

Über niedrig acetylierte Fasercellulosen.

Von Dr. A. RHEINER, Chem. Fabrik, vorm. Sandoz, Basel.

(Eingeg. 5. Juli 1933.)

Nach einem Vortrag anlässlich der „Studienwoche über Neuerungen in der Textilindustrie“ am 6. April 1933 in Mülhausen.

I. Teil.

Herstellung und Eigenschaften der niedrig acetylierten Fasercellulosen.

Niedrig acetylierte Fasercellulosen (Mono- und Diacetate), die sowohl in den Lösungsmitteln für Cellulose (Kupferamminlösung, Zinkchloridlösung) als auch in den organischen Lösungsmitteln für die höher acetylierten Celluloseacetate unlöslich waren und eine gegenüber den ursprünglichen Fasern bedeutend herabgesetzte Hygroskopizität aufwiesen, wurden vor mehr als 30 Jahren erstmalig von *Cross* und *Bevan*¹⁾ aus gebleichter Baumwolle durch Behandlung mit siedendem Essigsäureanhydrid in Gegenwart von entwässertem Natriumacetat hergestellt. Leider waren diese Faseracetate, trotzdem sie äußerlich unverändert erschienen, infolge der hohen Reaktionstemperatur so brüchig, daß an ihre technische Verwendung als Textilmaterial nicht gedacht werden konnte.

Als daher 1906 in England ein Preis für ein Reservierungsverfahren von Baumwollgarn gegen substantive Farbstoffe ausgeschrieben wurde, änderten *Cross* und *Briggs* das ursprüngliche Verfahren in der Weise ab, daß die Durchführung der Acetylierung bei niedrigerer Temperatur möglich wurde²⁾. Auch dieses Verfahren³⁾ fand jedoch keinen Eingang in die Technik, weil es nur mit einer komplizierten Apparatur möglich gewesen wäre, das Acetylierungsgemisch während der ganzen Reaktionsdauer so gleichmäßig verteilt zu halten, daß die Acetylierung durch die ganze Fasermasse gleichmäßig erfolgt wäre; in der beschriebenen Form liefert es ungleichmäßig acetylierte Fasern. Später wurde von *Cassella*⁴⁾ das von den Usines du Rhône⁵⁾ patentierte Verfahren der Acetylierung mit dampfförmigem Essigsäureanhydrid auf die Herstellung der niedrig acetylierten Fasercellulosen übertragen; aber auch bei diesem Verfahren ist ohne komplizierte mechanische Einrichtung der im Acetylierungsgemisch lösliche Katalysator während der Acetylierung ungleichmäßig verteilt, und daher werden die Fasern ungleichmäßig verestert. Bei dem ebenfalls von *Cassella* stammenden Acetylierungsverfahren unter Verwendung außerordentlich schwacher Katalysatoren⁶⁾ muß die Acetylierung wie bei dem ursprünglichen Verfahren von *Cross* und *Bevan* bei so hohen Temperaturen ausgeführt werden, daß eine Faserschädigung unvermeidbar ist.

Bei allen diesen Verfahren werden besondere Maßnahmen ergriffen, um die Auflösung der entstandenen Celluloseacetate zu verhindern (Verwendung sehr schwacher Katalysatoren^{1, 6)}; Acetylierung außerhalb der lösenden Gemische^{2, 4)}. Die Notwendigkeit solcher Maßnahmen erscheint schwer verständlich, da ja nach *Cross* und *Bevan*¹⁾ Cellulosemonoacetat im Acetylierungsgemisch unlöslich sein soll. Nun ist allerdings von verschiedenen Forschern die Existenz definierter niederer

Faseracetate überhaupt geleugnet worden⁷⁾. Die Acetylierung soll so verlaufen, daß zunächst nur die äußerste Schicht der Faser angegriffen und vollständig, d. h. bis zum Triacetat, verestert wird; nach der Quellung und Auflösung dieser vollständig veresterten Außenschicht im Acetylierungsgemisch ist dann neue, unangegriffene Cellulose freigelegt, an der sich derselbe Vorgang wiederholt, bis schließlich die ganze Faser aufgelöst⁸⁾ oder wenigstens so stark gequollen ist, daß die ursprüngliche Festigkeit und Elastizität der Faser verlorengegangen ist⁹⁾. Da jedoch zweifellos die erste Reaktionsstufe zwischen Cellulose und Essigsäureanhydrid ein Monoacetat ist, sollte bei schonender Durchführung der Acetylierung diese erste Stufe auch faßbar sein. Tatsächlich verläuft auch bei einigermaßen richtigen Reaktionsbedingungen die direkte Acetylierung der Cellulose zu den niedrig acetylierten Fasercellulosen ohne irgendwelche Schwierigkeiten.

Um praktisch brauchbare niedrig acetylierte Fasercellulosen zu erhalten, ist vor allem jeder Abbau der nativen Cellulose zu vermeiden. Zunächst wurde daher statt der in der Praxis damals allgemein üblichen Schwefelsäure das schwächer katalytisch wirkende Zinkchlorid benutzt, ferner wurde bei niedrigerer Temperatur (Zimmertemperatur) gearbeitet. Eine kleine Menge gebleichten Baumwollgarns wurde über Nacht in ein Acetylierungsgemisch aus 50 Teilen Essigsäureanhydrid, 40 Teilen Eisessig und 10 Teilen $ZnCl_2$ eingelegt; am nächsten Morgen wurden die scheinbar unveränderten Fasern abgepreßt, ausgewaschen und getrocknet. Sie erwiesen sich bereits als monoacetyliert. Besonders sorgfältig wurde geprüft, ob wirklich eine gleichmäßig acetylierte Faser vorlag. Die Wahrscheinlichkeit, daß es sich um ein Gemisch von Cellulose-triacetat, niederen Acetylierungsstufen und unveränderter Cellulose im Sinne von *R. O. Herzog* (l. c. 7) handelte, war von vornherein gering, weil vorhandenes Triacetat sich zweifellos aufgelöst hätte, im Acetylierungsgemisch aber nur Spuren gelöster Cellulose nachweisbar waren. Auch in allen anderen Lösungsmitteln für primäre Triacetate war das so hergestellte Monoacetat selbst beim Siedepunkt unlöslich. Ein Gemisch von Diacetat, Monoacetat und unveränderter Cellulose konnte deshalb nicht vorliegen, weil die so hergestellten Produkte in allen Celluloselösungsmitteln vollständig unlöslich waren. Die Gleichmäßigkeit der Acetylierung wurde ferner durch mikroskopische Beobachtung von Faserquerschnitten, die mit Acetatseidenfarbstoffen angefärbt worden waren, bewiesen: die Querschnittsflächen waren vollständig gleichmäßig durchgefärbt (vgl. Fig. 1 a, b und c)¹⁰⁾, was um so

⁷⁾ Vgl. z. B. *Heuser*, Lehrbuch der Cellulosechemie, 2. Aufl., S. 53/54. *Hottenroth*, Kunstseide 1926, 354. *R. O. Herzog* u. *Londberg*, Ber. Dtsch. chem. Ges. 57, 329, 750 (Anmerkung) [1924]. *Ost*, Ztschr. angew. Chem. 32, 89 [1919]. *Heß* u. *Trogus*, Ztschr. physikal. Chem. (B) 15, 157 [1931].

