, welches die Entdeckung einer neuen diazotierbaren Base mit sich bringt, schnell einige Kombinationen, namentlich mit Naphthionsäure, ausgeführt hat und dabei eine mehr als notwendige Menge Nitrit verwendet, wird bestätigen, daß er stets einen schönen roten, sehr leicht löslichen Farbstoff erhält. Dieser ist nun nicht das erhoffte Kombinationsprodukt, sondern der Monoazofarbstoff



der durch die Einwirkung eines Moleküls Diazonaphtalinsulfosäure auf Naphthionsäure entsteht.

Rein dargestellt hat dieser Farbstoff auch viel bestechendes. Nicht nur, daß er schwachsaure auf Wolle geht mit satter kongorotähnlicher Farbe, er läßt sich auch auf ungebeizte Baumwolle fixieren, wenn dem Färbbad etwas Kochsalz zugesetzt wird, und die Temperatur des Bades ca. 25–30° bleibt. Aber auch diese Freude ist nur vorübergehend, denn eine Behandlung mit heißem Wasser, mehr noch mit heißer Seifenlösung, entfärbt den Strang vollständig. Da liegt denn der Gedanke nahe, durch eine Behandlung mit Tetrazodiphenyl die Substantivität dieses Farbstoffes zu erhöhen, wenn nicht dieser Einwirkung das Fehlen sogenannter primärer Gruppen entgegensteht. Nirgends aber gilt das „Probieren geht über Studieren“ mehr, als in der technischen Chemie, die mit ihrem Empirismus große Erfolge zu verzeichnen hat und der Theorie in der Regel vorausgeeilt ist.

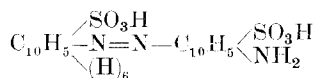
Auch hier bestätigt sich das in vollem Umfang. Fügt man eine Tetrazoverbindung zu einer Lösung des aus zwei Molekülen Naphthionsäure gebildeten Monoazofarbstoffes, so verschwindet die Tetrazoverbindung unter Bildung eines schwarzbraunen Niederschlags, der als wirkliches Zwischenprodukt zu weiteren Kombinationen fähig ist. Eine Erklärung dieses Vorganges ergibt sich leicht durch eingehende Überlegung, die zu der Überzeugung

¹⁾ (Nachdem nun beide Parteien mehrfach zu Worte gekommen sind, schließen wir hiermit die Diskussion bis zur Beibringung neuen experimenteller Materials.

Die Redaktion.

¹⁾ Diese Z. 1904, S. 1899.

führt, daß eigentlich kein Grund vorhanden ist, der eine weitere Einwirkung einer Di- bzw. Tetrazoverbindung ausschließen sollte. Der Farbstoff



ist entstanden, daß ein Molekül diazotierter Naphthionsäure in ein zweites Molekül Naphthionsäure eingreift und ein drittes Wasserstoffatom dabei ersetzt. Dieses dritte Wasserstoffatom bleibt aber in der als Diazoverbindung wirkenden Naphthionsäure unbesetzt. Aus dem Grunde ist nicht gut einzusehen, warum nicht auch der Aminrest einer erneuten Einwirkung einer Diazo- bzw. Tetrazoverbindung zugänglich sein soll. So gut sich die Diazonaphthalinsulfosäure einen Platz in dem zweiten Molekül Naphthionsäure sucht, ebenso sollten Diazobenzol, Diazoazobenzol, Nitrodiazobenzol, Diazoacetanilid, Tetrazodiphenyl das dritte Wasserstoffatom (H_6) des Aminrestes ersetzen können. Die darauf bezüglichen Versuche haben diese Erwägungen in jeder Hinsicht bestätigt. Dadurch hat sich die Gesetzmäßigkeit ergeben:

Alle Monoazofarbstoffe, welche aus Diazonaphthalin oder Diazonaphthol bzw. deren Sulfosäuren gebildet sind, nehmen noch ein weiteres Molekül einer Diazo- bzw. Tetrazoverbindung auf.

Auf die Komponente kommt es zunächst nicht an, und darin liegt die Verschiedenheit von der bisher geübten Bildungsweise von Polyazofarbstoffen, die stets darauf bedacht war, das Molekül des Farbstoffs, sofern eine Einsicht in den Prozeß überhaupt möglich war, durch Eintritt einer Diazo- bzw. Tetrazoverbindung in die Komponente zu verlängern. Ausgeschlossen ist natürlich der Fall, der auch nicht hierher gehört, daß der Aminrest, wie bei allen aus Diazonitrobenzol gebildeten Monoazofarbstoffen, eine weiter diazotierbare Amidogruppe enthält, wodurch eine Verlängerung des Moleküls auch vom Aminrest aus möglich ist.

