

Zeitschrift für angewandte Chemie

Seite 137—144

Aufsatzteil

7. März 1913

Über Ester der Cellulose mit Benzoesäure und ihren Derivaten.

Von O. HAUSER u. H. MUSCHNER.

(Eingeg. 26. 11. 1912.)

In manchen Acetat-Kinofilms finden sich als Zusatz Cellulosebenzoate, ohne daß der Zweck dieses Zusatzes bisher namhaft gemacht worden wäre. Wir hatten Gelegenheit, diesen Punkt näher zu untersuchen. Nun ist über die Benzoate der Cellulose nur sehr wenig bekannt. Die einzigen genauereren Angaben, die über Cellulosebenzoate vorliegen, röhren von Cross und Bevan¹⁾ her. Wir haben die Versuche der genannten Forscher nachgeprüft und dabei einige Unstimmigkeiten gefunden. Cross und Bevan erhalten Benzoateseester der Cellulose nach der Schotten-Baumannschen Reaktion zur Erkennung der Hydroxylgruppen. Bei der Veresterung der Cellulose spielt die Cellulose die Rolle des Alkohols. Cross und Bevan gehen von mercerisierter Baumwolle aus und behandeln dieselbe in der Kälte mit Benzoylchlorid und einem Überschuß von Natronlauge. Das entstehende Produkt sehen sie als ein Gemisch von Mono- und Dibenzoat an. Durch Lösen und Wiederausfällen läßt sich nach ihrer Angabe ein reines Dibenzoat von der Formel $C_6H_8O_3 \cdot (O \cdot O \cdot C_6H_5)_2$ erhalten. Nach späteren Untersuchungen der beiden Forscher soll der Grad der Benzoylierung abhängig sein von der Konzentration der angewandten Natronlauge, und zwar soll Baumwolle mit 10%iger Natronlauge und darauf mit Benzoylchlorid behandelt etwa 50% der theoretischen Ausbeute an Monobenzoat geben. Mit 20%iger Natronlauge soll sich etwa 70% Dibenzoat bilden. Noch stärkere Natronlauge übt nach Cross und Bevan keinen stärker benzoylierenden Einfluß mehr aus. Für Monobenzoat wird angegeben, es sei unlöslich in allen Lösungsmitteln für Cellulose und Celluloseester und habe folgende Zusammensetzung:

$$\begin{array}{ll} C = 56,60\% \\ H = 5,06\% \end{array}$$

Das Dibenzoat wird als löslich in Chloroform, Essigsäure, Nitrobenzol, Pyridin und Phenol bezeichnet und entspricht nach ihren Angaben der Zusammensetzung:

$$\begin{array}{ll} C = 63,10\% \\ H = 3,40\% \end{array}$$

Als wir diese Versuche von Cross und Bevan wiederholen wollten, ergab sich, daß die Reaktion mit mercerisierter Baumwolle äußerst langsam und unvollständig vonstatten ging. In den meisten Fällen bildete sich sofort auf der Faser eine Schicht von Benzoesäure, die dann als Schutz gegen den Angriff des Benzoylchlorids wirkte. Nach ausreichendem Auswaschen des erhaltenen Produktes blieb dann auch nur unveränderte Cellulose zurück.

Da alle diese Versuche zu dem gleichen negativen Resultat führten, nahmen wir an Stelle der mercerisierten Baumwolle Hydrocellulose. Diese wurde nach dem Verfahren von Girard hergestellt, indem Baumwolle (in unserem Falle Verbandwatte) mit 3%iger Schwefelsäure 15 Minuten lang digeriert wurde. Dann wurde zwischen Filterpapier abgepreßt, an der Luft getrocknet und die so vorbereitete Baumwolle im geschlossenen Gefäß auf 70 bis 80° erwärmt. Es resultiert dann ein vollständig zu Pulver zerreibbares Produkt, die sog. Hydrocellulose. Diese pulvige Form der Hydrocellulose bot von vornherein mehr Aussichten für den Angriff des Benzoylchlorids. Das Experiment bestätigte dies. Es wurde Hydrocellulose mit Benzoylchlorid getränkt und darauf ein Überschuß von