⁸⁾ D. R. P. 139 669, Zeile 40—46. *Schwalbe*, Ztschr. angew. Chem. 24, 1256 [1911]. *Clément* u. *Rivière*, Matières plastiques 1924, 215. ⁹⁾ *Clément* u. *Rivière*, l. c. 8, S. 236.

¹⁰⁾ Die Mikrophotographien wurden von meinem Mitarbeiter, Herrn Dr. *Schuster*, hergestellt.

¹⁾ *Cross* u. *Bevan*, Researches on Cellulose I, 35 [1901].

²⁾ D. R. P. 224 330; Brit. Pat. 5016/1907.

³⁾ Vgl. auch *Law*, Chem.-Ztg. 32, 365 [1908].

⁴⁾ D. R. P. 347 130.

⁵⁾ D. R. P. 258 879.

⁶⁾ D. R. P. 380 994.

Querschnitte durch niedrig veresterte Fasercellulosen.
Niedrig acetylierte Fasercellulosen.

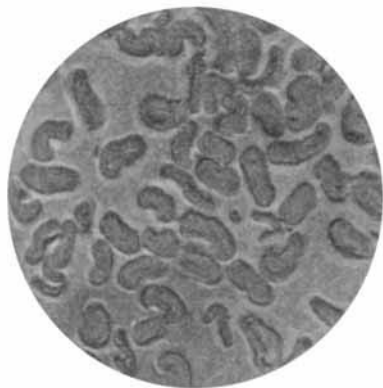


Abb. 1 a. Fasercellulosemonoacetat, aus nicht mercerisierter Baumwolle, vollständig durchgefärbt mit 1-Amino-2-methyl-anthracinon.



Abb. 1 b. Fasercellulosemonoacetat, aus nicht mercerisierter Baumwolle, vollständig durchgefärbt, mit 1,4-Diaminoanthrachinon.

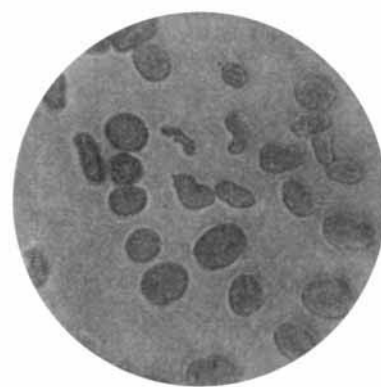


Abb. 1 c. Fasercellulosemonoacetat, aus mercerisierter Baumwolle, vollständig durchgefärbt mit 1,4-Diaminoanthrachinon.

Verschiedene, nach vorheriger Alkalisierung durch Umsetzung mit Säurechloriden hergestellte Fasercelluloseester.

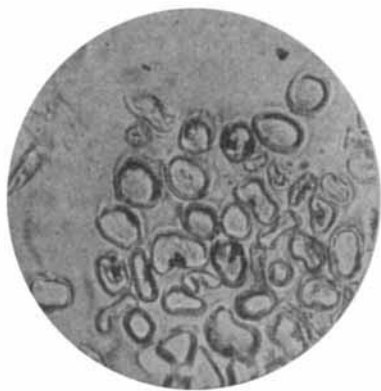


Abb. 4. Fasercellulosebenzoesäureester, nur in einer Randzone angefärbt mit 1,4-Diaminoanthrachinon.

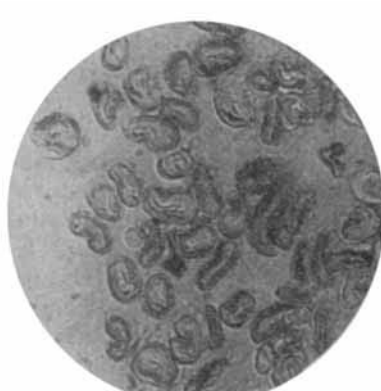


Abb. 5. Fasercellulose-p-toluolsulfoester, aus gelb gefärbter Baumwolle, daher innen gelb, Esterrandzone violett gefärbt mit 1,4-Diaminoanthrachinon.

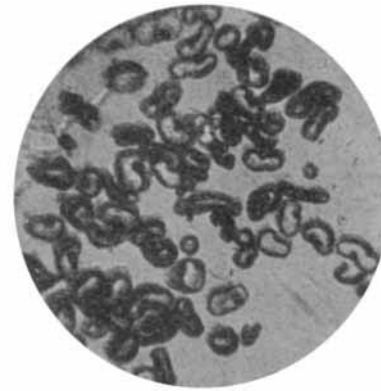


Abb. 6. Fasercellulose„farbstoff-ester“, alkalisierte Baumwolle mit o-Nitro-p-toluolsulfochlorid verestert, reduziert, diazotiert und mit β -Naphthol gekuppelt.

überraschender war, als alle vom Vf. früher untersuchten faserigen Ester eine ringförmige Esterschicht um den unveränderten Cellulosekern gezeigt hatten (vgl. Teil II).

Alle bisherigen Ansichten über die Unmöglichkeit der direkten Herstellung niedrig acetylierter Fasercellulosen sind also unberechtigt.

Nach der niedrigen Acetylierung sehen die Fasern nicht nur im Acetylierungsgemisch, sondern auch im trockenen Zustande unverändert aus, weisen die gleiche Festigkeit und Elastizität auf und zeigen bei den erwähnten Reaktionsbedingungen nur einen etwas härteren Griff. Die Struktur des Baumwollhaares ist vollständig unverändert, sogar die Zerstreuungsfarben in polarisierten Licht sind dieselben. Der einzig erkennbare Unterschied besteht darin, daß die niedrig acetylierten Fasern etwas weniger gedreht erscheinen als die ursprünglichen.

Die teilweise Acetylierung der Cellulose unter Erhaltung der Faserstruktur gelingt also nach dem angegebenen Verfahren ohne Schwierigkeiten. Nähere Angaben über die Reaktionsbedingungen finden sich in den Patenten der Chemischen Fabrik vorm. Sandoz¹¹⁾. Wie Abb. 2 a und b zeigen, setzt die Acetylierung mit Gemischen, die verhältnismäßig wenig Essigsäureanhydrid

und verschiedene Mengen ZnCl_2 enthalten, rasch ein, wird dann allmählich langsamer und kommt schließlich, wenn die Hauptmenge des vorhandenen Essigsäureanhydrids verbraucht ist, fast zum Stillstand, verläuft also durchaus regelmäßig.

Ähnlich wie gebäuchte oder gebleichte Baumwolle können auch mercerisierte Baumwolle, Sulficellulose oder Kunstseide aus regenerierter Cellulose unter Erhaltung der Struktur niedrig acetyliert werden. Da einige dieser Materialien von den Acetylierungsgemischen schwieriger angegriffen werden als gebleichte Baumwolle, ist es vorteilhaft, sie vor der Acetylierung reaktionsfähiger zu machen, z. B. durch mehr oder weniger energische Vorbehandlung mit Essigsäure verschiedener Konzentration.

