universität innsbruck
Universitäts- und Landesbibliothek Tirol

Universitäts- und Landesbibliothek Tirol

Handbuch der chemischen Technologie

Organischer Theil

Fischer, Ferdinand

Leipzig, 1902

II. Abschnitt. Organische Farbstoffe

urn:nbn:at:at-ubi:2-6953

II. Abschnitt.

Organische Farbstoffe.

Natürliche Farbstoffe [1]).

Purpurschnecken dienten im Alterthume zur Färberei von Wolle und Leinen, später auch von Seide. Der Purpur galt bei den Völkern des Alterthums als ein Abzeichen königlicher Würde. In Phönicien wurden die Schnecken zerschnitten, mit Salz bestreut und in einen heissen Kessel geworfen. Der Saft der Thiere trat aus, die eingeschrumpften Tierreste wurden entfernt und in die heisse Brühe die wollenen Stoffe getaucht. Der Farbstoff entwickelte sich erst an der Luft, ähnlich der Indigoküpe. Thatsächlich bestand der Purpur aus Indigoblau und einem rothen Farbstoff, der aber mit der Zeit ausbleichte, so dass nur Indigo zurückblieb.

Cochenille, die getrockneten Weibchen von *Coccus cacti*, welche auf mehreren Cacteenarten vorkommen und in Mexiko, Centralamerika, Algier u. s. w. besonders gezüchtet werden. Die Thiere werden durch Hitze getödtet und getrocknet. Die feine Cochenille oder Mestica wird besonders in Mestek, einer Provinz von Honduras, an den cultivirten Nopalpflanzen gesammelt, während die Cochenille von wildwachsendem Cactus minderwerthig ist. Der weisse Ueberzug, welchen man der Cochenille sehr oft durch Talk, Kreide oder Bleiweiss gibt, ist wesentlich eine Wachsart, Coccerin, $C_{30}H_{60}(C_{31}H_{61}O_3)_2$. Die Cochenille enthält Carminsäure, welche durch verdünnte Schwefelsäure in Carminroth, $C_{11}H_{12}O_7$, und Zucker gespalten wird. Durch Oxydation des Cochenillefarbstoffes entsteht Cochenillesäure (J. 1897).

Carmin erhält man, indem man Cochenille mit siedendem Wasser auszieht und die Lösung mit Alaun versetzt; der Niederschlag wird ausgewaschen und getrocknet. Die Einzelheiten des Verfahrens sind nicht bekannt (J. 1892, 477). Nach Liebermann (J. 1885) ist Carmin eine Thonerde-Kalk-Proteïnverbindung des Carminfarbstoffes. Berechnet man die im Cochenillecarmin ermittelten Gehalte beider Oxyde, so ergibt sich für die besseren Carmine, dass sie in demselben Verhältnisse wie im Türkischroth ($Al_2O_3 : CaO + MgO = 1 : 2$) stehen (vgl. J. 1891, 623).

Lac-Dye oder Färbelack ist ein aus dem Stock- oder Körnerlack gewonnener rother Farbstoff, Laccainsäure genannt, hat Aehnlichkeit mit Carmin. — Ebenso verhält sich der von Kermes *(Coccus ilicis)*, von *Coccus polonicus* (Johannisblut) und von *Coccus fabae* erhaltene Farbstoff.

Indisch Gelb wird in Ostindien und China aus dem Harn von Kühen gewonnen, welche mit Mangoblättern gefüttert werden; wesentlich das Magnesiumsalz der Euxanthinsäure.

---

1) Vgl. Hanausek: Lehrbuch der technischen Mikroskopie (Stuttgart 1901); H. Rupe: Chemie der natürlichen Farbstoffe (Braunschweig 1900); R. Löwenthal: Handbuch der Färberei (Berlin 1900).

Die **Farbhölzer** kommen meist in Form von Spänen in den Handel, welche bei der Verwendung zum Färben mit Wasser ausgekocht werden. Bequemer ist die Verwendung von Extracten.

Zur Gewinnung von Blauholzextract empfiehlt Soxhlet (J. 1891) eine Batterie von 5 kupfernen Extracteuren, deren 4 zur Extraction dienen, also mit Holz gefüllt nach 5maliger Extraction geleert und wieder mit Holz gefüllt werden, während der 5. Apparat stets mit siedendem Wasser gefüllt und unter Druck steht, wodurch das Uebertreten der Säfte und das Füllen mit frischem Wasser bewerkstelligt wird. Jede Extraction währt 15 Minuten bei einem Drucke von 1,5 Atm.; dem frisch mit Holz gefüllten Extracteur wird Kochsalz, Salpeter oder Bisulfit (in wässeriger Lösung) zugefügt und dann sofort schwacher ($^1/_2{}^0$ B.) kochender Farbsaft oder siedendes Wasser eintreten gelassen. Nach vollzogener Extraction gelangen die Säfte in einen Behälter, von wo sie entweder sofort nach dem Vacuumabdampfapparat aufgezogen oder behufs besonderer Klärung 24 Stunden stehen gelassen werden. Aus diesen Behältern haben die Farbsäfte direct in den Vacuumabdampfapparat zu gelangen. Hat der Extract im Vacuumabdampfapparat die entsprechende Stärke (also z. B. 25° B. heiss für einen 30gräd. Extract), so zieht man eine Lösung von rothem Blutlaugensalz auf und lässt die Luftleere fallen. Die Menge von Ferricyankalium ist je nach der Extractart und je nach dem Farbstoff zu regeln. Auch bei Rothholz-, Gelbholz- und Quercitron-Extracten werden viel stärkere und sattere Färbungen erzielt; namentlich bei Wolle und Baumwolle, welche mit Thonerdebeizen behandelt waren, kann man bedeutend bessere Resultate erhalten.

Heckmann (J. 1893) empfiehlt den Auslaugeapparat nach Einbringen der Farbhölzer zunächst möglichst luftleer zu pumpen und erst dann Dampf einzuleiten, um bessere Auslaugung zu erreichen. Fölsing (J. 1893 u. 1895) will die Farbholzextracte durch Elektrolyse klären; — Lepetit (J. 1897) dieselben mit Natriumbisulfit behandeln. — Beringer (J. 1899) empfiehlt das Auslaugen mit Ketonen, z. B. Methyläthylketon, Diäthylketon, Dipropylketon, Diisobutylketon, Butylpropylketon, Aethylbutylketon, Methylvalerylketon, Methylamylketon, Capron, Valeron. Zum Ausziehen der Farbstoffe aus Blauholz, des Hämatoxylins und Hämatins werden die Späne des Blauholzes mit irgend einem der obengenannten Ketone oder einer Mischung von diesen übergossen.

Campecheholz oder Blauholz besteht aus dem von Rinde und Splint befreiten Kern des Stammes von *Haematoxylon campechianum*, der in Centralamerika einheimisch ist und auf den Antillen angepflanzt wird. Das aus dem Campecheholzextract abgeschiedene Hämatoxylin, $C_{16}H_{14}O_6$, geht in ammoniakalischer Lösung an der Luft in Hämateïn, $C_{16}H_{12}O_6$, über. Campecheholz wird noch immer in sehr grossen Mengen in der Färberei (s. d.) verwendet.

Rothholz oder Brasilienholz. Die beste Sorte ist das Fernambukholz von *Caesalpinia brasiliensis* (von Fernambuco in Brasilien), geringer das Sapanholz *(C. Sapan)* in Japan, das Lima- oder Nicaraguaholz *(C. echinata)* und das Brasiletholz *(C. vesicaria)*. Diese Hölzer enthalten Brasilin, $C_{16}H_{14}O_5$, eine in farblosen Nadeln krystallisirende Verbindung, deren Lösung an der Luft oder durch andere Oxydationsmittel in den eigentlichen Farbstoff, das Brasileïn, $C_{16}H_{12}O_5$, übergeht. Die Färbungen sind wenig echt, Rothholz wird daher wenig angewendet.

Santelholz (Kaliaturholz), von *Pterocarpus Santalinus*, auf Ceylon und in Ostindien, enthält Santalin, $C_{17}H_{16}O_6$. Der gleiche Farbstoff findet sich in dem Barwood- oder Camholz, welches von *Baphia nitida*, einem in Afrika wachsenden Baume stammt (vgl. J. 1887).

Minghit, ein Farbholz aus Indien, gibt Alizarin ähnliche Färbungen (J. 1891).

Gelbholz, Cubaholz, von *Morus tinctoria*, wird von Cuba, Domingo und Haiti eingeführt. Es enthält Morin, $C_{15}H_{10}O_7$, und Moringerbsäure oder Maclurin.

Fisetholz, Fustikholz, von *Rhus cotinus*, enthält einen eigenthümlichen Farbstoff, das Fustin oder Fisetin, $C_{23}H_{10}O_3(OH)_6$, und Gerbsäure (J. 1886).

Quebrachoholz soll zum Braunfärben verwendet werden (J. 1893).

Catechu, Extract aus dem Holze von *Mimosa Catechu* und *Areca Catechu*, Ostindien, enthält Catechin; es wird besonders zum Schwarzfärben in der Färberei und zum Beschweren angewendet.

Die gerbstoffhaltigen Rinden von Weiden, Eichen, Erlen, Kastanien, Walnuss können ebenfalls zum Schwarzfärben verwendet werden.

Birkenrinde enthält einen gelben Farbstoff (J. 1899).

Quercitron, die Rinde der Färbereiche *Quercus tinctoria*. Sie enthält einen gelben Farbstoff, Quercitrin, $C_{33}H_{30}O_{17}$, welcher sich beim Behandeln mit verdünnten Säuren in Zucker und Quercetin, $C_{27}H_{18}O_{12}$, spaltet, ein gelbes Pulver, welches unter dem Namen Flavin im Handel vorkommt (J. 1891).

Der Wurzelbast von *Ventilago Madraspatana*, einer Rhamnacee, liefert im südlichen Indien einen dunkelrothen Farbstoff. Er geht unter verschiedenen Namen, wie Pitti, Raktapita, Pappili-chakka, Lokandi. Der Farbstoff ist wenig echt (J. 1895).

Mang-Koudu, oung-Koudou oder jong-Koutong, ist der Wurzelsaft von *Morinda umbellata;* er wird zumal auf Java zum Rothfärben beim Kattundruck, zur Herstellung der sog. baticks verwendet. Derselbe enthält Chlororubin, Morindon, in der Wurzel grösstentheils als Morindin, das Glykosid des Morindons (J. 1895).