Natronlauge zugefügt. Die Masse erwärmte sich sehr stark. Nach etwa 15 Minuten konnte die Reaktion als beendet angesehen werden. Es wurde nun mit viel heißem Wasser gewaschen, um die als Nebenprodukt entstandene Benzoesäure zu entfernen. Der wasserunlösliche Rückstand war vollständig strukturlos und unlöslich in allen Lösungsmitteln. Um zu untersuchen, ob sich Benzoesäure aus dem Produkt abspalten lasse, wurde mit alkoholischer Kalilauge verseift. Dabei bildeten sich große Tafeln von Kaliumbenzoat, welches in Alkohol schwer löslich ist und daher auskristallisiert.

Nachdem somit der Beweis erbracht worden war, daß die Veresterung mit Hydrocellulose besser gelingt, und das erhaltene Produkt als ein Benzoateseester der Cellulose anzusehen ist, wurden die Reaktionsbedingungen genauer untersucht.

Da Cross und Bevan den Grad der Benzoylierung abhängig machen von der Konzentration der angewandten Natronlauge, so war zuerst darauf hin zu prüfen.

Erster Versuch.

Es wurden 8 g Hydrocellulose mit 15 g Benzoylchlorid und 50 g 10%iger Natronlauge unter Kühlung behandelt. Nach beendeter Reaktion wurde mit viel heißem Wasser bis zum Verschwinden der alkalischen Reaktion gewaschen, dann mit Alkohol und Äther nachgewaschen und getrocknet. Die Analyse des entstandenen Produktes ergab, daß ein Gemisch von unangegriffener Cellulose und Benzoateseester vorlag. Der Ester muß als Monobenzoat angesehen werden. Die folgenden Zahlenwerte mögen dies beweisen. Die Verbrennung ergab:

gef.	ber. f. Monobenzoat
C = 48,81%	53,27%
H = 5,74%	5,60%

Den rechtsstehenden theoretischen Werten für das Monobenzoat liegt die Formel $C_{12}H_{20}O_{10}$ für Cellulose zugrunde, so daß also dem Monobenzoat die Formel



entsprechen würde. Für ein Dibenzoat der Formel



entsprechend würden sich die theoretischen Werte

$$\begin{array}{ll} C = 58,64\% \\ H = 5,26\% \end{array}$$

ergeben. Daraus ist ersichtlich, daß der Wert für C bei höherer Benzoylierung zunimmt, für H dagegen abnimmt. Da die gefundenen Werte für C noch unter den theoretischen des Monobenzoates, für H über denselben liegen, so ist es wahrscheinlich, daß das Produkt ein Gemisch aus unersetzer Cellulose und Monobenzoat war.

Der Gehalt an Benzoesäure wurde durch Verseifen mit alkoholischem Kali von bestimmtem Gehalt und nachherigem Rücktitrieren mit $\frac{1}{1}$ -n. Salzsäure bestimmt. 1,1682 g des erhaltenen Produktes wurden ein bis zwei Tage in der Kälte mit alkoholischem Kali verseift. Beim Rücktitrieren mit $\frac{1}{1}$ -n. Salzsäure ergab sich ein Gehalt von Benzoesäure, der bei den verschiedenen Versuchen zwischen 20,88% und 24,31% schwankte. Der theoretische Gehalt an Benzoesäure im Monobenzoat beträgt 28,50%, im Dibenzoat 45,86%. Aus den gefundenen Werten ergibt sich also gleichfalls mit großer Wahrscheinlichkeit, daß in diesem Falle ein Gemisch von Monobenzoat und Cellulose, dagegen kein Dibenzoat vorlag.

Zweiter Versuch.