Wie die Acetylierung werden auch andere unter Erhaltung der Struktur durchgeführte Veresterungen, z. B. mit einfachen oder gemischten Fettsäureanhydriden oder -chloriden, mit anorganischen Säuren oder deren Derivaten usw. verlaufen, wenn die Cellulose mit dem Veresterungsmittel direkt behandelt wird. Ganz anders verlaufen dagegen Veresterungen nach vorheriger Alkalisierung der Cellulose (vgl. Teil II).

Wissenschaftlich interessant ist die Frage, an welchen Stellen der Faser die ersten Essigsäuregruppen eintreten.

¹¹⁾ D. R. P. 525 084, 530 395; Brit. Pat. 280 493, 314 913, 323 500, 323 515, 323 548, 324 680; Amer. Pat. 1 861 320 usw.

Da schon sehr niedrig acetylierte Cellulosen eine ausgesprochene Affinität zu Acetatseidenfarbstoffen besitzen, gelingt es durch mikroskopische Beobachtung solcher Faser festzustellen, daß selbst Fasern, die nur ein Viertel

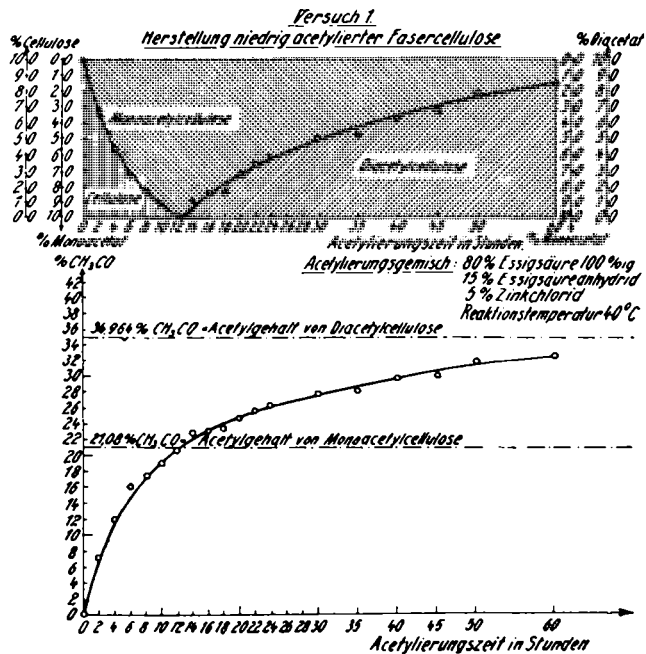


Abb. 2 a.

oder die Hälfte des für ein Monoacetat theoretischen Essigsäuregehalts aufgenommen haben, durch Acetatseidenfarbstoffe schwach, aber vollständig durchgefärbt werden, die Acetylierung also von Anfang an gleichmäßig durch die ganze Faser hindurch erfolgt. Ein solcher gleichzeitiger Angriff der Cellulose in den inneren und äußeren Faserschichten steht mit modernen Anschauungen über die Struktur der Cellulose¹²⁾ im Einklang. Die langgestreckte Form der Cellulosemoleküle und die abstehenden CH_2OH -Gruppen machen eine besondere Art der Raumerfüllung in den Cellulosefasern wahrscheinlich, indem die Cellulose keine geschlossene Oberfläche besitzt, an der sich die Reaktionen abspielen.

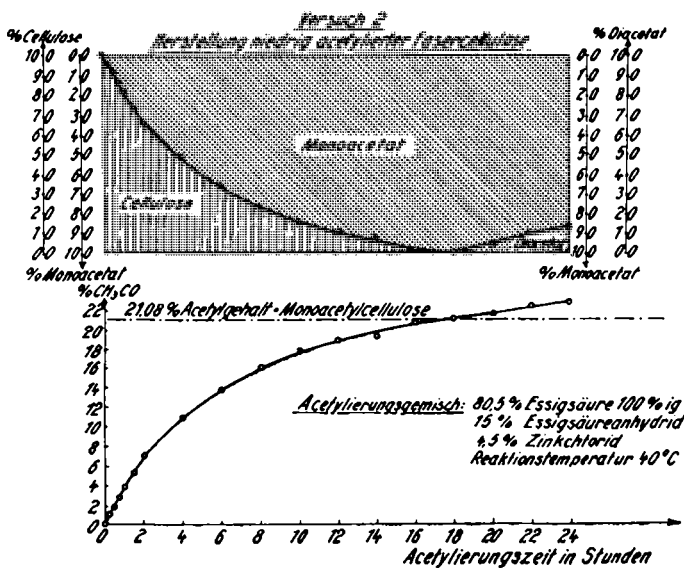


Abb. 2 b.

¹²⁾ Vgl. Meyer u. Mark, Der Aufbau der hochpolymeren organischen Naturstoffe [1930]. Mark, Physik und Chemie der Cellulose, Berlin 1932. Staudinger, Die hochmolekularen organischen Verbindungen [1932]. Haworth, Die Konstitution der Kohlehydrate, Dresden u. Leipzig 1932. Vgl. auch Ztschr. angew. Chem. 43, 561, 717, 755 [1930]; 45, 769 [1932].

II. Teil.

Die färberischen Eigenschaften der niedrig acetylierten Faserzellulosen und anderer Faserzelluloseester.

Verhalten gegen substantive Farbstoffe. Bei der Herstellung der niedrig acetylierten Faserzellulosen nach der oben beschriebenen Methode nimmt mit fortschreitender Acetylierung die Anfärbbarkeit mit substantiven Farbstoffen zunächst rasch ab (Abb. 3), wird allmählich immer geringer und hört ungefähr bei Erreichung der Monoacetatstufe praktisch auf. Da nicht nur bei diesen Faseracetaten, sondern auch bei anderen vom Verfasser erstmalig hergestellten Estern, z. B. dem unter Vermeidung jeder Hydrolyse hergestellten Mononitrat, der Punkt des Verschwindens der Anfärbbarkeit durch substantive Farbstoffe mit der Monoesterstufe zusammenfällt, scheint zunächst ein chemischer Zusammenhang unverkennbar. Nun ist aber das Zustandekommen einer Baumwollfärbung mit substantiven Farbstoffen wahrscheinlich rein physikalisch als Adsorption des Farbstoffs von ganz bestimmtem Dispersitätsgrad in oder auf der kolloiden Faser nach den Gesetzen der Elektrolytflockung zu er-

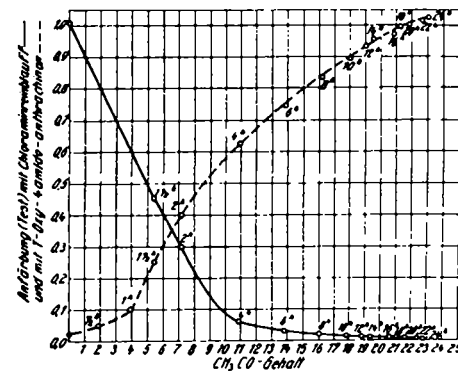


Abb. 3. Zusammenhang zwischen dem Acetylierungsgrad und dem Reservierungsvermögen gegen substantive Farbstoffe, sowie der Anfärbbarkeit mit Acetatseidenfarbstoffen.

klären¹³⁾. Es muß daher von vornherein bedenklich erscheinen, für das Ausbleiben der substantiven Färbung rein chemische Ursachen heranzuziehen. Tatsächlich kommt man auch bei einer eingehenderen Betrachtung der Vorgänge zu dem selbstverständlichen Schluß, daß Auftreten oder Fehlen der Anfärbbarkeit mit substantiven Farbstoffen in durchaus analoger Weise zu erklären sind.