Diese neu erkannte Fähigkeit gewisser Aminreste, kombinationsfähig zu sein, bezeichne ich mit *aminkombiniert*.

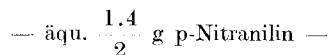
Ist die Komponente primärer Natur, so wird natürlich nach erfolgter Aminkombinierung ein weiterer Eintritt von Diazo- oder Tetrazoverbindung in die Komponente erfolgen, vielleicht auch umgekehrt. Enthält das Amin aber primäre Gruppen, so kann die Aminkombination zweimal, sauer und alkalisch, möglich sein. Noch komplizierter gestaltet sich die weitere Einwirkung von Diazo- oder Tetrazoverbindungen, wenn sowohl Aminrest wie Komponente primärer Natur sind.

Versuche.

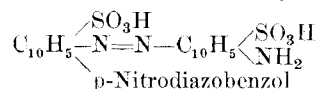
Das Ausgangsmaterial, der Monoazofarbstoff I. Naphthionsäure-Azonaphthionsäure, entsteht leicht bei der Einwirkung von diazotierter Naphthionsäure auf Naphtionat im Verhältnis ein zu zwei Molekülen. Das zweite Molekül Naphtionat dient zur Umlagerung der anfangs gebildeten Diazoamidoverbindung und wird wieder gewonnen. Dies ist um so leichter möglich, als die Farbstoffsäure sehr leicht löslich ist, weshalb auch von einer Abscheidung derselben Abstand genommen wurde.

Der Farbstoff — kurz Rotbasis — färbt Wolle sauer und neutral, ungebeizte Baumwolle bei 30 bis 40° mit Kochsalz schön rot an. Wie schon erwähnt, wird letzterer Färbung der Farbstoff durch Seifenlösung vollständig entzogen.

1. Einwirkung von p-Nitrodiazobenzol. Werden 250 ccm einer Rotbasislösung, entsprechend $\frac{1}{200}$ Mol., mit einer Lösung von p-Nitrodiazobenzol



gemischt, so entsteht ein rotbrauner Niederschlag, der sich durch Zusatz einer Lösung von essigsauerm Natrium oder Soda 1:10, vermehrt. Ein kleiner Überschuß von p-Nitrodiazobenzol wird durch eine kleine Menge Rotbasislösung fortgenommen und danach der entstandene Niederschlag



abfiltriert; derselbe löst sich in heißem Wasser und färbt Baumwolle wenig, Wolle aber rotbraun an.

2. Tetrazodiphenyl. Fügt man zu einer Lösung von Rotbasis so lange Tetrazodiphenyl als bei schwach sodaalkalischer Reaktion ein Niederschlag entsteht, oder bis sich durch Papierreaktion mittels R-Salzlösung Tetrazodiphenyl nachweisen läßt, so erhält man schließlich einen rotbraunen Niederschlag, der nur spurenhafte Tetrazodiphenyl enthält. Abfiltriert und etwas ausgewaschen, läßt sich dieser mit Komponenten vereinigen. Man erhält mit:

1. Naphtionat auf ungebeizter Baumwolle einen roten Farbstoff,
2. Resorcin einen roten Farbstoff,
3. Salicylsäure einen braunorange Farbstoff,
4. Carbolsäure einen bräunlichorange Farbstoff,
5. R-Salz einen violetten Farbstoff, Wolle blaubraun,
6. Schaeffer'scher β -Naphtholsulfosäure einen fahlblauroten Farbstoff,
7. γ -Amidosäure einen braunvioletten Farbstoff, Wolle rötlichbraun,
8. H-Säure einen blauvioletten Farbstoff, Wolle rötlichbraun,
9. α -Naphthylamin einen rotvioletten Farbstoff, Wolle rötlichbraun.