Bei dem zweiten Versuch wurde die Konzentration der Natronlauge erhöht. Es wurden 8 g Hydrocellulose mit

¹⁾ Ber. 34, 1514 (1901).

15 g Benzoylchlorid und 40 g 15%iger Natronlauge unter Kühlung behandelt und im übrigen genau wie beim ersten Versuche verfahren. Die Analyse ergab:

$$\begin{array}{l} C = 47,16\% \\ H = 6,13\% \end{array}$$

Gehalt an Säure zwischen 18,47% und 25,15% schwankend. Daraus ergibt sich wieder, daß kein chemisches Individuum, sondern ein Gemisch von unangegriffener Cellulose und Monobenzoat vorlag.

Dritter Versuch.

Es wurden 8,1 g Hydrocellulose mit 20 g Benzoylchlorid und 60 g 20%iger Natronlauge wie oben behandelt, und das entstandene Produkt untersucht. Die Analyse ergab:

gef.	ber.
C = 52,71%	53,27%
H = 6,03%	5,60%

Für den Säuregehalt wurden 26,71 bis 30,80% gefunden, dagegen 28,50% berechnet. In diesem Falle war also wohl die Benzoylierung vollständig gewesen und hatte zu Monobenzoat geführt. Die Säurebestimmungen durch Verseifen mit alkoholischer Kalilauge hatten sich in allen Fällen als ziemlich ungenau erwiesen, so daß man mit Fehlern von $\pm 2\%$ rechnen muß. Zieht man dies in Betracht, so muß auch der beim dritten Versuche gefundene Säurewert als einem Monobenzoat entsprechend betrachtet werden. Dieses Monobenzoat war in allen Lösungsmitteln unlöslich, eine Tatsache, die mit der von Cross und Bevan für Monobenzoat gefundenen übereinstimmte, ferner vollkommen strukturlos und nicht hygroskopisch. Es stellte ein vollständig amorphes Pulver dar.

Vierter Versuch.

Bei diesem Versuche wurde 31%ige Natronlauge angewandt und im übrigen wie bei den anderen Versuchen verfahren. Die Analyse des erhaltenen Produktes ergab fast die gleichen Werte wie beim vorigen Versuche, nämlich:

$$\begin{array}{l} C = 52,93\% \\ H = 5,86\% \end{array}$$

Gehalt an Benzoësäure zwischen 27,31% und 30,05% schwankend.

Aus diesen Versuchen ergibt sich, daß die Konzentration der Natronlauge nicht bestimmd ist für den Wertgrad der Benzoylierung, sondern nur für mehr oder weniger vollständige Bildung des Monooesters der Cellulose. Die Konzentration der Natronlauge ist aber auch bestimmd für die Zeitsdauer der Reaktion. Während die Reaktion mit 10%iger Natronlauge etwa eine halbe Stunde dauert, verläuft sie bei 31%iger Natronlauge spontan und unter großer Wärmeentwicklung. Da jedoch die hierdurch entstehende hohe Temperatur sehr leicht zu einer Zerstörung der Cellulose führen kann, wie dies bei mehreren Versuchen festgestellt wurde, so darf wohl als die passendste Konzentration der Natronlauge eine solche von 20% betrachtet werden. Bei dieser verläuft die Reaktion normal, und die Temperatur ist durch Kühlung leicht auf etwa 20° zu halten. Benzoylchlorid und Natronlauge müssen stets im großen Überschub vorhanden sein, da sich sonst gewöhnlich ein Teil der Cellulose der Veresterung entzieht. Während des ganzen Reaktionsverlaufes muß die Masse alkalisch reagieren.

Da das erhaltene Monobenzoat gut auf die Formel $C_{12}H_{20}O_{10}$ für Cellulose stimmte, dagegen für jede andere Molekulargröße zu starke Abweichungen zeigte, lag der Gedanke nahe, daß sich mittels eines substituierten Benzoësäurederivates eine genauere Einsicht in die Substitutionsverhältnisse des Cellulosemoleküles erlangen ließe. Daher wurde bei weiteren Versuchen mit einem substituierten Benzoylchlorid, dem m-Nitrobenzoylchlorid gearbeitet; m-Nitrobenzoylchlorid ist bekanntlich ein fester Körper, der bei 35° schmilzt.