Das Reservierungsvermögen des faserigen Monoacetats ist unmittelbar nach der Acetylierung noch sehr unvollkommen und wird erst beim nachfolgenden Trocknen gut. Nun sind in den Cellulosefasern die Micellen durch intermicellare Zwischenräume getrennt. Beim Einlegen in Wasser werden diese Zwischenräume größer, und in diesem „gequollenen“ Zustande können die polydispersen Lösungen der substantiven Farbstoffe ins Faserinnere eindringen. Bei der Acetylierung unter Erhaltung der Faserstruktur dringt das Acetylierungsgemisch durch diese Zwischenräume in das Faserinnere ein und bewirkt dadurch eine beträchtliche Quellung der Faser. Die reaktionsfähigsten Hydroxylgruppen — möglicherweise diejenigen, die am Seitenketten-Kohlenstoffatom stehen — werden acetyliert. Dadurch tritt wahrscheinlich eine weitere Quellung ein, so daß die Acetylierung ganz regelmäßig erfolgen kann. Dieser Quellungszustand bleibt auch beim Herausnehmen aus dem Acetylie-

¹³⁾ Vgl. auch Haller, Kolloidchem. Beih. 13, 74; Melliands Textilber. 6, 669 [1925].

rungsgemisch und Auswaschen erhalten, und daher haben die nicht getrockneten Fasern trotz der Acetylierung ihre Aufnahmefähigkeit für substantive Farbstoffe nicht vollständig verloren. Dagegen wird der Quellungszustand beim Trocknen aufgehoben. Trotzdem die Fasern z. B. schon nach der Acetylierung bis zum Monoacetat eine ganz wesentliche Volumenzunahme zeigen, ist der Faser Raum nach dem Trocknen vollständiger von Materie erfüllt. Daher vermag die getrocknete Faser auch beim späteren Einbringen ins Färbebad nicht mehr stark genug zu quellen, um den Amikronen der substantiven Farbstoffe ein Eindringen in das Faserinnere zu ermöglichen, und hat somit ihre Aufnahmefähigkeit für substantive Küpen- und Schwefelfarbstoffe verloren. Sie ist aus ihren aktiven Zustand in einen passiven Zustand („Passivgarn“) übergegangen. Auch kochendes Wasser vermag diese Faser nicht mehr zu quellen. Dagegen gelingt es mit stärkeren Quellungsmitteln, z. B. mit Lösungen aliphatischer Carbonsäuren, insbesondere wässrigen Ameisensäure- oder Essigsäurelösungen, leicht, die monoacetylierten Fasercellulosen wieder zu aktivieren, d. h. in einen Zustand überzuführen, in dem sie substantive Farbstoffe wieder aufnehmen¹⁴⁾. Noch vollständiger als durch Trocknen wird die Quellung durch hohes Erhitzen oder besonders durch Einwirkung von Wasserdampf bei erhöhtem Druck und erhöhter Temperatur aufgehoben, so daß so behandelte Garne substantive Farbstoffe schon reservieren, ehe sie vollständig bis zur Monoacetatstufe verestert sind¹⁵⁾.

Interessant ist die durch niedrige Acetylierung bedingte Erhöhung der Echtheitseigenschaften vorgefärbter Cellulose. Mit substantiven Farbstoffen vorgefärbte Garne, deren Wasch- und Kochechtheit leider oft zu wünschen übrigläßt, sind nach ihrer Überführung in die niedrig acetylierten Fasercellulosen nicht nur wasch-, sondern sogar kochecht, offenbar weil die substantiven Farbstoffe infolge der mehr oder weniger vollständig verschlossenen Micellarinterstitien ihre Beweglichkeit eingebüßt haben. (S. auch Teil III.)

Alle diese Beobachtungen sind nur durch verminderte Quellfähigkeit der niedrig acetylierten Fasercellulosen zu erklären, nicht etwa nur durch geringere Benetzbarkeit, denn in normalen Färbebädern verlieren die niedrig acetylierten Fasercellulosen ihr Reservierungsvermögen selbst bei langem Kochen oder auch bei Zusatz von sehr aktiven Netzmitteln nicht.

Das Aufnahmevermögen für substantive Farbstoffe ist somit durch das Vorhandensein intermicellarer Zwischenräume, das Reservierungsvermögen der niedrig acetylierten Fasercellulosen durch das Fehlen solcher Zwischenräume bedingt.

Verhalten gegenüber Acetatseidenfarbstoffen. Mit Acetatseidenfarbstoffen lassen sich die niedrig acetylierten Fasercellulosen außerordentlich leicht anfärben, und zwar genügt schon eine relativ niedrige Acetylierung, um eine gute Anfärbbarkeit zu erreichen (vgl. Abb. 3). Wie bei der Acetatseide erfolgt vollständig gleichmäßige Durchfärbung (Abb. 1 a, b, c). Diese Beobachtung ist keineswegs selbstverständlich, weil sich die niedrig acetylierten Fasercellulosen chemisch und physikalisch von der Acetatseide stark unterscheiden. Die Färbung der Acetatseide ist als ein Lösungsvorgang er-

kannt worden¹⁶⁾. Es ist daher auffallend, daß sich die niedrig acetylierten Fasercellulosen in bezug auf die Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln noch vollständig wie Cellulose verhalten, als Lösungsmittel für Acetatseidenfarbstoffe dagegen nicht wie Cellulose, sondern wie das höher acetylierte Sekundäracetat der Acetatseide wirken. Da ferner die niedrig acetylierten Fasercellulosen im Gegensatz zu der äußerst strukturalinen Acetatseide noch den komplizierten Bau des Baumwollhaares zeigen, wäre zu erwarten gewesen, daß das Eindringen und die gleichmäßige Verteilung des gelösten Farbstoffes in der ganzen Faser schwieriger erfolgen würde.

Weil die Färbung der niedrig acetylierten Fasercellulosen mit Acetatseidenfarbstoffen auf einer ganz anderen Ursache beruht als die Anfärbbarkeit mit substantiven Farbstoffen, ist sie auch unabhängig vom Quellungszustand. Die gequollenen niedrig acetylierten Fasercellulose ist somit bisher die einzige Faser, die sowohl mit substantiven als auch mit Acetatseidenfarbstoffen angefärbt werden kann. Acetatseide läßt sich zwar auch in einen Quellungszustand überführen, in dem sie noch eine geringe Affinität zu substantiven Farbstoffen besitzt; für praktische Zwecke ist aber diese Affinität zu gering.