Wau oder das Kraut und Stengel der *Reseda luteola;* der darin enthaltene Farbstoff ist das Luteolin, $C_{15}H_{10}O_6$. — Chicaroth liefern die Blätter von *Bignonia chica* in Venezuela.

Indigo [1]) wird aus den Indigoferapflanzen gewonnen. Die Indigoferaarten (*I. tinctoria, Anil, disperma, argentea)* sind ausser in den Heimathländern Indien, Hindostan, den Sundainseln, China durch Verpflanzung auch in Afrika und Amerika heimisch geworden. In Indien wird im März gesät, die sich entwickelnden strauchartigen Gewächse werden im Juni kurz vor der Blüthe abgeschnitten. Der zweite Schnitt erfolgt im September, der dritte im Januar. Zur Gewinnung des Farbstoffes weicht man die abgeschnittenen Pflanzen im Wasser ein und lässt unter Zusatz von Kalk gähren. Die Flüssigkeit wird abgezapft und in grossen Schlagkufen den Einwirkungen des Luftsauerstoffes ausgesetzt, wobei sich der unlösliche Indigo abscheidet. Man sammelt auf Filtern, presst ab und trocknet im Schatten.

Nach Campagne (J. 1895 u. 1899) wird beim sog. Fermentiren der Indigofera-Blätter, falls dies nicht länger als 7 bis 8 Stunden dauert (die bei Guatemala-Indigo gewöhnliche Zeit), das Indican während des Diffundirens in die ausserhalb des Blattes sich befindende Flüssigkeit durch ein in dem (abgestorbenen) Protoplasma befindliches Enzym unter Wasseraufnahme gespalten in Indigweiss, andere N-haltige Stoffe und Glykose. Mit einem Theile unzersetztes Indican wird das Indigweiss zusammen mit Kalk und den anderen N-haltigen Spaltungsproducten in der umgebenden Flüssigkeit aufgelöst. Die Lösung reagirt schwach alkalisch. Beim späteren Luftdurchleiten oder dem sog. Schlagprocesse wird das Indigweiss zu Indigblau oxydirt, und beim Oxydiren der anderen Spaltungsproducte bildet sich u. a. Indigbraun, das sich mit dem Indigblau ausscheidet, während andere Spaltungsproducte nach der Oxydation gelöst bleiben. Indigroth (Indirubin und harzige Stoffe) kann z. B. ein oxydirtes Spaltungsproduct des durch Sauerstoffaufnahme oder auf andere Weise zersetzten Indicans sein. — Nach Gallenkamp (J. 1901) bleibt hierbei viel Indigo in den Pflanzen zurück und wird durch die, seiner Ansicht nach überflüssige, Gährung zerstört. Vortheilhaft wäre es, die zerkleinerten Blätter (nur in diesen findet sich Indigo) in Diffuseuren nach Art der Rübendiffuseure, unter Vermeidung einer Gährung, mit warmem Wasser auszulaugen.

---

1) Indigo wird schon seit Jahrtausenden in Indien und Aegypten zum Färben benutzt. Plinius bemerkt, eine Auflösung von Indigo zeige eine wunderbare Mischung von Purpur und Blau. In Europa wurde Indigo seit Anfang des 16. Jahrhunderts allgemeiner gebraucht, als er aus Ostindien auf dem Seewege erhalten wurde. Die besonders im 16. und 17. Jahrhundert in Deutschland (Thüringen) und Frankreich blühende Waidkultur wurde dadurch vernichtet.

Indigo von Java gilt als der beste, dann kommt Bengal-Indigo, Madras; Guatemala ist oft sehr minderwerthig, der chinesische und afrikanische sind wechselnd.

Die Waidpflanze, *Isatis tinctoria*, wird nur noch zur Herstellung von Indigoküpen verwendet (s. Färberei), *Polygonum tinctorium* dient in China zur Indigogewinnung.

Weitaus den meisten Indigo liefert Indien. Die Indigoausfuhr aus den indischen Häfen Kalkutta, Madras, Bombay und Karachi betrug

1895/1896	9430 t
1896/1897	8506
1897/1898	6757
1898/1899	6790
1899/1900	5596

geht also schon jetzt, in Folge des künstlichen Indigos (S. 93) bedeutend zurück.

Ueber die Indigoernte des Jahres 1901 theilt das India-Office mit, dass sich dieselbe auf einen Flächenraum von ungefähr 40 000 ha erstreckt, eine Fläche, welche um 39 Proc. geringer ist als die im Vorjahre mit Indigo bebaute und um fast 50 Proc. geringer als vor 5 und 10 Jahren. Man ist in Indien schon dazu übergegangen, einen Theil des früher mit Indigo angepflanzten Landes mit Zuckerrohr zu bebauen.

Krapp, die Wurzel von *Rubia tinctorium* (Süd- und Mitteleuropa) und *R. peregrina* enthält Ruberythrinsäure, welche in Alizarin und Zucker zerfällt:

$$C_{26}H_{28}O_{14} + 2\,H_2O = C_{14}H_8O_4 + 2\,C_6H_{12}O_6.$$

Ferner enthält Krapp das Purpurin, $C_{14}H_5.O_2(OH)_3$ = Trioxyanthrachinon. In dem ostindischen Krapp *(Rubia mungista)* findet sich neben Purpurin das Munjistin, $C_{14}H_5(OH)_2O_2CO_2H$, welches sich dem Alizarin ähnlich verhält. — Azale (von *azala*, arabische Bezeichnung des Krapps), durch Ausziehen von Krapp mit Holzgeist erhalten, ist rohes Alizarin. — Pincoffin wird durch Auslaugen von Krapp oder Garancin erhalten. — Garancin. Man übergiesst fein gemahlenen, mit Wasser befeuchteten Krapp mit $^1/_2$ Th. concentrirter Schwefelsäure und 1 Th. Wasser, erhitzt das Gemisch bis auf 100°, befreit die Masse durch Auswaschen von Säure, presst und trocknet. — Colorin ist der weingeistige und zur Trockne verdunstete Auszug des Garancins. — In Folge der künstlichen Herstellung von Alizarin (s. d.) hat der Krappbau[1]) fast vollständig aufgehört.

Chaywurzel von *Oldenlandia umbellata* wird in Indien zum Färben wie Krapp benutzt (J. 1893).

Curcuma, Gelbwurzel, von *Curcuma longa* und *C. rotunda*, in Ostindien, Java u. s. w. angebaut; der gelbe Farbstoff, das Curcumin, ist sehr wenig haltbar und wird durch Alkalien rothbraun gefärbt. Zu erwähnen ist noch die Alkannawurzel von *Anchusa tinctoria*, dessen rother Farbstoff Alcannin.

Safflor besteht aus den getrockneten Blumenblättern von *Carthamus tinctorius*, in Ostindien, Aegypten und Südeuropa. Zur Herstellung des Farbstoffes Carthamin zieht man Safflor mit einer sehr verdünnten Lösung von Natriumcarbonat aus, taucht in die Lösung Streifen von Baumwolle und neutralisirt das Alkali; jetzt ohne Bedeutung.

Orlean ist ein gelblichrother Farbstoff, der früher vorzugsweise zum Färben der Seide Anwendung fand, gegenwärtig aber nur noch zum Färben von Butter und Firnisse verwendet wird. Er kommt in Form eines steifen Teiges in dem Handel vor. Nach Hartwig (J. 1891) ist der Strauch *(Bixa orientalis)* heimisch im nördlichen und mittleren Brasilien, besonders in den Provinzen am Amazonenstrom: Amazonas, Parà, ferner in den östlicher gelegenen: Piauby,

---

1) In Frankreich allein wurde früher der Jahresbodenertrag für Krappanpflanzung auf 34 Millionen Mark geschätzt, die Ausfuhr Frankreichs an natürlichem, aus Krapp gewonnenen Alizarin betrug

1868	24 675 000 Mark
1871	16 535 000
1874	9 780 000
1875	7 124 000
1876	3 685 000

und ist jetzt gleich Null.

Maranhas, Pernambuco, und in den südlicheren: Alagoas, Sergipe, Bahia, Espiritu Santu und Rio de Janeiro. Diese Pflanze liefert den Farbstoff Orlean, Urucu, Uruen, Rocou (französisch), Arnotta und Annatto (spanisch?) aus ihren Früchten. Der eigentliche Farbstoff Bixin wird durch Chloroform gelöst (J. 1897).

Gelbbeeren, Avignonkörner, Kreuzbeeren *(Grains d'Avignon)*, die Früchte von *Rhamnus infectorius, Rh. amygdalinus, Rh. saxatilis*, werden in dem südlichen Frankreich und Ungarn gewonnen. Sie enthalten einen goldgelben Farbstoff, Chrysorhamnin, und einen olivengelben Xanthorhamnin (J. 1895).

Samen von *Lomatia ilicifolia* und *Lomatia longifolia*, zweier in Neu-Süd-Wales und Victoria vorkommenden Pflanzen, enthalten nach Rennie (J. 1895) einen gelben Farbstoff, der nahe verwandt ist mit dem von Hooker beschriebenen Lapachol. — Die Queenslandbohne von *Entada scandens* wird zum Färben empfohlen (J. 1893). Die Samen von *Peganum Harmala* enthalten das Harmalaroth.

Orseille, Persio und Cudbear werden erhalten, indem man Flechten *(Roccella tinctoria, R. fuciformis, Usnea barbata, Lecanora parella, Unceolaria scruposa* u. s. w.) pulvert, dann mit Harn angerührt der Fäulniss überlässt. Das entstandene kohlensaure Ammoniak wirkt auf die in diesen Flechten enthaltenen Flechtensäuren: Lecanorsäure, α- und β-Orsellsäure, Erythrinsäure, Gyrophorsäure, Evernsäure u. s. w. ein und verwandelt diese in Orcin (Dihydroxytoluol) $C_7H_8O_2$ oder $C_6H_3CH_3 \cdot (OH)_2$, welches bei der Einwirkung von Ammoniak und Luftzutritt Orceïn bildet:

$$4\,C_7H_8O_2 + 2\,NH_3 + 6\,O = C_{28}H_{24}N_2O_7 + 7\,H_2O.$$

Schafwolle erhält durch Orceïn eine schöne amarantrothe Farbe, und ist dessen Färbekraft etwa 150 bis 200mal so gross, wie die des Orseilleextractes (J. 1890 u. 1891). — Persio, Cudbear oder rother Indigo wurde früher in Schottland aus Flechten dargestellt, später auch in Deutschland (Stuttgart), Frankreich und England bereitet. — Die rothen und violetten Flechtenfarbstoffe sind durch die Theerfarbstoffe fast völlig verdrängt.