Versuche mit m-Nitrobenzoylchlorid.

In das geschmolzene m-Nitrobenzoylchlorid wurde Hydrocellulose eingetragen, und zwar in der Menge, daß

das Säurechlorid in großem Überschuß blieb. Dabei wurde die Temperatur stets auf 40° gehalten. Nun wurde 20%ige Natronlauge von der Temperatur 40° im Überschub zugesetzt. Die Reaktion verlief bei der erhöhten Temperatur sehr schnell und äußerst stürmisch. Nachher wurde gewaschen und getrocknet. Das resultierende Produkt war ein amorphes Pulver. Der Nachweis des Stickstoffes wurde in der bekannten Weise durch Schmelzen der Substanz mit metallischem Kalium usw. versucht. Dabei stellte sich jedoch trotz wiederholter sorgfältiger Versuche heraus, daß Stickstoff nicht nachweisbar war. Die Elementaranalyse ergab C und H in gleichem Verhältnis wie in Cellulose und auch die Verseifung mit alkoholischer Kalilauge ergab, daß in dem Produkt kein Säurerest vorhanden war. Mehrere andere Versuche unter veränderten Bedingungen führten zu demselben negativen Resultate. Daraus ergibt sich klar, daß eine Veresterung der Cellulose nicht stattgefunden hatte. Bei der erhöhten Temperatur, die angewandt worden war, verläuft die Verseifung des Nitrobenzoylchlorids zu rasch, so daß es zu einer Veresterung der immer sehr träge reagierenden Hydrocellulose nicht kommt. Es entsteht ausschließlich das Natriumsalz der m-Nitrobenzoësäure.

Versuche mit p-Chlorbenzoylchlorid.

Als zweites Substitutionsprodukt der Benzoësäure wurde p-Chlorbenzoylchlorid genommen. p-Chlorbenzoylchlorid bietet den Vorteil, bei Zimmertemperatur eine Flüssigkeit zu sein, die erst bei 220° siedet. Es zeigte sich, daß die Veresterung glatt vor sich ging. Zur Darstellung des Esters wurde folgendermaßen verfahren. In 10 g Chlorbenzoylchlorid wurden etwa 4 g Hydrocellulose eingetragen und darauf 20%ige Natronlauge im Überschub zugefügt. Die Reaktion verlief bei sorgfältiger Kühlung normal. Durch den großen Überschub des Chlorids wird vermieden, daß ein Teil der Cellulose der Veresterung entgeht. Das erhaltene Produkt wurde sehr sorgfältig mit viel heißem Wasser bis zum Verschwinden der Chlorreaktion bzw. der alkalischen Reaktion gewaschen, dann mit Alkohol und Äther behandelt und bei 100° getrocknet. Es zeigte sich bei der qualitativen Probe mittels Calciumoxyd, daß Chlor in reichlicher Menge vorhanden war. Die quantitative Bestimmung des Chlors geschah nach Carrius. Es erwies sich zur Erhaltung brauchbarer Resultate nötig, die Substanz im geschlossenen Rohre mit Salpetersäure 8–9 Std. auf 230–240° zu erhitzen. Dabei ergaben vier Versuche übereinstimmende Resultate.

Angew. Subst.	0,2138 gr	gef.	0,0655 gr	AgCl	= 7,59% Cl
"	0,2930 gr	"	0,0904 gr	"	= 7,63% Cl
"	0,1482 gr	"	0,0582 gr	"	= 7,80% Cl
"	0,2286 gr	"	0,0711 gr	"	= 7,63% Cl

Ber.: 7,63% Cl.