Der Schwerpunkt der Nuance liegt demnach bei Rot. Jedenfalls zeigt der normale Verlauf bei Herstellung des zunächst am meisten interessierenden Farbstoffs Nr. 1 (Naphthionsäurefarbstoffs), namentlich sein Verhalten gegen die Baumwollenfaser, daß die Bildung im angedeuteten Sinne stattfindet. Es bedarf ja keiner besonderen Frage, daß der technischen Verwendung aller dieser Farbstoffe die heutige Lage der Azofarbenindustrie entgegensteht, so daß selbst eine geringfügige Erschwerung des Moleküls und somit des Einstandspreises, die Herstellung dieser Farbstoffe im Großen ausschließt. Denn wenn auch substantive rote Polyazofarbstoffe vom obigen Typus immer etwas vor dem Kongorot usw. voraushaben werden, die Säureempfindlichkeit und somit die Schweißunechtlichkeit bleibt bestehen. Deswegen ist es ja verständlich, daß bei der technischen Prüfung das Augen-

merk sich zunächst mehr auf die Reaktion selbst, als auf die einzelnen Farbstoffe richten wird.

Nur sollte die Prüfung nicht zu oberflächlich sein, daß sie drei verschiedene Resultate zeitigt. Einmal sollen die von mir hergestellten Zwischenverbindungen Diazoamidoverbindungen sein, dann wieder sei bei Einwirkung von diazotiertem Chloranilin eine Spaltung erfolgt, und schließlich wurde die Reaktion als neu und normal verlaufend hingestellt. In den beiden ersten Fällen müßte sich immer wieder der ursprüngliche Monoazofarbstoff zurückbilden, während ein beigemengter bekannter Kongofarbstoff die Substantivität veranlaßte. Das ist aber nicht der Faßl, wie man sich leicht durch die kleine Mühe überzeugen kann, wenn man eine Lösung des Farbstoffs 1 mit ungebeizter Baumwolle behandelt. Ein derartiger in der Hitze ausgeführter Versuch hinterläßt ein vollständig farbstofffreies Bad, was eben unmöglich wäre, wenn nur eine Spur des ursprünglichen Monoazofarbstoffs zugegen wäre.

Des weiteren wurde die Einwirkung von Diazobenzol und Diazobenzolsulfosäure festgestellt. So erzeugt beispielsweise Diazobenzolsulfosäure, zu einer Lösung von Rotbasis gefügt, einen gallertartigen, blauschwarzen Niederschlag. Die Reaktion wird durch Zusatz von essigsaurem Natrium oder Sodalösung vollendet. Durch Zusatz von Kochsalz verwandelt sich der gallertartige Niederschlag in einen körnigen und wird dadurch abfiltrierbar. Der Farbstoff färbt Baumwolle und Wolle gelbstichig rot, der aus Diazobenzol mehr orange.

Statt der Rotbasis, welche eine Amidoazonaphtalindisulfosäure darstellt, wurde das Amidoazonaphtalin selbst verwandt. Die Einwirkung von Tetrazodiphenyl geschieht am besten in alkoholischer Lösung, wobei ein schwarzer Niederschlag erhalten wurde, der sich mit R-Salz zu einem schwer löslichen violetten Farbstoff kombiniert.

Auch die

II. Monosulfosäure des Amidoazonaphtalins,

welche durch Einwirkung von diazotierter Naphthionsäure auf α -Naphthylamin entsteht, reagiert mit Diazo- und Tetrazoverbindungen. Fügt man eine auf bekannte Weise diazotierte Naphthionsäure zu einer salzsauren Lösung von α -Naphthylamin, macht schwach alkalisch mittels einer Sodalösung 1:10, so bildet sich innerhalb einiger Stunden bei einer Temperatur von 30–40° die Monosulfosäure des Amidoazonaphtalins: Naphthionsäureazo- α -naphthylamin. Durch Zusatz von Salzsäure erhält man die Farbstoffsäure, die sich vollständig in kochender verdünnter Sodalösung auflöst; beim Erkalten scheidet sich das Natriumsalz in glänzende Blättchen aus. Manschied nochmals die Farbstoffsäure ab, deren Menge 5,5–6 g betrug, wenn 3,4 g Naphthionsäure zur Verwendung kamen. Diese Monosulfosäure des Amidoazonaphtalins färbt Wolle und unter Umständen auch Baumwolle rot, im Gegensatz zu der isomeren Verbindung, die aus Diazonaphtalin und Naphthionsäure entsteht und orange färbt.