Verhalten gegen andere Farbstoffe. Während Acetatseide durchweg eine vergrößerte Affinität für basische Farbstoffe aufweist, werden die niedrig acetylierten Fasercellulosen von basischen Farbstoffen noch weniger angefärbt als die ursprünglichen Fasern. Praktische Bedeutung hat jedoch das größere Reservierungsvermögen gegenüber basischen Farbstoffen nicht. Spezifische Säurefarbstoffe werden von den niedrig acetylierten Fasercellulosen ebensowenig aufgenommen wie von Acetatseide. Eine Zwischenstellung nehmen diejenigen schwach sauren Farbstoffe ein, mit denen auch Acetatseide angefärbt werden kann.

Färberisches Verhalten anderer faseriger Celluloseester. Die in analoger Weise wie die Faseracetate hergestellten niedrig acidylierten einfachen oder gemischten Ester mit höheren Fettsäuregruppen bieten vom färberischen Standpunkt aus nichts Neues.

Ein abweichendes Verhalten zeigen jedoch diejenigen faserigen Ester, bei deren Herstellung die Cellulose zunächst in Alkalicellulose umgewandelt worden ist. Zu diesen Verfahren gehört das erste in technischem Maßstabe ausgeführte „Immunisierungsverfahren“, das die Chemische Fabrik vorm. Sandoz von den Tertilwerken Horn übernommen und weiter ausgebaut hat¹⁷⁾ (Veresterung der alkalisierten Cellulose mit einer Lösung von p-Toluolsulfochlorid in einem indifferenten Lösungsmittel) und das bekannte Reservierungsverfahren der I. G. Farbenindustrie¹⁸⁾ (Behandlung alkalisierter Cellulose mit Lösungen aromatischer Säurechloride, z. B. Benzoylchlorid). Die mikroskopische Untersuchung solcher Fasern ergibt, daß sie im Gegensatz zu den niedrig acetylierten Fasercellulosen nicht vollständig durchverestert sind, sondern daß nur die äußerste Schicht der Fasern in den betreffenden Ester umgewandelt worden ist. Die Querschnitte der mit Acetatseidenfarbstoffen gefärbten Fasern

¹⁶⁾ Karltschoff. *Helv. chim. Acta* 8, 928 [1925]; 9, 152 [1926]; *Melliands Textilber.* 7, 28 [1926]. K. H. Meyer, Schuster u. Bülow, *Melliands Textilber.* 6, 738 [1925]. K. H. Meyer, *Naturwiss.* 15, 129 [1927].

¹⁷⁾ D. R. P. 396 926, 545 323 und viele andere.

¹⁸⁾ D. R. P. 346 883.

¹⁴⁾ Brit. Pat. 323 011.

¹⁵⁾ D. R. P. 539 400; Brit. Pat. 318 366.

zeigen deutlich einen gefärbten Kreisring, der die unveresterte Faser umgibt (vgl. Abb. 4 und 5); die Breite dieses Ringes hängt von der Art der Alkalisierung ab, stets aber macht der veresterte Anteil nur einen geringen Teil der gesamten Querschnittsfläche aus.

Besonders interessant ist das Verhalten der so hergestellten faserigen Ester gegen Celluloselösungsmittel. Kupferamminlösung greift z. B. die Fasern zunächst nur an den Schnittstellen an. Die Cellulose quillt unter dem Estermantel hervor und sprengt schließlich die Esterschicht, so daß sich die letztere in Form einer breiten Spirale ablöst. Diese Tatsache muß in der Morphologie der Zelle begründet sein. Bei längerer Einwirkung wird der Cellulosekern schließlich vollständig aufgelöst, und die Mantelschicht bleibt als breites Spiralband übrig. Manchmal beginnt die Quellung auch an einzelnen offenbar schadhaften Stellen des Estermantels und schreitet dann ebenfalls unter Sprengung der schützenden Außenschicht fort, bis sie zu einer besonders widerstandsfähigen Cuticulaschlinge aufgehalten wird. — In Celluloseester-Lösungsmitteln, z. B. Pyridin, ist dagegen die Esterschicht löslich, und die unveränderte Cellulose bleibt als etwas dünnere Faser übrig.

Wegen der Inhomogenität dieser acidylierten Faser-cellulosen sind Spekulationen über die Anzahl veresteter Hydroxylgruppen, die für die vollständige Reservierung substantiver Farbstoffe ausreichen, müßig. Die Erklärung für das Reservierungsvermögen dieser Fasern ist denkbar einfach. Bekanntlich verläuft die Alkalisierung der Cellulose unter starker Quellung, die bei der nachfolgenden Veresterung das Eindringen des Acidylierungsmittels erschwert. Wahrscheinlich tritt dann bei der Acidylierung eine weitere Quellung unter vollständigem Verschluß der Micellarinterstitien ein, so daß die dünne, hohlzylinderförmige Esterschicht die Amikronen der substantiven Farbstoffe nicht mehr eindringen läßt. Die Fasern sind daher schon im nassen Zustande gegen substantive Farbstoffe unempfindlich, „immun“ oder „reserviert“. Mit Acetatseidenfarbstoffen kann die in der Esterschicht meist ziemlich hoch acidylierte Cellulose leicht angefärbt werden.

Interessant ist, daß gewisse Ester anorganischer Säuren, z. B. die Phosphorsäureester¹⁹⁾, substantive Farbstoffe wohl reservieren, aber auch von Acetatseidenfarbstoffen nicht angefärbt werden. Theoretisch interessant sind auch diejenigen Verfahren, die die Gedankengänge von Briggs²⁰⁾ wieder aufnehmen, und faserige Ester und Äther aromatischer Nitroverbindungen herstellen, die nach der Reduktion diazotiert und mit Azokomponenten gekuppelt werden können; diese Faser-celluloseester verwirklichen also die rein chemische Färbungstheorie auch für die Baumwollfaser. Im Prinzip verlaufen diese Veresterungen ebenso wie bei anderen Acidylierungsmitteln, die auf alkalisierte Cellulose einwirken. Solche Präparate sind natürlich bei der mikroskopischen Beobachtung besonders kontrastreich, da nicht nur eine gefärbte Esterschicht, sondern eine Celluloseesterfarbstoffschicht um den Kern der unveränderten Cellulose erkannt werden kann (Abb. 6).

Eine letzte Art der Reservierung, die als „physikalische Reservierung“ bezeichnet werden kann, wird durch Niederschlagen gewisser gegen die Anfärbung schützender Stoffe in und auf der Faser erreicht, so z. B. die von Mercier und Chaumartin zuerst für Seide verwandte und von Fothergill²¹⁾ auf die Baumwolle übertragene Tannin-Zinn-Beize, die durch Einlegen der Baumwolle in Tanninlösung, Ausschwingen und Fixieren in Zinnchlorürlösung erzeugt wird. Da Haller durch mikrometrische Messungen nachgewiesen hat, daß sich das Tannin tatsächlich in den Micellarinterstitien ablagert, ist der Verschluß der Micellarinterstitien als

Ursache für das Reservierungsvermögen in diesem Falle besonders evident. Wie Zinn-Tannin-Beize verhalten sich auch viele synthetisch hergestellte Körper, die substantive Eigenschaften haben können, wie z. B. die Schwefelungsprodukte der Phenole, wenn auch mit diesen keine vollständige Reservierung gegen substantive Farbstoffe erzielt werden kann. Diese einfachsten Reservierungsmethoden stehen in bestem Einklang mit den oben entwickelten Anschauungen über die Ursachen des Reservierungsvermögens.