Die Elementaranalyse ergab:

$$\begin{array}{ll} C = 48,98 & H = 4,92\% \\ \text{Ber. C} = 49,29 & H = 4,97\% \end{array}$$

Aus den gefundenen Werten ergibt sich die Molekulargröße $C_{19}H_{23}O_{11}Cl$, entsprechend der Formel $C_{12}H_{19}O_9 \cdot OOC \cdot C_6H_4Cl$. Infolgedessen darf es wohl als erwiesen angesehen werden, daß die Molekulargröße der Cellulose, die diesem Chlorbenzoate zugrunde liegt, der Formel $C_{12}H_{20}O_{10}$ oder einem Vielfachen davon entspricht. Die Formel $C_6H_{10}O_5$ oder ein ungerades Vielfaches kommt also nicht in Betracht. Bei Zugrundelegung der Formel $C_{24}H_{40}O_{20}$ müßte das entsprechende Chlorbenzoat natürlich ein Dibenoat sein. Für ein Monochlorbenzoat kommt also nur die Molekulargröße $C_{12}H_{20}O_{10}$ in Betracht. Das Chlorbenzoat selbst ist ein amorphes, weißes Pulver, welches in keinem Lösungsmittel löslich, nicht hygroskopisch und nicht schmelzbar ist.

Einwirkung von p-Brombenzoylchlorid.

Analog müßte nun eigentlich p-Brombenzoylchlorid reagieren. Da dies aber bei Zimmertemperatur ein fester Körper ist, der erst bei 42° schmilzt, so stellte sich von vornherein dieselbe Schwierigkeit wie beim m-Nitrobenzoylchlorid entgegen. Auch hier wurde in das geschmolzene

Chlorid die Hydrocellulose eingetragen und im übrigen wie gewöhnlich verfahren. Trotz sorgfältigster Arbeit gelang es nicht, die Cellulose vollständig zu verestern. Der qualitative Nachweis zeigte zwar, daß das Brom in das Cellulosemolekül eingetreten war. Die quantitative Bestimmung jedoch ergab schwankende und zu niedrige Resultate, ein Zeichen, daß hier kein einheitlicher Körper, sondern ein Gemenge von Brombenzoat und unzersetzter Cellulose vorlag.

Einwirkung von p-Toluylchlorid.

Bei diesem Versuche wurde Hydrocellulose mit p-Toluylchlorid und 20%iger Natronlauge behandelt. Mehrmalige Wiederholungen ergaben merkwürdigerweise trotz veränderter Versuchsbedingungen stets die gleichen Resultate, und zwar wurde stets zu wenig Kohlenstoff, dagegen zuviel Wasserstoff gefunden. Auch dieses Chlorid reagierte glatt und lieferte ein einheitliches Produkt der Zusammensetzung:

gef.	ber.
C = 52,05%	54,30%
H = 6,37%	5,86%

Die gefundenen Werte ergeben die Bruttoformel $C_{18}H_{26}O_{11}$ gegenüber der theoretischen Formel $C_{20}H_{26}O_{11}$ für ein Cellulose-p-toluylat. Trotz dieser Abweichungen im Gehalte an Kohlenstoff kann man jedoch auch in diesem Toluylate die Formel $C_{12}H_{20}O_{10}$ für Cellulose annehmen, da bei jeder anderen Celluloseformel die Werte noch viel größere Abweichungen zeigen würden.

Entgegen den Angaben von Cross und Bevan findet man also weder bei Benzoesäure, noch bei ihren Derivaten Anzeichen für die Bildung zweifacher Substitutionsprodukte.

Berlin, Technologisches Institut der Universität.

[A. 229.]

Neue Farbstoffe und Musterkarten

von Dr. PAUL KRAIS, Tübingen.

(Eingeg. 12./2. 1913.)

Bis zum 1./2. 1913 ist folgendes eingelaufen (vgl. Angew. Chem. 25, 2301 [1912].)

Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation, Berlin.