Einwirkung von Tetrazodiphenyl. 1,9 g der oben erhaltenen Farbstoffsäure wurden mit 5 ccm Sodalösung 1:10 heiß zu einem Liter

gelöst. Beim Erkalten schieden sich wieder die schon vorher erwähnten Blättchen ab. Gleichzeitig wurden 1,85–1,9 g Benzidin diazotiert und zu 200 ccm verdünnt. Von dieser Lösung verbrauchte man 100 ccm, wenn sie nach und nach zur Lösung der Monosulfosäure des Amidoazonaphtalins gefügt wurden und dabei für eine ständige geringe Alkalität gesorgt wurde. Dabei werden die anfangs orangefarbenen Blättchen braun, ohne aber dabei ihre Struktur zu verlieren.

Mit der so erhaltenen Zwischenverbindung wurden Kombinationen ausgeführt, und zwar mit Resorcin, welches eine rote Nuance bildet, Naphthionat, welches ebenfalls eine rote Nuance bildet,

H-Säure, eine violette Nuance bildend.

Auch tritt die Schwerlöslichkeit den entstehenden Farbstoffen hinderlich in den Weg. So konnte ich den Naphthionsäurefarbstoff nur durch Übergießen der Paste der Zwischenprodukte mit 10%iger Naphthionatlösung und Eindampfen bei 30–40° bilden.

III. Naphthylaminazonaphthionsäure.

Die mit der vorher beschriebenen Monosulfosäure des Amidonaphtalins isomere Verbindung entsteht bei der Einwirkung von Diazonaphtalin auf Naphthionsäure.

200 ccm einer salzsauren α -Naphthylaminlösung verbrauchten nach Zusatz von 30 ccm einer Salzsäure von 8 1/2° Bé. 0,84 g Nitrit bei der Diazotierung. Die entstandene Diazonaphthalinlösung wurde mit 80–100 ccm 10%iger Naphthionatlösung, der vorher 100 ccm Sodalösung 1:10 zugefügt waren, versetzt. Es entsteht ein fahler, gelbbrauner Niederschlag, wahrscheinlich die Diazoamidverbindung, die während des Abfiltrierens — ein übrigens guter Ersatz für längeres Rühren bei Versuchen in kleinerem Maßstabe — rot in Lösung ging. Das klare, rot gefärbte Filtrat färbte orange und wurde ausgesalzen. 2 1/2 g des so erhaltenen Farbstoffes, ca. 1/200 Mol., verbrauchen 100 ccm einer wie vorher erhaltenen Tetrazodiphenyllösung, wobei 10 ccm Sodalösung nötig sind, um eine schwache alkalische Reaktion zu erhalten. Schon nach Zusatz von 80 ccm der Tetrazodiphenyllösung verschwand diese langsamer, und es ist wohl ratsam, wenn man den genauen Gehalt des Farbstoffs nicht kennt, dann zu unterbrechen. Anderenfalls zersetzt die Sodalösung das Tetrazodiphenyl unter Abscheidung eines gelben Niederschlags, der die entstehenden Produkte leicht bräunt.

Das erhaltene neue Zwischenprodukt wurde kombiniert mit:

1. Resorcin — färbt Baumwolle gelbbrot —,
2. R-Salz — färbt Baumwolle fahlviolett —,
3. Salicylsäure — färbt Baumwolle gelb, ziemlich löslich —,
4. Naphthionsäure — färbt Baumwolle rot, löslich —,
5. Phenol — färbt Baumwolle gelborange, löslich.

Der Naphthionsäurefarbstoff wurde in etwas größerer Menge hergestellt und zu dem Zwecke der Rest der Zwischenverbindung mit 50 ccm Naphthionat-

lösung und 2,12 cem Sodalösung bei ca. 30° stehen gelassen. Durch etwas zu hohe Erwärmung trat ein wenig Schäumen ein, als Folge einer geringen Zersetzung der Zwischenverbindung. Nach vollständiger Lösung wurde ausgesalzen, abfiltriert und die Paste nochmals gelöst, mit Salzsäure versetzt und die ausgeschiedene Farbstoffsäure abfiltriert und ausgewaschen. Sobald das Waschwasser beginnt, dunkelgefärbt abzulaufen, also die Farbstoffsäure anfängt in Lösung zu gehen, wird das Auswaschen unterbrochen und die Masse mit $\frac{3}{4}$ l Wasser kochend gelöst. Die erhaltene Lösung wird von der geringen Menge zersetzten Zwischenprodukts abfiltriert und danach ausgesalzen. Selbst wenn hinsichtlich der absolut glatten Bildung der Farbstoffe nach dem von mir aufgestellten Schema, namentlich soweit diesen die Monosulfosäuren des Amidonaphtalins zugrunde liegen, Zweifel aufsteigen sollten, so muß doch zugestanden werden, daß eine leicht lösliche Farbstoffsäure, die gleichzeitig Wolle und Baumwolle anfärbt, nur einem neuen substantiven Farbstoff zugehören kann. Bei einer ev. eintretenden Spaltung müßte sich Kongorot und die Monosulfosäure des Amidoazonaphtalins zurückbilden, was aber nach den Eigenschaften des neuen Farbstoffs ausgeschlossen ist, wenn gleich zugegeben werden muß, daß die Naphtylaminfarbstoffe eher zur Bildung von Diazoamidverbindungen neigen.