Lackmus wird besonders in Holland aus Roccella- und Lecanora-Flechten, welche auf Inseln des Mittelmeeres wachsen, dadurch hergestellt, dass die Flechten mit Wasser übergossen in Gegenwart von Ammoniak der Gährung überlassen werden. Wenn die Mischung eine purpurrothe Färbung angenommen hat, setzt man faulenden Urin und Kaliumcarbonat hinzu und lässt die Gährung fortschreiten, bis blaue Färbung genügend ist. Man erhält das beste Product in ungefähr 40 Tagen. Die blaue Flüssigkeit wird dann mit Kreide, Gyps oder Sand und mit Alaun gemischt, um die Masse fest zu machen. Darauf wird sie in Stücke geformt und getrocknet (J. 1896). Lackmusfarbstoff dient besonders für analytische Zwecke.

Theerfarbstoffe.

Weitaus die meisten und wichtigsten der heute verwendeten Farbstoffe[1]) werden aus den Bestandtheilen des Steinkohlentheeres (S. 24) hergestellt.

Man hat wiederholt versucht, die aus den Bestandtheilen des Steinkohlentheeres hergestellten Farbstoffe in natürliche Gruppen zu ordnen. Nietzki z. B. unterscheidet:

1. Nitrokörper.
2. Azofarbstoffe.
3. Hydrazon- und Polyazonfarbstoffe.
4. Azomethyne und Stilbenfarbstoffe.
5. Oxychinone und Chinonoxyme.
6. Diphenyl- und Triphenylmethanfarbstoffe.

1) Vgl. R. Nietzki: Chemie der organischen Farbstoffe (Berlin 1901); G. Schultz: Chemie des Steinkohlentheeres (Braunschweig 1900); O. Mühlhäuser: Technik der Rosanilinfarbstoffe (Stuttgart 1889).

7. Chinonimidfarbstoffe.
8. Anilinschwarz.
9. Chinolin- und Acridinfarbstoffe.
10. Thiazolfarbstoffe.
11. Oxyketone, Xanthone u. dgl.
12. Indigo.

G. Schultz theilt in seiner sehr empfehlenswerthen Uebersicht[1]) die 681 besprochenen Farbstoffe in 18 Gruppen. Für die Technologie ist es besser, den Fabrikationsgang zu verfolgen, also erst von Benzol auszugehen, was auch der historischen Entwicklung entspricht.

Seit 1858 sind zunächst besonders die Anilinfarbstoffe hergestellt; dann kamen Alizarin, Fluorescin und Azofarbstoffe hinzu. Heute werden in Deutschland für etwa 120 Millionen Mark künstliche organische Farbstoffe hergestellt, während Frankreich, Schweiz und England zusammen nur für etwa 30 Millionen Mark liefern.

Anilinfarbstoffe. Das durch Reduction vom Nitrobenzol mit Eisen und Salzsäure erhaltene Anilin[2]), welches höchstens 1 Proc. Toluidin enthält, dient besonders zur Fabrikation von Fuchsinblau, Methylanilin, Diphenylamin und Anilinschwarz. Das in grösster Menge hergestellte Anilinöl (S. 37) ist das gewöhnliche „Anilin für Roth", ein Gemenge von Anilin mit dem o- und p-Toluidin und wenig Xylidin. Es besteht annähernd aus 20 Proc. Anilin, 40 Proc. Paratoluidin und 40 Proc. Orthotoluidin. Ausser dem „Anilin für Roth" wird noch „Anilin für Safranin" dargestellt, welches etwa 35 Proc. reines Anilin neben Toluidin enthält. Es hat meist eine ähnliche Zusammensetzung wie die sogenannten Échappés der Fuchsinfabriken und werden diese auch vielfach als „Safraninanilin" verwendet.

Die wichtigsten der aus Anilin hergestellten Farbstoffe sind folgende:

Fuchsin[3]), auch Rubin oder Anilinroth, früher auch Roseïn, Magenta, Solferino, Erytrobenzin, Harmalin, Anileïn, Fuchsiacin, Rubianit, Azaleïn genannt, gehört zu den Abkömmlingen des Triphenylmethans bez. Tolyldiphenylmethans. Wird in Triphenylmethan Wasserstoff durch NH_2, und hierin wieder Wasserstoff durch CH_3, C_6H_5 u. dgl. ersetzt, so entstehen Leukobasen, welche mit Säuren ungefärbte Salze geben, bei der Oxydation aber in Farbbasen übergehen, welche gefärbte Salze liefern; z. B.:

$$C\begin{cases}C_6H_4\cdot NH_2\\C_6H_4\cdot NH_2\\C_6H_4\cdot NH_2\\H\end{cases} \qquad C\begin{cases}C_6H_4\cdot NH_2\\C_6H_4\cdot NH_2\\C_6H_4\cdot NH_2\\OH\end{cases} + HCl = C\begin{cases}C_6H_4\cdot NH_2\\C_6H_4\cdot NH_2\\C_6H_4\cdot NH\cdot HCl\end{cases} + H_2O$$

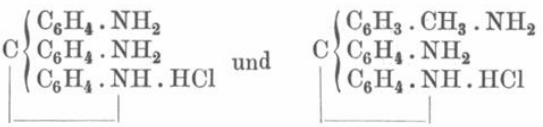
Paraleukanilin — Pararosanilin — Chlorhydrat desselben

Der Farbstoff Fuchsin ist ein Gemisch von salzsaurem oder essigsaurem, selten salpetersaurem oder schwefelsaurem Pararosanilin und Rosanilin, welches letztere sich von Tolyldiphenylmethan ableitet, z. B. als Chlorhydrat $C_{19}H_{26}N_3ClO_4$ und $C_{20}H_{28}N_3ClO_4$ oder

1) G. Schultz: Tabellarische Uebersicht der im Handel befindlichen künstlich organischen Farbstoffe, 4. Aufl. (Berlin 1902).

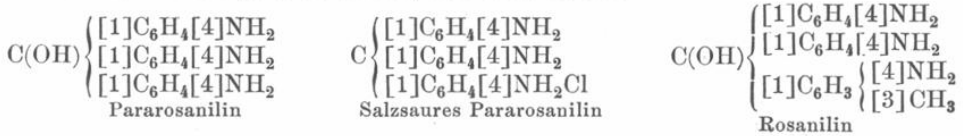
2) Das Anilin wurde 1826 von Unverdorben unter den Producten der Destillation des Indigs, und im J. 1833 von Runge als Bestandtheil des Steinkohlentheeres beobachtet; letzterer fand, dass es mit Chlorkalk prächtig violett wurde, nannte es daher Kyanol (oder Blauöl). Fritzsche untersuchte (1841) die von Unverdorben aus dem Indig erhaltene Verbindung und nannte sie (nach anil, dem portugiesischen Namen des Indigs) Anilin. Zinin fand (1842), dass beim Behandeln von Nitrobenzol mit Wasserstoff eine Base entstand, die er Benzidam nannte. Erdmann und A. W. Hofmann fanden, dass Kyanol, Benzidam und Anilin identisch seien; letzterer Name wurde beibehalten.

3) Nach der Fuchsiablume benannt.



und

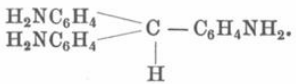
Nach Schultz (a. a. O. S. 145) sind die Formeln:



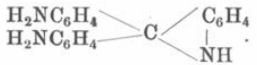
Pararosanilin — Salzsaures Pararosanilin — Rosanilin

Nach Nietzki entstehen durch Einführen von Amidogruppen oder Hydroxyle in die Parastellung zum Methanrest in das Triphenylmethan Verbindungen, welche, an sich ungefärbt, als Leukokörper solcher Farbstoffe angesehen werden müssen.

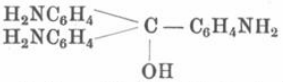
Treten z. B. drei Amidogruppen, in Parastellung zum Methanrest, in die drei Benzolkerne ein, so entsteht Paraleukanilin:



Oxydirt man dieses, so werden zwei Wasserstoffatome abgespalten, und es findet eine Condensation zwischen dem Stickstoff einer Amidogruppe und dem Methankohlenstoff statt; es entsteht das Pararosanilin



Dieses besteht nur in Form seiner Salze, in Freiheit gesetzt, addirt es Wasser und geht in das ungefärbte Triamidotriphenylcarbinol

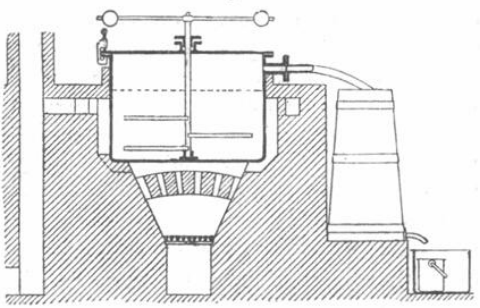


über. Ein solcher Uebergang in farblose Carbinolderivate findet bei sämmtlichen basischen Triphenylmethanfarbstoffen statt. (Vgl. J. 1889, 674.)

Arsensäureverfahren. Erhitzt man ein Gemenge der zweifach sauren Arseniate des Anilins auf 180 bis 190°, so entsteht unter Reduction der Arsensäure zu Arsentrioxyd eine cantharidengrüne Masse, welche die Fuchsinbasen: Pararosanilin, Methyl-Pararosanilin und wahrscheinlich auch Dimethyl-Pararosanilin; die Phosphinbasen: Chrysanilin und Methyl-Chrysanilin und die Indulinbasen: Violanilin und Mauvanilin in Form der Arsenite bez. Arseniate enthält. In entsprechender Weise erfolgt die Bildung des Methyl-Pararosanilins (Rosanilin) und des Dimethyl-Pararosanilins (Rosotoluidin) aus entsprechenden Alkaloidgemengen.