Zur Erklärung der Aufnahmefähigkeit der „Amin-garne“²²⁾ für saure Farbstoffe möchte man chemische Bindung von Farbsäure an die basischen Gruppen heranziehen, wenn es nicht Cellulosefasern gäbe, die nie mit stickstoffhaltigen Verbindungen in Berührung gekommen sind und doch eine deutlich erhöhte Affinität für saure Farbstoffe aufweisen.

III. Teil.

Verwendung der niedrig acetylierten Faser-cellulosen.

Wegen ihrer von der Ausgangscellulose stark abweichenden färberischen Eigenschaften können die niedrig acetylierten Faser-cellulosen zur Erzeugung der verschiedensten Färbe- und Druckeffekte dienen. Da sowohl gebleichte als auch mercerisierte Garne unter fast vollständiger Erhaltung von Struktur, Festigkeit, Glanz und Griff acetyliert werden können, gibt es glanzlose und glänzende niedrig acetylierte Faser-cellulosen, die unter den Bezeichnungen „Passivgarne“ und „Kristallgarne“ im Handel sind. Die Überführung von Baumwollgarn in Passiv- oder Kristallgarn (Monoacetylcellulose) hat eine Gewichts- und Volumenzunahme zur Folge. 100 Teile lufttrockene, gebleichte Baumwolle mit etwa 5% Wasser geben 120 Teile Passivgarn; 100 Teile lufttrockene mercerisierte Baumwolle mit etwa 8% Wasser geben 116 Teile Kristallgarn; die Volumenzunahme bei der Monoacetylierung ist sogar noch etwas größer als 20%. Da Passiv- und Kristallgarne wie Baumwollgarne gehandelt werden, muß diese Gewichts- und Volumenzunahme berücksichtigt werden, wenn die Garne im Auftrag behandelt werden. Sie bedeutet einen nicht zu unterschätzenden wirtschaftlichen Vorteil des Verfahrens und verbilligt die Verwendung von Passiv- und Kristallgarnen wesentlich.

Die niedrig acetylierten Faser-cellulosen sind wie alle Celluloseacetate gegen Säuren verhältnismäßig beständig, gegen Alkalien dagegen sehr empfindlich. Gewebe, die Passiv- oder Kristallgarne enthalten, dürfen daher nicht gebäucht, nicht alkalisch gebleicht und ohne besondere Vorsichtsmaßregeln auch nicht alkalisch gefärbt werden. Dagegen widerstehen die niedrig acetylierten Faser-cellulosen dem Einfluß kalter, konz. Natronlauge während sehr kurzer Zeit, so daß die Mercerisation von Geweben, die solche Effektfäden enthalten, unter gewissen Vorsichtsmaßregeln, insbesondere bei raschem Arbeiten (Einwirkungs-dauer der Natronlauge 30, höchstens 60 s, sofortiges Ausspülen und anschließendes Absäuern) ohne Schaden für das Reservierungsvermögen und die Anfärbbarkeit durchgeführt werden kann. Gegen physikalische Einflüsse sind die niedrig acetylierten Faser-cellulosen außerordentlich beständig. Sie vertragen hohe Temperaturen, wie sie beim Bügeln, Kalandrieren oder Formen vorkommen, ohne Schaden und sind gut lagerecht. Fast 7 Jahre ohne besondere Vorsichtsmaßregeln gelagerte Garne besitzen noch ihre ursprüngliche Festigkeit. Auch in feuchter Atmosphäre wurden nie irgendwelche Veränderungen festgestellt, was vielleicht mit ihrer sehr geringen Hygroskopizität zusammenhängt.

¹⁹⁾ Burgess, Leward & Co. Ltd., Brit. Pat. 192 173. Heberlein, Brit. Pat. 255 453, 261 792 bis 261 794.

²⁰⁾ Briggs, Ztschr. angew. Chem. 26, 255 [1913].

²¹⁾ Fothergill, Journ. Soc. Dyers Colourists 23, 250 [1907]. Courtaulds, Brit. Pat. 283 672.

²²⁾ Karrer, D. R. P. 438 324 und andere. Karrer u. Wehrli, Helv. chim. Acta 9, 591 [1926]. Ztschr. angew. Chem. 39, 1509 [1926].

Effekte aus Passiv- oder Kristallgarnen in Baumwoll-, Viscose- oder Kupferseidengewebe bleiben beim Färben des Grundes mit geeigneten direkten Baumwollfarbstoffen in beliebigen Farbtönen ungefärbt. Dagegen können die Effekte aus Passiv- oder Kristallgarn mit den spezifischen Acetatseidenfarbstoffen angefärbt werden und heben sich dann gefärbt vom mehr oder weniger weißen Baumwoll- oder Kunstseidengrund ab. Durch Färben baumwollener oder kunstseidener Gewebe, die Passiv- oder Kristallgarn-effekte enthalten, mit direkten Baumwollfarbstoffen und mit Acetatseidenfarbstoffen in einem Bad oder in zwei Bädern lassen sich beliebige Zweifarbeneffekte erzielen. Trotz ihrer Alkaliempfindlichkeit können Effekte aus Passivgarnen und besonders solche aus Kristallgarnen unter Innehaltung gewisser Vorsichtsmaßregeln, insbesondere einer möglichst niedrigen Temperatur, beim Überfärben des Grundes auch mit einer Reihe von Schwefel- oder Küpenfarbstoffen reserviert werden.

Einzigartige, auf keinem anderen Wege herstellbare Effekte können im Zeugdruck auf Geweben, die Passiv- oder Kristallgarne enthalten, erzielt werden.

Passiv- oder Kristallgarn-effekte bleiben beim Drucken mit geeigneten substantiven Farbstoffen ungefärbt (Weißreserve). Beim Drucken mit Acetatseidenfarbstoffen können bunte Effekte auf dem Passiv- oder Kristallgarn erhalten werden, während der Baumwollgrund, der von den Acetatseidenfarbstoffen kaum merklich angefärbt wird, nach vorsichtiger Reinigung durch schwaches Seifen, Behandeln mit Hydrosulfit- oder Hypochloritlösungen usw. nachträglich mit geeigneten substantiven Farbstoffen eingefärbt werden kann. Wieder andere Effekte können durch gleichzeitigen Druck mit direkten und Acetatseidenfarbstoffen erzielt werden; wenn z. B. Mischungen von Kontrastfarben aus direkten und Acetatseidenfarbstoffen aufgedruckt werden, ändert das Muster jedesmal beim Übergang vom Baumwollgrund zu den Passiv- oder Kristallgarn-effekten seinen Farbton. Beim Druck mit basischen Farbstoffen können beide Fasern gefärbt werden, woraus sich wieder neue Musterungen ergeben; wenn z. B. der Grund mit einem direkten Küpen- oder Schwefelfarbstoff vorgefärbt und das gefärbte Stück dann mit basischen Farbstoffen bedruckt wird, so wird auf den Passiv- oder Kristallgarn-effekten der reine Farbton der basischen Farbstoffe erhalten, während auf dem Baumwollgrund ein Mischton der basischen Farbstoffe mit dem Grundton der Baumwollfarbstoffe zustande kommt. Gewebe mit Passiv- oder Kristallgarn-effekten können ferner nach dem Einfärben des Grundes mit ätzbaren Farbstoffen weiß- oder buntgeätzt werden; in diesem Falle zeigen also die Buntätzdrucke auf dem Passiv- oder Kristallgarn den gleichen Farbton wie auf dem Baumwollgrund. — Wenn eine schwach verdickte Lösung von Natronlauge oder Kalilauge auf Passiv- oder Kristallgarn enthaltendes Gewebe aufgedruckt und anschließend gedämpft wird, heben sich beim Überfärben die bedruckten Stellen auf dem Baumwollgrund als tiefer gefärbte Partien ab, während das Passiv- oder Kristallgarn an den bedruckten Stellen sein Reservierungsvermögen einbüßt und infolgedessen ebenfalls angefärbt wird.