IV. Naphtionatazosalicylsäure

entsteht leicht, wenn zu 50 cem diazotierter Naphtionsäure 3 g salicylsaures Natrium und die entsprechende Menge Sodalösung gefügt werden. Die entstandene braune Lösung läßt sich weder direkt, noch sauer aussalzen; im letzteren Falle scheidet sich die überschüssig angewandte Salicylsäure ab. Beim Zusatz einer Tetrazodiphenyllösung entsteht ein Niederschlag, der abfiltriert und ausgewaschen wurde. Beim Stehen scheiden die Filtrate noch mehr des Niederschlages ab. Die Kombinationen, die erhalten wurden, sind sehr schön.

1. Mit Salicylsäure entsteht ein gelber Farbstoff,
2. Mit γ -Amidosäure* entsteht ein violetter Farbstoff,
3. mit Naphtionsäure entsteht ein schöner roter Farbstoff.

V. Naphtionsäureazo- β -naphtol-p-disulfosäure.

Wie ich schon in dieser Z. **17**, 1605 (1904) auseinandergesetzt habe, bildet die Diazonaphtalinsulfosäure mit der α -Monosulfosäure des β -Naphtols und der sich daraus ableitenden sog. γ -Disulfosäure prächtige rote Farbstoffe, die noch heute unter dem Namen Croceinscharlach 3Bx bzw. Neucoccin ihrer lebhaften Nuancen wegen im Handel sind. Es ist nun vom farbertechnischen Standpunkte aus gewiß sehr interessant, diese alten bewährten Wollfarbstoffe unter Anwendung einer erweiterten Auffassung hinsichtlich der Bildung von Polyazofarbstoffen durch Behandlung mit Tetrazodiphenyl in substantive Baumwollenfarbstoffe überzuführen und dadurch meine Ansicht bestätigt zu sehen.

a) Fügt man 100 cem einer Tetrazodiphenyl-

lösung, die äquivalent ist $1,9 \text{ g} = \frac{1}{200}$ Mol. Benzidin,

2

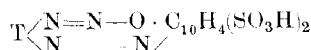
zu einer Lösung von 3,4 g Neucoccin (3 g entsprechen theoretisch $\frac{1}{200}$ Mol.) und nach einiger Zeit 15 cem einer 10%igen Sodalösung, wonach eine schwach alkalische Reaktion vorhanden ist, so scheidet Kochsalz und Kochsalzlösung aus der dick gewordenen Masse quantitativ das Zwischenprodukt T-Neucoccin, und zwar in Form roter glänzender Blättchen ab. Da der Gehalt des Farbstoffs nicht absolut feststeht, so ist es nicht zu vermeiden, daß Tetrazodiphenyl überschüssig vorhanden ist. Aus dem Grunde ist es anzuraten, mit verdünnter Essigsäure schwach anzusäuern, wodurch eine vollständige Abscheidung des Zwischenprodukts und ein Farbstofffiltrat erzielt wird.

Das so erhaltene Zwischenprodukt ist unlöslich in Wasser, zum Unterschied von dem unter b) beschriebenen.

b) Löst man 3,4 g Neucoccin in 20 cem Wasser und fügt 15 cem Sodalösung direkt hinzu, so kann man die so vorbereitete Neucoccinlösung gewissermaßen mit Tetrazodiphenyl titrieren, wenn die letztere etwa 10 cem-weise eingelassen wird. Schon nach dem Zusatz von 80 cem verschwindet die Tetrazoverbindung sehr langsam, so daß hiernit der Endpunkt der Einwirkung als gegeben angenommen wurde, wodurch sich gleichzeitig der wahre Gehalt an Farbstoff berechnen läßt.