Der beim Arsensäureverfahren verwendete, 1 m hohe Schmelzkessel (Fig. 47) besteht nach Schoop (J. 1885) aus Gusseisen, dessen Deckel durch einen Flaschenzug gehoben werden kann. An einem Seitenstutzen ist das Abzugsrohr für das Destillat angeschraubt. Durch ein Rührwerk wird der Kesselinhalt während der ganzen Dauer der Schmelze in Bewegung erhalten. Eine kleinere Oeffnung dient zur Entnahme von Schmelzproben. Die Einmauerung des Kessels ist derart, dass die Flammengase durch ein durchbrochenes Gewölbe

Fig. 47.



gegen den Boden des Kessels strömen und von dort gleichmässig an der Kesselwand hinaufstreichen, um schliesslich durch einen ringförmigen Abzugskanal dem Kamine zugeführt zu werden. — Von Rothanilin sei die Zusammensetzung zweier bewährter Rothöle angeführt:

	A	B
Anilin	22 Proc.	16,3 Proc.
Orthotoluidin . . .	58,4	68,4
Paratoluidin . . .	19,6	23,3

In den Kessel werden gefüllt: 700 k Arsensäure (75° B.), 300 k regenerirte Arsensäure (75° B.), 300 k Rothanilin und 200 k Destillat (von früheren Einsätzen). Ist der Kessel kalt, so gesteht die Mischung zu einer dicken Gallerte. Gewöhnlich aber ist der Kessel von früherer Heizung so warm, dass die Mischung flüssig bleibt. Es wird nun gefeuert (Morgens 6 Uhr), so dass nach etwa 7 Stunden (Mittags 1 bis 2 Uhr) die Destillation beginnt. Nun wird das Feuer so geregelt, dass stündlich 10 *l* Destillat übergehen. Nach 20 Stunden (20 bis 25 Eimer Destillat) wird stärker gefeuert, bis stündlich 20 *l* Destillat kommen. Nachdem im Ganzen etwa 4 hl übergegangen sind, ist die Schmelze bereits dickflüssig geworden. Nun werden Proben genommen und die Schmelze unterbrochen, sobald dieselbe teigartig geworden ist. Der Deckel wird rasch in die Höhe gezogen und der Kesselinhalt mittels kupferner Schöpfer auf eiserne Bleche ausgeschöpft. Die Dauer der Schmelze beträgt 36 Stunden. Die Schmelze wird nach dem Erkalten in faustgrosse Stücke zerschlagen; Gewicht derselben durchschnittlich 886 k. — Das Destillat wird in einem grossen Scheidetrichter aufgesammelt und etwa 100 k Salz zur Flüssigkeit gefügt. Das Oel scheidet sich nun leicht an der Oberfläche ab. Die Salzlösung wird abgezogen und nach Ermittelung des Anilingehaltes diazotirt, mit Naphtollösung gefällt und auf Naphtolorange verarbeitet. Die Oelschicht wird in einer Blase rectificirt und für folgende Schmelzen benutzt. Vortheilhafter wird das Destillat auf Safranin (s. d.) verarbeitet. Durchschnittlich liefert eine Schmelze 220 k Destillatanilin. Das Destillat von Rothöl A und B enthält:

Rothöldestillat	A	B
Anilin	29 Proc.	21 Proc.
Orthotoluidin . . .	71	79
Paratoluidin . . .	—	—

Die Schmelze wird nun auf einem Kollergange mit gusseiserner Tellerplatte nass verrieben, bis ein feiner Schlamm entstanden ist. Zweistündiges Reiben genügt gewöhnlich. Der Schlamm wird in ein Druckfass abgelassen und durch eine Filterpresse getrieben. Während das Filtrat in einer eisernen Dampfpfanne eingeengt wird, um die regenerirte Arsensäure zu erhalten, wird der Pressrückstand nochmals mit lauem Wasser aufgerührt und wieder filtrirt. Das nun erhaltene Filtrat wird zum Zerreiben des nächsten Postens Schmelze benutzt. Die so ausgewaschene Rohschmelze bildet ein grüngelbes Pulver, welches nun im Auskochkessel (Fig. 48 und 49) einer zweimaligen Auslaugung mit kochendem Wasser unterworfen wird. Der Kochkessel besteht aus dem gusseisernen Untersatze mit Einfüllöffnung für die pulverisirte Schmelze, welche durch einen auf Schienen laufenden Deckel *D* verschlossen werden kann. Am halbkugelig geformten Boden dieses Untersatzes befinden sich drei Dampfeinlässe *e*, welche aus der gemeinschaftlichen Dampfleitungsröhre *d* gespeist werden. Ferner ist etwas höher der Wassereinlauf *w* angebracht und an der tiefsten Stelle der Abfluss *a*. Der Deckel *D*, welcher die kreisförmige Füllöffnung verschliesst, wird mit Schrauben befestigt; derselbe ist mit einer Stopfbüchse versehen, welche der von Hand zeitweilig in Thätigkeit zu setzenden Achse des Rührwerkes *R* als Führung dient. Ueber dem Untersatze erhebt sich der obere, cylindrische, aus Kesselblech genietete Theil des

Apparates, welcher oben durch eine schwach gewölbte Decke abgeschlossen ist. In etwa $^3/_4$ der Höhe des ganzen Apparates befindet sich ein kleiner Ablasshahn, welcher die Stelle, bis zu welcher der Kessel mit Wasser gefüllt wird, bezeichnet. Ausserdem ist an der Decke ein Manometer angebracht, welches den im Kessel herrschenden Dampfdruck anzeigt. Der Obertheil aus Kesselblech ist mittels Schrauben an den Untersatz befestigt. Der ganze Apparat, welcher einen Durchmesser von 1 m und eine Höhe von 4,5 m besitzt, ruht mittels des untersten, halbkugeligen Theiles auf einem soliden Holzrahmen. In $^3/_4$ der Höhe ist der Apparat ebenfalls noch durch einen Rahmen geführt, um Schwankungen zu verhüten. — Zweckmässig theilt man von vornherein die Rohschmelze in 10 gleiche Theile. Jeder Theil, also 88,6 k wird für sich zerrieben und dann das ausgelaugte Pulver in den Auskochkessel gebracht. Der Deckel wird geschlossen und Wasser bis zum Ueberlaufen des oberen Hahnes zufliessen gelassen. Nun wird auch dieser Hahn geschlossen und Dampf eingeleitet. Der Flüssigkeitsinhalt beträgt etwa 36 hl. Wenn das Wasser kocht, wird der Dampfzufluss derart geregelt, dass das Manometer 1,5 bis 2 Atm. zeigt. Nach 4 Stunden (im Ganzen) wird die Brühe durch eine Filterpresse gedrückt und das Filtrat in einen grossen Behälter geleitet. Der Rückstand wird nun in den zweiten Auskochkessel gebracht und nochmals mit 36 hl Wasser auf gleiche Weise ausgezogen. Diese zweite Brühe wird nun in den ersten Apparat, der bereits mit einer frischen Ladung beschickt ist, übergedrückt, so dass also stets die frische Schmelze mit dem zweiten Auszuge des früheren Einsatzes ausgekocht wird. Der doppelt ausgezogene Rückstand bildet den einen Theil der giftigen, unverwerthbaren Fuchsinrückstände.

Fig. 48.

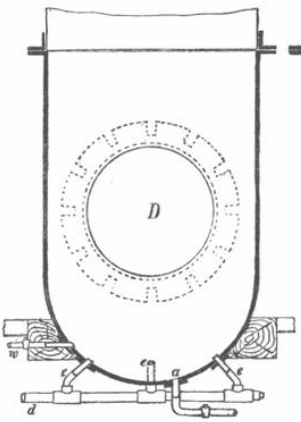
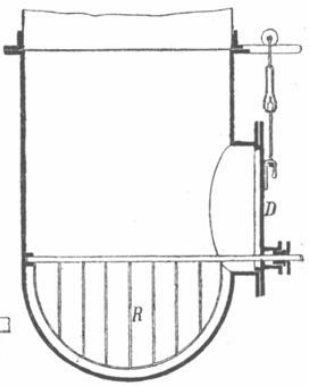


Fig. 49.



Die Farbbrühe einer Auskochung (etwa 36 hl) setzt nach $^1/_2$stündigem Stehen etwas Unreinigkeit ab; sie wird nun in ein unten stehendes Gefäss abgelassen und noch heiss mit 200 k Steinsalz verrührt. Der als arsenigsaure Verbindung in Lösung gewonnene Farbstoff verwandelt sich jetzt in das Chlorhydrat, welches durch die Anwesenheit des Salzes beim Erkalten sich ziemlich vollständig ausscheidet. Die nach 2 Tagen abgezogene Lauge wird in einem grossen Behälter gesammelt und von Zeit zu Zeit mit etwas Kalkmilch der noch vorhandene Farbstoff gefällt; derselbe wird filtrirt und später für sich verarbeitet. Die nunmehr erhaltene Lauge, viel arsenige Säure u. dgl. enthaltend, sollte vollständig mit Kalk gefällt werden, um das Arsen zu entfernen. Der auf diese Weise zu erhaltende Kalkniederschlag liefert beträchtliche Massen und bildet den zweiten grösseren Theil der giftigen Rückstände.