Kräuselungen werden erzielt, wenn dünne Grundgewebe, die Passiv- oder Kristallgarne enthalten, kurze Zeit der Einwirkung kalter konzentrierter Natronlauge ausgesetzt werden, weil das Passiv- oder Kristallgarn unter dem Einfluß der Natronlauge nicht schrumpft. Bei Beobachtung der notwendigen Vorsichtsmaßregeln (s. oben) bleiben hierbei die wertvollen färberischen Eigenschaften der Passiv- oder Kristallgarne erhalten. Auch im Druck lassen sich gute Kräuselungen erzielen, wenn verdickte Natronlauge aufgedruckt wird, wobei je nach den Bedingungen der Laugeneinwirkung das Reser-

vierungsvermögen erhalten oder teilweise oder vollständig aufgehoben werden kann.

Bunte Passiv- oder Kristallgarne, hergestellt durch Passivierung mit Direkt- oder Küpenfarbstoffen vorgefärbter Garne, können für farbige, überfärberechte Effekte Verwendung finden. In Baumwollgeweben, die beliebig viele verschiedenfarbige Passiv- oder Kristallgarne enthalten, kann der Baumwollgrund mit direkten Farbstoffen in jedem beliebigen Farbton gefärbt werden, ohne daß die Farben der bunten Effektgarne hierbei verändert werden. Die bunten Passiv- oder Kristallgarne ermöglichen auch die Herstellung von Vielfarben-effekten auf beliebig gefärbtem Grund und damit die Herstellung von Artikeln, die bisher überhaupt nur mittels der Buntweberei zugänglich waren. Mit Acetatseidenfarbstoffen gefärbte Passiv- oder Kristallgarne eignen sich ebenso wie Acetatseide nur unter Innehaltung gewisser Vorsichtsmaßregeln, z. B. Färben bei niedriger Temperatur, zur Herstellung von Artikeln, die verschiedenfarbige Effekte enthalten, weil beim Überfärben des Grundes bei der gewöhnlichen Färbart auf den Effekt-fäden unerwünschte Mischöne entstehen können. Für Artikel, die normal gefärbt werden sollen, kommen daher nur bunte, d. h. vor der Behandlung gefärbte Passiv- oder Kristallgarne in Betracht.

Die Verwendung von Kristallgarn an Stelle von Acetatseide bringt verschiedene Vorteile. Da die Kristallgarne die färberisch wertvollen Eigenschaften der Acetatseide mit dem Baumwollcharakter der Faser vereinigen, können sie auf den für Baumwolle gebräuchlichen Maschinen verarbeitet werden, während die Verarbeitung von Acetatseide, wie von allen Kunstseiden, besondere Kreuz- und Schußspul-, Haspel- und Zettelmachines erfordert. Da die Kristallgarne nicht den starken Glanz der normalen Acetatseide besitzen, können sie in einigen Fällen auch an Stelle von mattierter Acetatseide benutzt werden. Effekte aus Kristallgarnen zeigen oft ein reineres Weiß als solche aus Acetatseide, weil das Kristallgarn undurchsichtig ist, während der gefärbte Grund durch den glasigen Faden der Acetatseide durchschimmert. Die Kristallgarne besitzen ferner schon im trockenen Zustande eine größere Reißfestigkeit als Acetatseide; in feuchtem oder nassem Zustande sind sie wie die Baumwollgarne eher noch stärker, während Acetatseide bekanntlich eine bedeutend geringere Naßfestigkeit zeigt. Ein weiterer, nicht zu unterschätzender Vorteil gegenüber der Acetatseide ist die Kochbeständigkeit, die Widerstandsfähigkeit gegen hohe Temperaturen und die Bügelechtheit im nassen und trockenen Zustande; Gewebe, die Kristallgarne enthalten, können heiß kalandert und mit einiger Vorsicht auch gesengt werden, was mit acetatseidenhaltigen Geweben nicht möglich ist.

Passiv- und Kristallgarne zeigen ferner stets ein bedeutend größeres Volumen — oft das Doppelte — der betreffenden Acetatseide, was bei der Beurteilung des Preisunterschiedes in Betracht zu ziehen ist. Der Vorteil des größeren Volumens zeigt sich weniger in der Deckkraft einzelner Effekt-fäden als vor allem da, wo es auf die Füllkraft der Fäden ankommt, wie z. B. in der Wirkerei — In manchen Fällen kann die Verwendung der Kristallgarne an Stelle der Acetatseide auch wegen der Zollverhältnisse vorteilhaft sein, weil Effekte, die bisher nur mittels der Acetatseide hergestellt werden konnten, nun auch in reinen Baumwollgeweben möglich sind.

Die allgemeinen Vorteile bei der Verwendung von Passiv- oder Kristallgarnen, welche die durch die Kosten für die Passivierung eines Teils des Ausgangsmaterials bedingte Verteuerung gegenüber der Buntweberei einigermaßen wieder ausgleichen, liegen zunächst in der Möglichkeit einer fast unbe-

grenzten Anzahl der Farbenzusammensetzungen. Da jede gewünschte Farbenzusammensetzung innerhalb kürzester Frist durch bloßes Einfärben der fertig gewobenen Ware herstellbar ist, kann das Lager angefarbter Ware auf ein Minimum beschränkt werden. Wesentliche Vorteile bei der Herstellung bunter Gewebe vermittelt Passiv- oder Kristallgarnen bringt die Stückfärberei mit sich, die nicht nur eine Verbilligung bedeutet, sondern auch gleichmäßigere Färbungen des Grundes gestattet, da die Strangfärbungen auf dem Ketten- oder Schußmaterial oft ungleichmäßig ausfallen. Die Verwendung der Passiv- oder Kristallgarne gestattet ferner die Herstellung wasch-, koch-, chlor- und lichtechter Buntartikel ohne Verwendung von Küpenfarbstoffen.