Als Kontrolle konnte die quantitative Abscheidung des Zwischenprodukts zur Bestimmung des Farbstoffgehalts unter a) dienen. Das nach b) gebildete Zwischenprodukt läßt sich ebenfalls mit Kochsalz abscheiden, geht aber beim Auswaschen wieder in Lösung, wobei allerdings hierbei eine kleine Menge des unlöslichen Zwischenprodukts zurückbleibt.

Es ist nicht ausgeschlossen, daß letzteres das saure, während das leichtlösliche Produkt das neutrale Salz darstellt. Auch kann die Verschiedenheit beider Produkte vielleicht darauf zurückzuführen sein, daß einmal die freie Diazoverbindung in das Molekül selbst eingreift. Allerdings liegen schon Versuche von mir vor¹⁾, die bezeugen, daß unter Umständen Tetrazoditolyl mit der β -Naphtol- γ -disulfosäure fleischfarbene Blättchen bildet, die nicht mehr kombinationsfähig sind und sich durch Alkali in die bekannte rote kombinationsfähige Zwischenverbindung umlagern. Diese neue kristallisierte Zwischenverbindung ist wohl zweifellos durch den Eintritt der einen Diazogruppe des Tetrazoditolyls in die Hydroxylgruppe der β -Naphtoldisulfosäure entstanden, während die zweite Diazogruppe in den Kern eingetreten ist. Man wird also die Zusammensetzung dieser Verbindung durch nachstehendes Schema ausdrücken:



Es ist ja nun nicht ausgeschlossen, daß ein derartiges Verhältnis auch den beiden neuen Zwischenverbindungen aus Tetrazodiphenyl und Neucoccin zugrunde liegt. Dagegen sprechen die beobachteten, durch Verschiedenheit der Nuancelöslichkeit zu charakterisierenden zwei Reihen von Farbstoffen,

¹⁾ Diese Z. **12**, 363 (1904).

z. B. beim Salicylsäurefarbstoff. Denn eine zu erwägende Umlagerung müßte doch schließlich zu einem Typus von Farbstoffen führen. Wenn nun auch hier eine weitere Aufklärung erwünscht ist, so kann jedenfalls eine Spaltung auch nur eines der Zwischenprodukte — also vielleicht des schwerlöslichen — in Abrede gestellt werden. Es müßte dann beispielsweise mit Salicylsäure das bekannte schwerlösliche, gelbbraune Zwischenprodukt $T \begin{smallmatrix} \diagup \\ \diagdown \end{smallmatrix} \text{Salicylsäure}$ entstehen, welches bisher niemals beobachtet wurde. Vielmehr sind die Nuancen der mittels Neococcintetrazodiphenyl hergestellten Farbstoffe äußerst klar, namentlich stellt der Salicylsäurefarbstoff ein schönes, säureechtes Rot sowohl für Baumwolle, wie für Wolle dar. Weitere Kombinationen wurden ausgeführt mit:

Phenol, ein eosinartiges Rot für Wolle, Baumwolle und Seide;

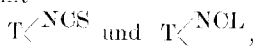
Resorcin, ein Blaurot für Wolle und Baumwolle, Naphtionsäure, ein Blaurot für Wolle und Baumwolle, γ -Salz, ein blautiechiges Rot für Wolle und Baumwolle,

γ -Amidosäure, ein Violett für Wolle und Baumwolle, α -Naphtylamin, ein rotes Bordeaux für Wolle und Baumwolle.

β -Naphthol, ein Rotviolett für Wolle und Baumwolle, α -Naphthol, ein sehr rotes Violett für Wolle und Baumwolle.

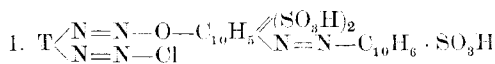
H-Säure, ein Rotblau für Wolle und Baumwolle. Die Nuancen sind auf Wolle etwas röter und stärker.