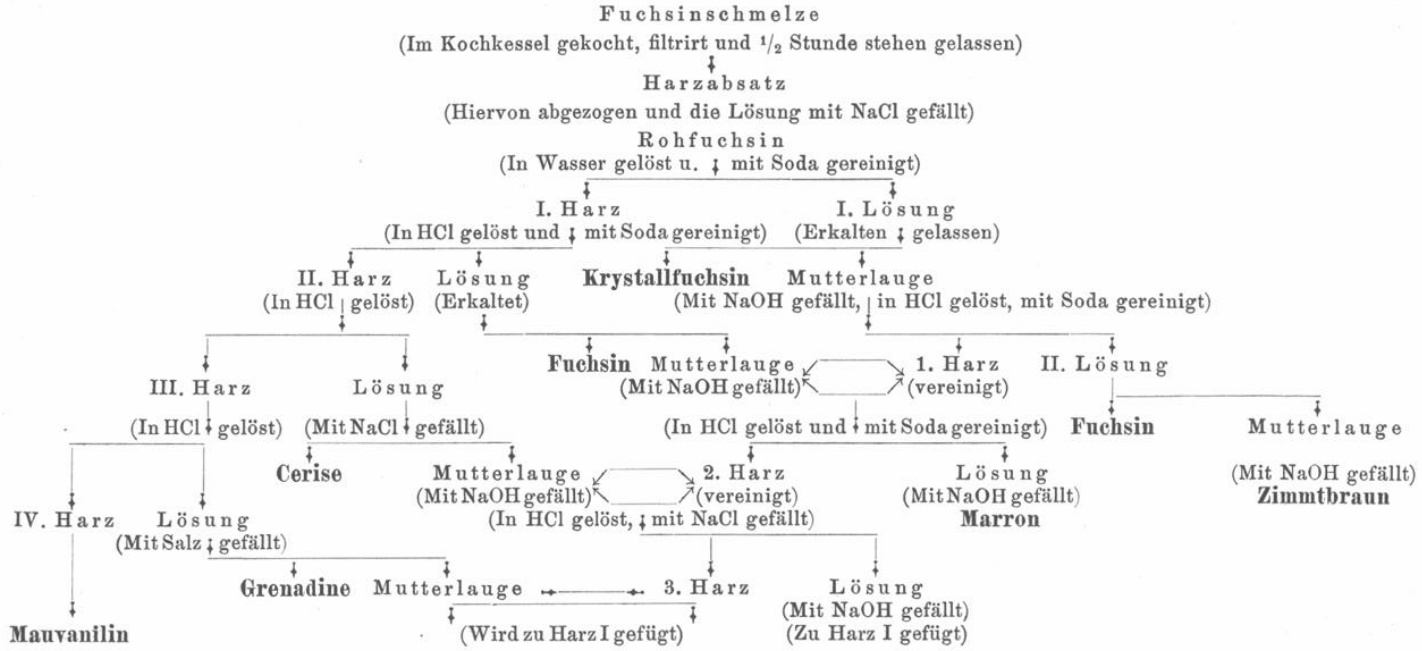
Das ausgesalzene Rohfuchsin enthält besonders Chrysanilin, Mauvanilin, Violanilin. Die Trennung der Bestandtheile von einander beruht auf einer systematisch durchgeführten fractionirten Fällung. Das aus zwei Wannen erhaltene Rohfuchsin (entsprechend $^1/_5$ Schmelze) wird nun in einer Holzbütte in 10 hl Wasser durch Aufkochen mit Dampf gelöst. Nun fügt man zu der kochenden Brühe

40 *l* Sodalösung (4proc., also hergestellt durch Lösen von 40 k calcinirter Soda in 1 hl Wasser) allmählich hinzu. Es scheidet sich hierdurch ein Theil des Farbstoffes als grün- oder goldglänzendes Harz an den Wänden der Bütte sowie an der Oberfläche der Lösung ab. Das Harz wird abgeschöpft und die Flüssigkeit rasch durch ein grobmaschiges Filter in eine Holzbütte gegossen. Dem Filtrate werden 2 *l* Salzsäure hinzugefügt, um einerseits Chrysanilinausscheidung zu verhindern, andererseits die Krystallisation des Fuchsins zu verzögern. Man lässt die erste Fuchsinkrystallisation an der Luft trocknen und stellt sie zum Schlusse in eine 40° warme Trockenstube. Es werden so 20 k Fuchsinkrystalle gewonnen, während etwa 4 k Fuchsin in der Mutterlauge enthalten sind und das Gewicht des abgeschiedenen „Harzes" 15 bis 16 k beträgt. Die Krystallisationsmutterlauge wird mit Natronlauge gefällt und die als rothbrauner Schlamm abgeschiedene Farbbase, nachdem sich etwa 40 k (auf trockene Substanz berechnet) davon angesammelt haben, in Salzsäure gelöst. Mit dieser Lösung wird genau so verfahren, wie bei der Reinigung der Rohfuchsinbrühe, d. h. es wird durch Zusatz von Sodalösung etwa $^1/_3$ des Farbstoffes als Harz ausgeschieden; das Filtrat liefert dann beim Erkalten wieder Fuchsinkrystalle. In dieser Krystallmutterlauge bleibt jetzt neben weniger Fuchsin schon sehr viel Chrysanilin. Durch Fällen derselben mit Natronlauge, Filtriren und Eindampfen der Base mit Essigsäure erhält man das Zimmtbraun.

Die Harzabscheidung von der Reinigung des Rohfuchsins (Harz I) wird in Salzsäure gelöst, wobei jedoch schon beim Kochen der sauren Brühe sich etwas Harz abscheidet, welches hauptsächlich Mauvanilin ist. Durch vorsichtigen Zusatz von Sodalösung wird abermals ein Theil des Farbstoffes abgeschieden und die Mutterlauge liefert (nach dem Filtriren und Erkalten) noch etwas Fuchsin. Die Krystallisationslauge von dieser Fuchsinabscheidung wird mit dem Harze I (siehe oben) vereinigt. Das Harz II, von der Reinigung des Harzes I abstammend, wird abermals in Salzsäure aufgelöst und die saure Brühe gekocht, wobei sich wieder etwas Mauvanilin ausscheidet, welches entfernt wird. Die heisse Lösung wird nun mit Kochsalz versetzt, wobei Cerise ausfällt. Es wird filtrirt und die Farbbase, nach dem Auswaschen, mit Salzsäure neutralisirt und in eisernen Pfannen mit Dampfheizung eingedampft. Es wird so das Cerise des Handels gewonnen.

In dem Filtrate vom Ceriseniederschlage wird das gelöst gebliebene Fuchsin mit Natronlauge niedergeschlagen und die erhaltene Base mit dem aus Harz 1 bleibenden Harze 2 vereinigt. Die weitere Behandlung der Rückstände ist aus dem folgenden Schema ersichtlich. Die mehr oder weniger vollständige Trennung der Nebenproducte ist von den Marktbedürfnissen abhängig. Die gewünschten Töne von Fuchsin, Cerise, Zimmtbraun, Marron u. s. w. werden durch Mischen der geeigneten Producte hergestellt. Das Mauvanilin (neben Violanilin) ist ein fast werthloses Product, welches selten mit rauchender Schwefelsäure löslich gemacht, häufig aber vernachlässigt wird. Diese Fuchsinbereitung lässt sich durch folgende Uebersicht (S. 69) schematisch darstellen.

Das Verfahren der Darstellung von Fuchsin nach Coupier gründet sich auf die oxydirende Wirkung von nitrotoluolhaltigem Nitrobenzol auf Anilinöl bei Gegenwart von Eisen und Salzsäure. Man bringt z. B. in mit Rührwerk und Abflussrohr versehene eiserne emaillirte Kessel 38 k Anilinöl, 17 bis 20 k Nitrobenzol, 18 bis 22 k Salzsäure und 2 bis 2,5 k Eisendrehspäne. Man erhitzt unter Umrühren 4 bis 5 Stunden lang bis auf 180°. Die Rohschmelze enthält noch gegen 25 Proc. Anilin. Man löst dieselbe in Wasser, scheidet das Rosanilin durch Kochsalz aus und destillirt aus der Lauge das Anilin nach Zusatz von Kalk ab. Lange (J. 1885) hat gefunden, dass beim Nitrobenzolfuchsinprocesse die Nitroverbindungen bloss oxydirend wirken



oder, falls dieselben Methylgruppen enthalten, sich nur in so weit an der Rosanilinbildung betheiligen, als sie das zur Entstehung des Carbinols nöthige Kohlenstoffatom liefern.

Zur Herstellung von Parafuchsin werden nach Casella (J. 1893) 150 k o-Toluidin, 300 k Arsensäure (spec. Gewicht 2,0) z. B. unter Zusatz von 25 k methylschwefelsaurem Natron unter Rühren nach und nach auf 150° erhitzt. Die Schmelze vollendet sich bei dieser Temperatur in etwa 24 Stunden. Rascher verläuft die Bildung, wenn man die Temperatur allmählich auf 180° steigert. Wasser und etwas o-Toluidin destilliren über und die Schmelze wird grünglänzend und nahezu fest. Die erkaltete Schmelze wird zerkleinert in 10 hl Wasser gebracht, das noch vorhandene Toluidin mit Dampf abgetrieben, die Lösung heiss filtrirt und ausgesalzen. Zum Zwecke der Reinigung wird der Farbstoff in 15 hl kochendem Wasser gelöst und mit wenig Soda oder Lauge eine kleine Menge eines gelbbraunen Farbstoffes ausgefällt. Aus dem Filtrat wird der reine Farbstoff durch Aussalzen gewonnen. Man erhält ihn in Form grüner stark glänzender Schüppchen.

Fuchsin S, Rubin S, Säurefuchsin oder Säurerubin, besteht aus Gemischen der Natronsalze der Pararosanilin- und Rosanilintrisulfosäuren. Man erhält es durch Erwärmen von Fuchsin mit rauchender Schwefelsäure auf 100 bis 170°, Eingiessen in Wasser, Uebersättigen mit Kalkmilch und nach Entfernung des Gypses Behandeln der Lösung mit Soda. Das durch Abdampfen erhaltene Natronsalz löst sich leicht in Wasser. Es zeichnet sich dadurch vor dem gewöhnlichen Fuchsin aus, dass es sich aus stark saurem Bade färben lässt, hat aber den Nachtheil, dass es gegen Alkalien sehr empfindlich ist (vgl. J. 1889).

Anilinblau. Erhitzt man Rosanilin mit etwa 10 Th. Anilin und etwas Benzoësäure bis zum Sieden des Anilins, so entweicht Ammoniak und das überschüssige Anilin destillirt über:

$$C_{20}H_{19}N_3 + 3\,C_6H_5 . NH_2 = C_{20}H_{16}(C_6H_5)_3N_3 + 3\,NH_3.$$

Der Rückstand wird mit Salzsäure neutralisirt; das Chlorhydrat des Triphenylrosanilins ist unlöslich in Wasser (während das überschüssige Anilin als Chlorhydrat in Lösung geht), leichter in Spiritus (Spiritusblau).

Lässt man in gleicher Weise Anilin auf ein Gemisch von Pararosanilin und Rosanilin einwirken, so erhält man das unter den Handelsnamen spritlösliches Anilinblau, Gentianablau, Opalblau, Lichtblau vorkommende Gemenge der Chlorhydrate, Sulfate oder Acetate des Triphenylrosanilins und Triphenylpararosanilins:

$$C\begin{cases} C_6H_4 . NH . C_6H_5 \\ C_6H_4 . NH . C_6H_5 \\ C_6H_4 . N . C_6H_5 . HCl \end{cases} \quad \text{und} \quad C\begin{cases} C_6H_3 . CH_3 . NH . C_6H_5 \\ C_6H_4 . NH . C_6H_5 \\ C_6H_4 . N . C_6H_5 . HCl \end{cases}$$

Um das Anilinblau wasserlöslich zu machen, behandelt man es mit concentrirter Schwefelsäure. Die so erhaltenen Gemische der Natronsalze der Triphenylrosanilinmonosulfosäure und Triphenylpararosanilinmonosulfosäure kommt als Alkaliblau, Nicholsonblau, lösliches Anilinblau in den Handel. Enthält dasselbe auch etwas Disulfosäuren, so hat man Wasserblau, Chinablau, Marineblau.