So sind z. B. Artikel, die Passiv- oder Kristallgarne als weiße Effektfäden enthalten, besser waschecht als Artikel, die durch Verweben von stranggefärbten Garnen hergestellt worden sind. Wenn auch beim Waschen oder Kochen der mit direkten Farbstoffen gefärbte Grund heller wird, so bleiben doch die Effekte aus Passiv- oder Kristallgarn rein weiß. Ebenso sind Artikel, in denen das Passiv- oder Kristallgarn mit Acetatseidenfarbstoffen angefärbt ist, wasch- und

kochecht, weil diese Farbstoffe beim Waschen oder Kochen die Baumwolle nicht anfärben. Besonders gute Wasch-, Koch- und Chlorenchtheit zeigen aber die Vielfarbenartikel mit bunten Effekten aus farbigen, vorder Passivierung mit direkten oder Küpenfarbstoffen gefärbten Passiv- oder Kristallgarnen, indem die Echtheitseigenschaften der Färbungen durch den chemischen Prozeß der Passivierung erhöht werden (vgl. Teil II).

Nach dem Passivieren sind auch die Färbungen mit an sich chlorunechten Direktfarbstoffen verhältnismäßig chlorecht. Buntgewebe, bei denen wie gewöhnlich sowohl der Grund als auch die Effekte gefärbt sind, sind nicht waschecht, wenn die Gewebe nicht mit Küpenfarbstoffen, sondern mit direkten Farbstoffen eingefärbt sind; beim heißen Waschen fließen alle Töne ineinander. Wird aber das Gewebe aus mit substantiven Farbstoffen gefärbten und niedrig acetylierten Faserzellulosen hergestellt und der Grund ebenfalls mit substantiven Farbstoffen im Stück eingefärbt, so besitzt der Artikel eine viel bessere Waschechtheit. Die Verwendung der Passiv- und Kristallgarne ermöglicht somit die Herstellung vieler Artikel mit relativ guten Echtheitseigenschaften ohne wesentliche Mehrkosten und gestattet in vielen Fällen die Anwendung von Direktfarbstoffen, in denen bisher nur mit Küpenfarbstoffen gefärbt werden konnte. [A. 98.]

Beiträge zur Kenntnis des β -Phenylhydroxylamins.

Von Privatdozent Dr. EUGEN MÜLLER und ERICH LINDEMANN.

(Aus dem org.-chem. Institut der Technischen Hochschule, Danzig.)

(Eingeg. 11. August 1933.)

Das Phenylhydroxylamin, das unabhängig voneinander von A. Wohl¹⁾ und E. Bamberger²⁾ entdeckt worden ist, ist seitdem vielfach zum Gegenstand eingehender Untersuchungen geworden. Über seine mannigfachen Reaktionen herrscht allerdings in mancher Hinsicht noch keine vollständige Klarheit.

In einer seiner Abhandlungen³⁾ vertritt Bamberger den Standpunkt, daß die Umwandlung des Phenylhydroxylamins (im folgenden stets Ph-Hy.) mit Säuren intermediär über ein einwertiges Stickstoffradikal, das Phenylimid $C_6H_5-N<$ statthaben soll, dasselbe Radikal, dem Goldschmidt⁴⁾ bei der Oxydation des Anilins zu Farbstoffen einen hervorragenden Anteil zuspricht.

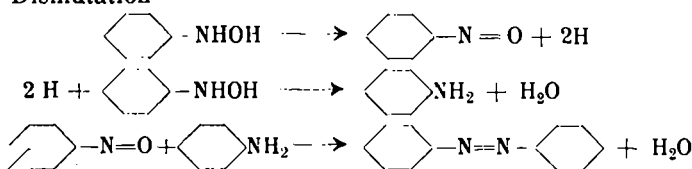
Einen Zusammenhang mit dieser Frage schien der Verlauf des thermischen Zerfalls des Ph-Hy. zu bieten⁵⁾, der, wie wir fanden, unter überwiegender Bildung von Azobenzol und Wasser vonstatten geht. Hier könnte bei einer intramolekularen Wasserabspaltung das Phenylimid intermediär auftreten. Bereits unsere ersten Versuche ergaben bei mehrstündigem Erhitzen des Ph-Hy. in indifferenten Lösungsmitteln (Xylol oder Cumol) unter Stickstoff einen Azogehalt von annähernd 50%. Nebenher entstand eine beträchtliche Menge Azoxybenzol und Anilin. Die reaktionskinetische Untersuchung des Zerfalls mit Hilfe einer von uns zu anderen Zwecken aus-

gearbeiteten Jodtitration des Ph-Hy.⁶⁾ war hier infolge der Anwesenheit anderer jodverbrauchender Reaktionsprodukte nicht möglich. Wir versuchten daher, durch Abänderung der Versuchsbedingungen zunächst einen quantitativen Zerfall in Azobenzol und Wasser zu erreichen.

Die Aufarbeitung der Reaktionsprodukte ergab aber stets einen beträchtlichen, schwankenden Gehalt an Azoxybenzol und Anilin neben ganz geringen Mengen von Substanzen, die nicht näher untersucht wurden.

Die Versuche, die anfangs in alten Glaskolben ausgeführt wurden, waren in neuen Glaskolben nicht reproduzierbar. Je nach Vorbehandlung des Glases schwankten die Versuchsergebnisse in weiten Grenzen von wenig Azoxygehalt zu überwiegendem Gehalt an Azoxybenzol¹ und dementsprechend 50–20% Azobenzol im Gemisch der beiden Stoffe. Wir fanden nach vielen vergeblichen Versuchen, daß stets dieselben Ergebnisse nur in peinlichst sauberen Quarzgefäßen und auch nur mit frischem, peinlichst gereinigtem Ph-Hy. zu erzielen waren.

Da die thermische Zersetzung des Hydrazobenzols in Anilin und Azobenzol nach dem Schema einer Disproportionierung erfolgt, wie Wieland⁷⁾ und Goldschmidt⁸⁾ in überzeugender Weise darlegen konnten, lag es nahe, anzunehmen, daß auch beim Zerfall des Ph-Hy. eine Dismutation



die Grundlage des Vorganges bilden könnte.

⁶⁾ Vgl. K. Brand u. Mitarb., Journ. prakt. Chem. (2) 131, 97 [1931]. Vgl. Journ. chem. Soc. London 1926, 2386, Best. von CH_3NHOH mittels J_2 und NaHCO_3 .

⁷⁾ Ber. Dtsch. chem. Ges. 48, 1098 [1915].

⁸⁾ Ebenda 55, 3216 [1922].

¹⁾ Ber. Dtsch. chem. Ges. 27, 1432 [1894].

²⁾ Ebenda 27, 1347, 1548 [1894].

³⁾ Ebenda 33, 3606 [1900].

⁴⁾ Ebenda 53, 50 [1920]; 46, 2728 [1913]; 55, 2450, 3216 [1922]. Siehe auch Wieland, ebenda 48, 1112 [1915], u. Stieglitz u. Curme, ebenda 46, 911 [1913]; Journ. Amer. chem. Soc. 35, 1143 [1913].

⁵⁾ Erste Angaben Bambergers hierüber Ber. Dtsch. chem. Ges. 27, 1550 [1894]. Weitere Angaben in einigen seiner zahlreichen Arbeiten über das Ph-Hy. vgl. später.