T u c h r o t G L und GFL pat. zeichnen sich vor den älteren Tuchrotmarken durch leichtere Löslichkeit und bessere Reibechtheit aus.

M e t a c h r o m r o t G pat. ein neuer Farbstoff aus der Gruppe der Metachromfarben, ist besonders wegen seiner Lichtechtheit empfehlenswert.

Badische Anilin- und Soda-fabrik.

A c e t y l r o t G und BB sind zwei neue sauerziehende Egalisierungsfarben, A n t h o s i n B N, 3 BN, 5 BN und A n t h o s i n v i o l e t t B B N sind lebhafte gelbrote, blaurote bis violette Seidenfarbstoffe, die besonders, wenn die Färbungen mit Galläpfelauszug nachbehandelt werden, gut wasch-, wasser- und auch lichtecht sind.

L i c h t e c h t e T e e f a r b s t o f f e f ü r T a p e t e n , B u n t p a p i e r u n d D e k o r a t i o n s m a l e r i e i s t d e r T i t e l e i n e s p r a c h t v o l l e n M u s t e r b u c h s , i n d e m i n g e s c h m a c k v o l l s t e r A u s f ü h r u n g 34 F a r b l a c k e b z w . M i s c h u n g e n i n j e 14 A b t ö n u n g e n m i t W e i ß g e z e i g t w e r d e n . E s i s t g e r a d e - z u e i n K u n s t g e n u ß , d i e s e s B u c h d u r c h z u s c h a u e n .

L. Cassella & Co.

D i a m i n i t r a z o l b l a u B R u n d - v i o l e t t R s i n d n e u e B a u m o l l f a r b s t o f f e f ü r K u p p l u n g m i t N i t r a z o l C , s i e g e b e n v o l l e , s a t t e T ö n e , d i e g u t w a s c h e c h t s i n d .

In rascher Folge vermehrt die Firma ihre H y d r o n - farben, neu sind: H y d r o n g e l b G , ein volles, schönes Gelb, das in alkalischer Hydrosulfitküpe auf Baumwolle gefärbt wird und mehrere hervorragende Echtheitseigenschaften besitzt.

H y d r o n o l i v e G desgleichen, egalisiert auch gut in Kombination mit den anderen Hydronfarben.

H y d r o n b l a u u n d H y d r o n v i o l e t t m i t H y r a l d i t u n d L e u k o t r o p g e ä t z t , 12 Druckmuster mit Vorschriften.

D i e w i c h t i g s t e n m a r i n e b l a u e n F a r b s t o f f e f ü r D a m e n k o n f e k t i o n s s t o f f e , 8 Färbungen, mit den auf diesem Gebiet am besten eingeführten Farbstoffen der Firma hergestellt.

M o d e r n e N u a n c e n a u f C o v e r t - C o a t s , 12 Färbungen auf verschiedene Muster, meist mit Egalisierungsfarbstoffen gefärbt, die die Baumwolle rein weiß lassen.

W a l k e c h t e F ä r b u n g e n a u f l o s e r W o l l e , m i t A n t h r a c e n c h r o m - u n d A n t h r a c e n - c h r o m a t f a r b e n h e r g e s t e l l t , e i n r e i c h e s S o r t i m e n t v o n 280 Färbungen.

F ä r b u n g e n a u f H a l b w o l l - S h o o d d y s t o f f e n , e i n M u s t e r b u c h m i t 60 Färbungen auf achterlei verschiedenem Material nebst 64 Typfärbungen. Das oft recht schwierige Decken der pflanzlichen Faser ist hier in ausgezeichneter Weise gelungen.

S t u c k f a r b i g e C h a n g e a n t e f f e k t e a u f H a l b w o l l g e w e b e n . W ä h r e n d d i e E f f e k t e b i s h e r w o h l m e i s t a u f S e i d e u n d H a l b s e i d e a u s g e f ü h r t w u r d e n , w i r d h i e r a u c h d i e H a l b w o l l e h e r a n g e z o g e n u n d m i t 30 Färbungen vorgeführt.