Zur Herstellung basischer Triphenylmethanfarbstoffe werden nach Angabe der Höchster Farbwerke z. B. 10 k salzsaures Triamidotritolylmethan (d. h. das Trichlorhydrat der Leukobasis des sog. Neufuchsins) unter Kühlung mit Eiswasser und unter Rührung langsam in 50 bis 150 k rauchende Schwefelsäure von 30 bis 70 Proc. SO_3 eingetragen. Das so erhaltene Gemenge färbt sich allmählich orangeroth; nach etwa 12stündigem Stehen trägt man dasselbe in 200 bis 500 Th. zerkleinertes Eis ein. Man erhält so eine schwach blau gefärbte Lösung; erhitzt man dieselbe zum Kochen, so färbt sie sich tief blau, worauf beim Erkalten ein Theil des Farbstoffes in prächtigen kupferglänzenden Krystallen ausfällt, welche man abfiltrirt. Die bei weitem grösste Menge des Farbstoffes erhält man jedoch erst, wenn man die abermals fast zum Sieden erhitzte Mutterlauge mit einem Oxydationsmittel, z. B. mit Eisenchlorid, Kaliumbichromat, Mangansuperoxyd, Bleisuperoxyd o. dgl., behandelt. — Man kann die Oxydation auch auf elektrolytischem Wege bewerkstelligen. Der neue Farbstoff färbt tannirte Baumwolle prachtvoll blau.

Erhitzt man Anilin mit salzsaurem Anilin auf 250°, erhält man Diphenylaminchlorhydrat, $(C_6H_5)_2NH . NCl$. Das Chlorhydrat kommt als spritlösliches Diphenylaminblau oder Bayrischblau in den Handel. Durch Behandeln mit concentrirter Schwefelsäure löslich gemacht, kommen die Natronsalze als Alkaliblau *D* und Bayrischblau *D. S. F.* in den Handel.

Anilinviolett. Erhitzt man Rosanilin in alkoholischer Lösung mit Chlormethyl, Jodmethyl oder Bromäthyl, so erhält man die Methyl- und Aethylabkömmlinge

des Rosanilins, deren Chlorhydrate, Jodhydrate oder Acetate als Hofmann's Violett, Jodviolett, Dahlia, Primula, Rothviolett, Violett *R* u. dgl. bekannt sind. Dem blauvioletten Chlorhydrat des Triäthylrosanilins entspricht die Formel:

$$C\begin{cases}C_6H_3 . CH_3 . NH . C_2H_5\\C_6H_4 . NH . C_2H_5\\C_6H_4 . NH . C_2H_5 . Cl\end{cases}$$

Methylviolett, wesentlich das Chlorhydrat des Pentamethylpararosanilins:

$$C\begin{cases}C_6H_4 . N(CH_3)_2\\C_6H_4 . N(CH_3)_2\\C_6H_4 . N(CH_3)HCl\end{cases}$$

entsteht durch Oxydation von Dimethylanilin (S. 38) mit Kupferchlorid, indem man das Kupferchlorid mit viel Kochsalz, dann mit Dimethylanilin und Essigsäure mischt, bei etwa 50° trocknet. Nach Nietzki ist der Hauptbestandtheil des käuflichen Methylvioletts das Hexamethylpararosanilin, welches durch Einwirkung von Tetramethyldiamidobenzophenon, auf Dimethylanilin unter dem Einfluss wasserentziehender Mittel nach der Gleichung

$$C_{17}H_{20}N_2O + C_8H_{11}NHCl = C_{25}H_{30}N_3Cl + H_2O$$

entsteht. — Nach Angabe der Bad. Anilinfabr. werden zur Herstellung von Methylviolett in 100 k Dimethylanilin 18 und 20 k Chlorkohlenoxyd bei 20° eingeleitet und nach 24stündigem Stehen fernere 50 k Dimethylanilin und 30 k gepulvertes Chlorzink eingetragen. Dann wird unter beständigem Rühren bei 40 bis 50° Chlorkohlenoxyd bis zur Gewichtszunahme von 20 k eingeleitet und die Reaction durch 6stündiges Erwärmen auf 50° zu Ende geführt. Aus der erhaltenen Farbstoffschmelze wird in bekannter Weise durch Uebersättigen mit Natronlauge und Destillation mit Wasserdampf die Farbstoffbase abgeschieden und solche zweckmässig in ihr Sulfat umgewandelt. Aus der heissen Lösung des letzteren kann man durch Zusatz von Kochsalz das schön krystallisirende Chlorhydrat des Methylviolett abscheiden. — In derselben Weise verfährt man bei der Darstellung der entsprechenden violetten Farbstoffe aus Diäthylanilin und Methyläthylanilin (vgl. J. 1884 u. 1885).

A. W. Hofmann (J. 1885) stellte für die Bildung dieses durch Einwirkung von Phosgen auf Dimethylanilin gebildeten Farbstoffs folgende Gleichungen auf:

$$C_6H_5N(CH_3)_2 + COCl_2 = C_6H_4N(CH_3)_2COCl + HCl.$$
$$C_6H_4N(CH_3)_2COCl + C_6H_5N(CH_3)_2 = [C_6H_4N(CH_3)_2]_2CO + HCl.$$
$$[C_6H_4N(CH_3)_2]_2CO + COCl_2 = [C_6H_4N(CH_3)_2]_2CCl_2 + CO_2.$$
$$[C_6H_4N(CH_3)_2]_2CCl_2 + C_6H_5N(CH_3)_2 = [C_6H_4N(CH_3)_2]_2CCl + HCl.$$

Dieses Hexamethylpararosanilin kommt als Chlorhydrat auch unter der Bezeichnung Krystallviolett oder Violett 6 *B* in den Handel.

Wird Methylchlorid in alkoholischer Lösung mit Benzylchlorid, $C_6H_5 . CH_2Cl$, und Soda erhitzt, so wird ein Theil der Methylgruppen durch Benzyl ersetzt und dadurch der Farbton mehr blau. Das Chlorhydrat des Pentamethylbenzylpararosanilins

$$C\begin{cases}C_6H_4 . N(CH_3)_2\\C_6H_4 . N(CH_3)_2\\C_6H_4 . N . CH_3 . C_6H_5 . C_6H_2Cl\end{cases}$$

kommt als Methylviolett 6 *B* oder Benzylviolett in den Handel.

Anilingrün. Dem durch Einwirkung von Chlormethyl oder Jodmethyl auf Rosanilin erhaltenen Chlormethylhexamethylrosanilinchlorhydrat, dessen Chlorzinkdoppelsalz unter der Bezeichnung Jodgrün, Nachtgrün, Metternichsgrün in den Handel kommt, wird vielfach das durch Einwirkung von Chlormethyl auf Methyl-

violett in amylalkoholischer Lösung erhaltene Chlormethylhexamethylpararosanilinchlorhydrat vorgezogen, dessen Chlorzinkdoppelsalz als Methylgrün, Pariser-grün, Lichtgrün, bekannt ist. Die Zusammensetzung beider entsprechen den Formeln:

$$C\begin{cases} C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2 \\ C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2 \cdot CH_3Cl \\ C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2Cl + ZnCl_2 \end{cases}$$

Methylgrün

$$C\begin{cases} C_6H_3 \cdot CH_3 \cdot N(CH_3)_2 \\ C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2 \cdot CH_3Cl \\ C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2Cl + ZnCl_2 \end{cases}$$

Jodgrün

Das Zinkchloriddoppelsalz des Bromäthylhexamethylpararosanilin, welches als Aethylgrün in den Handel kommt, wird durch Einwirkung von Bromäthyl auf Methylviolett erhalten. Das blaugrüne Natronsalz der Tetramethyldibenzylpseudorosanilindisulfosäure (J. 1886) wird als Echtgrün bezeichnet. Beide entsprechen folgender Zusammensetzung:

$$C\begin{cases} C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2 \\ C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2 \cdot C_2H_5Br \\ C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2Cl + ZnCl_2 \end{cases}$$

Aethylgrün

$$HO \cdot C\begin{cases} C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2 \\ C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2 \\ C_6H_4 \cdot N(CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot SO_3Na)_2 \end{cases}$$

Echtgrün

Anilinschwarz entsteht durch langsame Oxydation von Anilin. Es wird fast ausschliesslich auf der Faser selbst hervorgebracht (s. Färberei). Als Oxydationsmittel verwendet man Kaliumchlorat und Kupferchlorid, Ferricyanammonium, Kaliumchromat, hauptsächlich aber Ammonvanadat. 1 Th. Vanadinpräparat vermag 1000 Th. salzsaures Anilin bei Vorhandensein der erforderlichen Menge von Kaliumchromat in Schwarz überzuführen. Seit einigen Jahren wendet man Anilinschwarz als Zeichentinte auf Wäsche unter dem Namen Jetolin an.

Malachitgrün oder **Bittermandelölgrün**, $C_6H_5 \cdot C\begin{cases} C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2 \\ C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2Cl \end{cases}$. Dasselbe wurde anfangs nach dem Verfahren von Döbner durch Einwirkung von Benzotrichlorid auf Dimethylanilin und Chlorzink hergestellt, jetzt allgemein nach dem Verfahren von O. Fischer durch Oxydation des aus Benzaldehyd (Bittermandelöl) mit Dimethylanilin erhaltenen Tetramethyldiamidotriphenylmethan.