Unterscheidet man die vorher beschriebenen Zwischenprodukte in bezug auf ihre verschiedene Löslichkeit mit

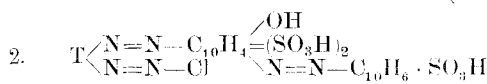


so läßt sich zur weiteren Charakterisierung beider noch hervorheben, daß die zweite, also leicht löslichere Zwischenverbindung, noch die Fähigkeit besitzt, bei ca. 30° ungebeizte Baumwolle anzufärben. Die so erhaltenen Färbungen besitzen die Nuance des Zwischenprodukts selbst und wie mit diesem, lassen sich auch auf der Faser Kombinationen ausführen. Diese Fähigkeit, mit den alkalischen Lösungen der Phenole usw. zu kombinieren, geht aber verloren, sobald die Färbungen des Zwischenprodukts getrocknet werden. Dabei verwandelt sich die anfangs rote Nuance in eine blaurote, welche sofort entsteht, wenn die frische Färbung durch

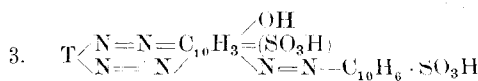
Alkali gezogen wird. Ist nun bei Herstellung der Zwischenverbindung $T \begin{smallmatrix} \diagup \\ \diagdown \end{smallmatrix} \text{NCL}$ stark alkalisch gearbeitet worden, und hat namentlich das alkalische Filtrat längere Zeit gestanden, so tritt die gleiche Zersetzung ein und demgemäß die gleiche blaurote Färbung auf Baumwolle. Es ist wahrscheinlich, daß die beim Behandeln der $T \begin{smallmatrix} \diagup \\ \diagdown \end{smallmatrix} \text{NCL}$ mit γ -Salz (β -Naphthol- γ -disulfosäure) erhaltene blaurote Nuance nicht das Resultat eines neuen Kombinationsproduktes, vielmehr durch Zersetzung der Zwischenverbindung mittels Alkalis entstanden ist. Man hat es demnach mit drei Produkten zu tun, deren Verhältnis zueinander sich vielleicht durch die entstehenden Strukturformeln ausdrücken lassen.



schwerlösliche Zwischenverbindung $T \begin{smallmatrix} \diagup \\ \diagdown \end{smallmatrix} \text{NCS}$



leichtlösliche Zwischenverbindung $T \begin{smallmatrix} \diagup \\ \diagdown \end{smallmatrix} \text{NCL}$



durch Alkali zersetztes $T \begin{smallmatrix} \diagup \\ \diagdown \end{smallmatrix} \text{NCL}$.

Die vorher beschriebenen Kombinationsprodukte sind mit der schwerlöslichen Zwischenverbindung erhalten worden. Es ist schon früher erwähnt worden, daß die Farbstoffe aus der leicht löslichen blautiechiger und leichter löslich sind.

F. Henrich „Berichtigung“.

Infolge einer Verwechslung sind falsche Zahlen für die Radioaktivität des Wassers der Wiesbadener Thermalquellen in der Abhandlung, S. 49 dieses Jahrgangs dieser Zeitschrift, angegeben. Die Werte für $i \cdot 10^3$ sind für die einzelnen Quellen die folgenden: Kochbrunnen 1,23, Spiegelquelle 0,79, Adlerquelle 0,64, Schützenhofquelle 7,82, Faulbrunnen 0,92, Bäckerbrunnen 0,93, Quelle Dr. Kurz 11,95, Quelle des schwarzen Bocks 3,84, Quelle des Pariser Hofes 3,42, Leitungswasser des Laboratoriums 0,85.

Referate.

I. 5. Chemie der Nahrungs- und Genußmittel, Wasserversorgung und Hygiene.

E. v. Raumer. Erfahrungen auf dem Gebiete der Milchkontrolle. (Z. Unters. Nahr.- u. Genußm. 12, 513—521. 1./11. 1906. Erlangen.)

Verf. warnt auf Grund seiner praktischen Erfahrung vor voreiligen Schlüssen bei der Milchbeurteilung. Der konstanteste Wert unter den nachzuweisenden

Milchbestandteilen ist die fettfreie Trockensubstanz; sie gibt ein ganz unabänderliches Bild von der aus einem Stall gelieferten Milch, wenn die Stallprobe unter hinreichender Aufsicht entnommen wird. Beanstandungen wegen geringer Wasserzusätze sind nur dann mit Sicherheit auszusprechen, wenn einerseits die Stallproben vom ganzen Tagesgemelk zum Vergleich vorliegen, andererseits aber gleichzeitig die Diphenylaminreaktion eintritt. Ungewässerte Milch gibt letztere nie. Absichtliche teilweise Entnahme läßt sich niemals durch eine