K l e i n e s H a n d b u c h d e r F ä r b e r e i , I I . W o l l e , S e i d e , H a l b w o l l e , H a l b s e i d e . E i n 425 Seiten starkes Taschenbuch, das in übersichtlichster Weise geordnet dem im vorigen Jahr erschienenen I. Band (Baumwolle und verwandte Fasern) folgt und vielen ein wertvoller Ratgeber sein wird.

Chemische Fabrik Griesheim-Elektron, Frankfurt a. M.

B e n z o a z u r i n 3 R , e i n n e u e r , m i t H y r a l d i t w e i ß ä t z b a r e B a u m w o l l f a r b s t o f f .

T r i a z o l b l a u 3 R N , g i b t b e i m D i a z o t i e r e n u n d E n t w i c k e l n m i t β - N a p h t h o l s c h ö n e i n d i g o b l a u e T ö n e v o n g u t e r W a s c h e c h t h e i t .

P a r a g e n b o r d e a u x B u n d P a r a g e n b r a u n B s i n d n e u e K u p p l u n g s f a r b s t o f f e f ü r d i a z o t i e r t e s P a r a n i t r a n i l i n , d i e F ä r b u n g e n l a s s e n s i c h w e i ß ä t z e n .

N a p h t h o l A S , M u s t e r a u s d e r P r a x i s , 26 Färb-Ätz- und Druckmuster, die eine übersichtliche Zusammenstellung der Effekte geben, die sich mit Naphthol AS erzeugen lassen.

H y d r a z i n g e l b L 3 G D e i n b e s o n d e r s l i c h t e c h t e s , s a u r e s W o l l g e l b , ä h n l i c h d e r ä l t e r e n L 3 G - M a r k e , e g a l i s i e r t a b e r b e s s e r .

A z o w a l k g e l b 5 G , e b e n f a l l s e i n s a u e r f ä r b e n d e s G e l b f ü r W o l l e , k o m m t b e s o n d e r s f ü r A r t i k e l i n B e r e c h t , b e i d e n e n e i n e m i t t l e r e W a l k e c h t h e i t v e r l a n g t w i r d .

O x y s ä u r e v i o l e t t R o o e i g e n t s i c h z u r H e r s t e l l u n g v o n m a r i n e b l a u e n T ö n e n a u f H e r r e n - u n d D a m e n - k o n f e k t i o n i n V e r b i n d u n g m i t a n d e r e n F a r b s t o f f e n .

Chemische Fabrik vorm. Sandoz, Basel.

U l t r a v i r i d i n B , e i n n e u e s G r ü n f ü r C h r o m d r u c k v o n B a u m w o l l e , v o n s e r v o g e n e r S e i f e n - , C h l o r - u n d L i c h t e c h t h e i t .

Chemische Fabriken vorm. Weiler-ter Meer.

A n w e n d u n g d e r T e e f a r b s t o f f e d e r F i r m a , I I . T e i l , S. 149—412, e i n m i t g r ö ß t e r S o r g f a l t a u s g e f ü h r t e s R e z e p t b u c h , d a s n i c h t n u r a l l e G e b i e t e d e r F ä r b e r e i , s o n d e r n a u c h d i e H e r s t e l l u n g v o n F a r b l a c k e n , g e färbten Seifen, Tinten, Schuhcreme, Lederappreturen, Poliertinten usw. usw. enthält und daher als ein Ratgeber von sehr weitgehender Nützlichkeit begrüßt werden darf.

A u r o n a l f a r b s t o f f e a u f G e n u a - C o r d , 60 Färbungen auf Corduroy nebst Vorschriften.

F ä r b u n g e n a u f J u t e g a r n , e i n M u s t e r b u c h m i t 144 Färbungen.

A c i d o l i c h r o m b r a u n R , e i n n e u e r W o l l f a r b s t o f f f ü r C h r o m f ä r b e r e i .