Nach Mühlhäuser (J. 1887) kommen zur Herstellung von Dimethylanilin in einen gusseisernen Druckkessel mit emaillirtem Einsatz 60 k Anilin (sog. Blauöl), dann 45 k Holzgeist und zuletzt 18 k Salzsäure von 21° B. Nach der Beschickung der Apparate schliesst man die Einfüllung dicht zu und erhitzt über freiem Koksfeuer. Bei Einleitung der Reaction durch mässiges Feuer steigt der Druck im Innern der Druckkessel rasch auf 25 bis 28 Atm., welchen Druck man während 4 bis 5 Stunden unterhält. Die Methylirung des Anilins hat sich nach Verlauf dieser Zeit vollzogen und man kann alsdann den Kessel erkalten lassen. — Nach etwa 12stündiger Ruhe ist der Kesselinhalt nur noch mässig warm, der Druck gering. Beim allmählichen Lüften des Fülldeckels entweicht ein Strom von Chlormethyl, dann wird die flüssige Masse in einen mit Blei ausgeschlagenen Holzkasten gedrückt. Zur Zersetzung der salzsauren Base und Abscheidung des Oeles gibt man eine den Tag vorher bereitete Kalkmilch, aus 20 k Kalk, unter Umrühren zu. Der Inhalt zweier Druckkessel wird auf diese Weise alkalisch gemacht, dann in den Destillator ablaufen gelassen und die Bütte mit Wasser nachgewaschen. Man schliesst den Apparat und treibt das Oel durch Erhitzen über freiem Feuer und Einleiten von heissem Dampfe ab. Nach etwa einstündigem Erhitzen durch freies Feuer kommt das Wasser im Kessel zum Sieden; es entweicht und verdichtet sich mit dem übergerissenen Oele im Kühler. Sobald die Destillation des Wassers beginnt, lässt man einen Dampfstrahl eintreten und bringt so

die Destillation mit Wasserdampf in lebhaften Gang. Nach ungefähr 5stündiger Dauer ist die Destillation beendet, alles Oel überdestillirt, es verdichtet sich nur noch klares Wasser im Kühler, worauf die Destillation durch Abstellen des Dampfes unterbrochen wird. Das dem Kühler entlaufende Destillat geht in die Vorlage und scheidet sich dort in eine obere Oelschicht und eine untere Wasserschicht. Das Oel bringt man in einem eisernen Cylinder mit trockenem Salze zusammen, das demselben die letzten Antheile von Wasser entzieht.

Zur Herstellung der Leukobase des Malachitgrüns kommen in den mit Rührwerk versehenen Doppelkessel 100 k Dimethylanilin und 40 k Bittermandelöl. Zu der durch Umrühren in Bewegung gehaltenen Masse gibt man dann innerhalb 2 Stunden 40 k wasserfreies pulveriges Chlorzink, welches man mit einer Schaufel durch das Mannloch einstreut. Man verschliesst den Kessel und erhitzt den 1. Tag auf 60°, den 2. Tag auf 80°, den 3. Tag endlich auf 100°, indem man das Wasser des Aussenkessels zum Sieden bringt. Nach 3tägigem Gange ist die Condensation beendet und die Leukobase kann nun von dem nicht in Reaction getretenen und im Ueberschusse zugesetzten Dimethylanilin getrennt werden. Man setzt ein Abdrückrohr in den Kessel ein und befördert den noch warmen Inhalt in den Destillirapparat. — Die im Destillator befindliche Masse wird der Wirkung von directem Dampfe ausgesetzt, welcher das Oel mitreisst; Dampf und Oel werden im Kühlrohre verflüssigt und in einer Vorlage aufgefangen. Man destillirt so lange, bis reines Wasser überdestillirt. Durch Oeffnen des sich am gewölbten Boden befindlichen Ablasshahnes wird der Inhalt vollständig in die untergestellte Kupferwanne entleert und dort erkalten gelassen. Die flüssige Chlorzinklösung trennt man von der oben schwimmenden festen Base durch Abhebern und wäscht zum Schlusse mit kaltem Wasser nach. Die feste, in der Kupferpfanne verbliebene Base wird durch Einleiten von Dampf in den Aussenkessel zunächst geschmolzen und dann unter Umrühren getrocknet, was ungefähr 12 Stunden in Anspruch nimmt. Die trockene flüssige Base bringt man auf Zinkbleche. Die Ausbeute beträgt 123 Th. aus 100 Th. Dimethylanilin, 40 Th. Bittermandelöl und 40 Th. festem Chlorzink. — Um die Base vom Zinkbleche zu entfernen, bringt man ein Blech von etwa 33 k Inhalt in eine kleine, etwa 4 hl haltende Holzbütte. Man legt darin das Blech umgekehrt auf eine in der Bütte befindliche, mit vielen Oeffnungen versehene Dampfschlange, lässt Dampf ausströmen und schmilzt so vollkommen die anhängende Base vom Bleche ab. Ist letzteres geschehen, so entfernt man das Blech, lässt ungefähr 2 hl Wasser in die Bütte einlaufen und erhitzt zum Kochen, so dass die Base schmilzt. Zur kochenden Mischung gibt man 25 k Salzsäure von 21° B. zu, eine Menge, welche zur vollständigen Lösung ausreicht. Die klare Lösung führt man in eine untergestellte, etwa 10 hl Wasser enthaltende und mit 31 k Essigsäure von 40 Proc. Gehalt versetzte Bütte unter Umrühren ein. So richtet man 3 Bütten vor. Zur Erzeugung des Grün bringt man in jede der 3 Bütten den dafür bestimmten Bleisuperoxydbrei innerhalb 5 bis 10 Minuten unter Inganghaltung des Rührwerkes. Die farblose Lösung wird dann tiefgrün. Um das Blei zu fällen, hat man inzwischen in der kleinen, oberhalb der Oxydationsbütten stehenden Basenlösungsbütte 72 k Natriumsulfat in 2 hl Wasser gelöst und auf ein Volumen von 3 hl gebracht. Sofort nach der Oxydation lässt man in jede der 3 Oxydationsbütten 1 hl Sulfatlösung unter Umrühren einlaufen. Das Natriumsulfat fällt alles Blei als Bleisulfat aus. Man lässt den Bütteninhalt etwa 12 Stunden lang absetzen und filtrirt den folgenden Tag in die untergestellten Fällbütten durch einen mit Filz ausgeschlagenen Kasten vom Bleisulfate ab.

Zur Ausfällung des Farbstoffes aus der Lösung wird das Grün zunächst in das im Wasser schwerlösliche Zinkdoppelsalz übergeführt. Da nun das Chlorzink-

doppelsalz selbst schon in verdünnter Chlorzinklösung schwer löslich ist, so versetzt man mit einem Ueberschusse von Chlorzink und salzt hierauf erst mit Kochsalz vollkommen aus. In jede Bütte rührt man zunächst 20 k Chlorzink unter Einstreuen ein und salzt das Chlorzinkdoppelsalz vollständig durch Auflösen von etwa 175 k Kochsalz, das man ebenfalls einrührt, aus. Die Fällung ist vollkommen, sobald ein mit einem Glasstabe auf einen Streifen Filtrirpapier gebrachter Tropfen einen nur noch wenig gefärbten Auslauf zeigt. Alle 3 Bütten werden in gleicher Weise behandelt, dann einer 12stündigen Ruhe überlassen und schliesslich durch ein vorgelegtes Kastenfilter filtrirt. Die Lösung läuft weg, der Rückstand wird abtropfen gelassen und besteht aus einem feuchten Gemenge von Chlorzinkdoppelsalz, Harz und Salzrückstand. — Zur Trennung des Chlorzinkdoppelsalzes von seinen Begleitern wird die Masse in einem grossen, liegenden Kochkessel mit heissem Wasser unter Umrühren ausgezogen. Man trägt zu dem Zwecke die bronzefarbige Masse in ungefähr 24 hl heisses Wasser unter immerwährendem Gange des Rührwerkes ein, kocht etwa 10 Minuten lang und lässt noch ungefähr 5 hl kaltes Wasser zur Abscheidung von wenig Harz (welches mit dem Grün bei der hohen Temperatur in Lösung geht) zulaufen. Der Kessel wird geschlossen und 10 Minuten der Ruhe überlassen. Das Harz hat sich inzwischen zum grössten Theile abgesetzt; man presst die Flüssigkeit durch ein Druckfilter. Das Filtrat läuft in eine grosse Holzbütte, wo man es auf etwa 40° erkalten lässt und dann unter Umrühren mit 100 k Ammoniak ausfällt. — Man erreicht so die Fällung der Base in geschmolzenem Zustande ohne Einschluss von Zinkoxydhydrat und eine vollständige Lösung des Zinkoxydhydrates. Die erkaltete Brühe wird durch ein vorgelegtes Kastenfilter in einen eisernen Behälter filtrirt und nach der Ammoniakdestillation befördert. Die aufs Filter gebrachte grauweise Base kommt in Säcke und wird in der Schleuder von Wasser getrennt. Die Ausbeute an feuchter Base beträgt 82,5 k. Neben der Grünbase erhält man noch den unlöslichen Chlorzinkdoppelsalzrückstand.

Zur Krystallisation löst man in einem ungefähr 20 hl fassenden Holzbottich 120 k Oxalsäure in 12 hl Wasser auf, indem man die Lösung durch Erhitzen zum Kochen unterstützt, und fügt dann 100 k Base hinzu, welche sich in der Oxalsäure auflöst. Man bringt das Volumen der Flüssigkeit auf 18 hl und filtrirt dieselbe in eine hohe, schwach conische Bütte von 20 hl Inhalt. Zur ungefähr 80° warmen filtrirten Lösung rührt man 30 k Ammoniak von 20 Proc. Gehalt in dünnem Strahle ein und bedeckt nun die Oberfläche mit zurecht geschnittenen Brettern so, dass fast vollkommene Bedeckung der Flüssigkeit durch die darauf schwimmenden, der kreisrunden Form der Bütten angepassten Bretter stattfindet. Die Abscheidung der Krystalle erfolgt in Folge der grossen dargebotenen Ansatzfläche zum grössten Theile nicht am Boden, sondern an den Wänden und am Deckel. Man unterbricht die Krystallisation, sobald die Temperatur im Inneren der Bütte 18° erreicht hat. Wollte man noch weiter abkühlen lassen, so würde sich oxalsaures Ammoniak mit ausscheiden und dadurch das Grün verunreinigt werden. Nach dem Abtropfen auf den Filtern packt man die Krystalle in wollene Beutel und trennt von anhängender Mutterlauge durch Ausschwingen in der Schleuder. Die Dicke des Holzes wählt man zweckmässig nicht zu stark. Nimmt man zur Herstellung der Fässer zu dicke Dauben, so werden die Krystalle unschön gross und haben auch alle Fehler grosser Krystalle. Das starke Wachsen der Krystalle wird eben durch die zu langsam stattfindende Abkühlung, wie solche in zu starkwandigen Bütten stattfindet, bedingt. Die geschleuderten Krystalle werden schliesslich auf mit Baumwolltuch überspannten Rahmen gleichmässig vertheilt, um ein Zusammenbacken zu grösseren Knollen zu verhindern, und endlich bei 50 bis 60° in der Trockenstube getrocknet. Ausbeute beträgt 75 k.

Die Aufarbeitung der Grün-Rückstände auf brauchbaren Farbstoff geschieht ihrer Herkunft gemäss, ebenso die Verarbeitung der bei der Fabrikation des Grüns abfallenden Nebenproducte. Als Nebenproduct erhält man bei der Condensation: das Abtreiböl und eine Chlorzink haltige Lauge; bei der Oxydation: den Bleirückstand, ein Gemenge von Bleisulfat und wenig Farbstoff; beim Umlösen des rohen Farbstoffes: den Zinkdoppelsalz-Rückstand, welcher aus Harz und etwas beigemengtem Farbstoffe besteht; beim Ausfällen der Base aus der Chlorzinkdoppelsalzlösung: eine Ammoniak haltige Brühe; endlich bei der Krystallisation: eine Mutterlauge, aus welcher einerseits die Oxalsäure, andererseits die noch darin enthaltene gute Base wiederzugewinnen ist.

Etwa 70 k sog. Abtreiböl, also das Ergebniss von 10 Posten, werden im Abtreibapparate mit directem Dampfe nochmals destillirt, in einem cylindrischen Kessel vom Wasser getrennt und mit wasserfreiem Kochsalze getrocknet. Das so erhaltene Dimethylanilin wird zu einer neuen Condensation verwendet.

Die von der Leukobase durch Abhebern getrennte Chlorzinklösung wird filtrirt und dient, nachdem man sie durch Auflösen von festem Chlorzink auf einen Gehalt von 50 Proc. $ZnCl_2$ gebracht hat, zum Aussalzen des Grün.

Die Bleirückstände von ungefähr 10 Posten werden in einer Holzbütte mit 20 hl Wasser aufgekocht, absitzen gelassen und nach dem Erkalten filtrirt. Aus dem Filtrate scheidet man das in Lösung gehende Grün mit Kochsalz und Chlorzink aus. Man trennt durch Filtration von der salzigen Mutterlauge. Das auf dem Filter verbleibende Doppelsalz wird mit einem folgenden Posten auf Grünkrystalle verarbeitet. Das Bleisulfat wird nach nochmaligem Aufkochen mit Wasser, dem man etwas Schwefelsäure zugesetzt hat, filtrirt und getrocknet. Es wird als solches verwendet.

200 k feuchter Chlorzinkdoppelsalz-Rückstand werden in 20 hl kochendes Wasser unter Umrühren eingetragen und mit 20 k Salzsäure versetzt. Nach ungefähr 30 Minuten langem Kochen lässt man absitzen und filtrirt in eine unterstehende Bütte. Aus dem Filtrate scheidet man die Base mit Natron aus. Den in der Kochbütte verbleibenden Rückstand, welcher aus Harz und Kochsalzrückständen besteht, gibt man verloren. Die mit Natron abgeschiedene Base wird auf flüssiges Grün oder auf sog. Marineblau verarbeitet.

Die Ammoniak haltige Lauge verarbeitet man auf Ammoniak.

Die von den Krystallen getrennte Mutterlauge wird in einer Bütte auf 80° erwärmt und mit Natronlauge bis zur schwach alkalischen Reaction versetzt. Die Grünbase scheidet sich dann als dichtes Harz ab, welches nur wenig Einschlüsse von oxalsaurem Salze hat. Man lässt erkalten und filtrirt. Das aus oxalsaurem Natron bestehende Filtrat wird mit einer Lösung von Chlorcalcium versetzt und auf oxalsauren Kalk verarbeitet, den man filtrirt und nach nochmaligem Aufkochen in Wasser und nachfolgender Filtration mittels Filterpresse in den Betrieb für Oxalsäure-Wiedergewinnung abliefert. Die harzige Mutterlaugenbase wird mit heissem Wasser aufgekocht und nach der Trennung vom Waschwasser auf Grün oder auf Marineblau, einer Mischung von Violett, verarbeitet.

Die Mutterlaugenbasis oder die von der Verarbeitung des Zinkdoppelsalz-Rückstandes herrührende Base wird zunächst mit dem gleichen Gewichtstheile concentrirter Salzsäure auf dem Wasserbade im emaillirten Kessel erwärmt. Die so zu erhaltende Schmelze schöpft man in auf 50° erwärmtes Wasser unter Umrühren ein. Es scheiden sich harzige Producte ab, das Grün bleibt in Lösung. Man lässt erkalten und filtrirt nach etwa eintägigem Stehen in eine Bütte ab, aus welcher man die Base mit Ammoniak in der Hitze ausfällt. Für flüssiges Grün werden 50 k der so gereinigten Base in 40 k Salzsäure und 50 *l* Wasser gelöst, erkalten gelassen und filtrirt. Das Filtrat wird schwach angesäuert und nun mit destillirtem Wasser auf den Ton einer Grünlösung eingestellt, welche man durch Auflösung von 20 g Krystallgrün in 80 g Wasser erhält. Diese Farbstofflösung kommt unter dem Namen „flüssiges Grün" in den Handel.

Zur Herstellung des sog. Marineblau werden 50 k der Base in 40 k Salzsäure und 150 *l* Wasser gelöst und nach dem Erkalten filtrirt. Das Filtrat wird wieder erhitzt und mit 22,5 k Violett 3 B versetzt, welches man unter Umrühren einstreut und auflöst. Die blaue Lösung wird mit destillirtem Wasser auf 250 *l* gebracht und nach dem Erkalten filtrirt. Diese Lösung kommt unter den Namen: Flüssiges Indigblau, Marineblau, Baumwollblau u. s. w. in den Handel.

Das Malachitgrün kommt als Oxalat, $2\,C_{23}H_{24}N_2\,.\,3\,C_2H_2O_4$, oder als Chlorzinkdoppelsalz, $3\,C_{23}H_{24}N_2\,.\,HCl + 2\,ZnCl_2 + 2\,H_2O$, auch unter den Namen Bittermandelölgrün, Victoriagrün, Echtgrün, Solidgrün in den Handel. Es löst sich im Wasser mit blaugrüner Farbe. Das durch Sulfuriren von Bittermandelölgrün hergestellte Helvetiagrün kommt nicht mehr im Handel vor.

Brillantgrün, Smaragdgrün, Neuvictoriagrün. Es werden in derselben Weise, wie beim Malachitgrün, 60 k Diäthylanilin mit 22 k Benzaldehyd und 32 k trockner Oxalsäure erhitzt. Man löst die Leukobase in Salzsäure, fügt Essigsäure zu und oxydirt mit Bleisuperoxydschlamm. Nach Ausfällung des Bleies als Bleisulfat filtrirt man und gewinnt das Grün aus dem Filtrate in Form seines Zinkdoppelsalzes, welches mit Wasser im grossen Kochkessel ausgezogen und aus dessen Auszug die Base mit Ammoniak gefällt wird. In den im Wasserbade sitzenden emaillirten Kessel bringt man 120 k Schwefelsäure sowie 280 *l* Wasser und rührt zur warmen Mischung 100 k Base ein. Nach vollständiger Lösung der Base kühlt man den Kesselinhalt auf etwa 20° ab und lässt nun 130 k Ammoniak von 16 Proc. Gehalt in nicht zu starkem Strahle unter Umrühren einlaufen. Die warme Lösung wird nun auf 55 bis 60° erhitzt, d. h. so hoch, bis sich eben eine geringe Abscheidung von Grün zeigt, was durch Abtropfenlassen einer Probe auf Filtrirpapier mittels eines Glasstabes leicht zu sehen ist. Ist eine geringe Abscheidung da, so lässt man etwas absitzen und filtrirt durch ein Filzfilter in den 2. Kessel ab, in welchem dann das Filtrat rasch auf 85 bis 90° erhitzt wird. Der Farbstoff scheidet sich so in metallisch glänzenden Krystallen aus. Man bringt die Krystalle auf das Filter und befreit sie, nach dem Abtropfen, durch Ausschleudern in der Trommel von der Mutterlauge. Die Ausbeute beträgt 94 k. Der Farbstoff besteht aus dem Sulfat (selten Oxalat) des Tetraäthyldi-p-amidotriphenylcarbinols:

$$C\begin{cases}C_6H_5\\C_6H_4\cdot N(C_2H_5)_2\\C_6H_4\cdot N(C_2H_5)\cdot SO_4H\end{cases}$$

Als Victoriagrün 3 B kommt das Chlorhydrat des Tetramethyldiamidodichlortriphenylcarbinols: $C\begin{cases}C_6H_3Cl_2\\C_6H_4\cdot N(CH_3)_2\\C_6H_4\cdot N(CH_3)_2Cl\end{cases}$ in den Handel.

Alle drei Farbstoffe färben Seide, Wolle und mit Tannin und Brechweinstein gebeizte Baumwolle grün, jedoch hat das Brillantgrün einen gelblicheren, das Victoriagrün einen bläulicheren Ton als Malachitgrün. Für Wollfärberei wird namentlich das Säuregrün verwendet.

Säuregrün oder Lichtgrün SF ist das Natronsalz der Diäthyldibenzyldiamidotriphenylcarbinoltrisulfosäure:

$$HO\cdot O\begin{cases}C_6H_4\cdot SO_3Na\\C_6H_4\cdot N\cdot C_2H_5\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot SO_3Na\\C_6H_4\cdot N\cdot C_2H_5\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot SO_3Na\end{cases}$$

Nach Mühlhäuser (J. 1889) geschieht die Bildung der Leukobase des Säuregrün durch Condensation von 1 Mol. Benzaldehyd und 2 Mol. Aethylbenzylanilin durch wasserfreie Oxalsäure, gemäss folgender Gleichung:

$$C\begin{cases}C_6H_5\\O\\H\end{cases} + \begin{matrix}H\cdot C_6H_4\cdot N\cdot C_2H_5\cdot CH_2\cdot C_6H_5\\H\cdot C_6H_4\cdot N\cdot C_2H_5\cdot CH_2\cdot C_6H_5\end{matrix} = H_2O + C\begin{cases}C_6H_5\\C_6H_4\cdot N\cdot C_2H_5\cdot CH_2\cdot C_6H_5\\C_6H_4\cdot N\cdot C_2H_5\cdot CH_2\cdot C_6H_5\\H\end{cases}$$

Durch Sulfurirung der so entstehenden Leukobase mit rauchender Schwefelsäure entsteht ein Gemenge von Di- und Trisulfosäuren des Diäthyldibenzyltriphenylmethan:

$$C_{37}H_{38}N_2 + 2\,SO_4H_2 = C_{37}H_{36}(SO_3H)_2N_2 + 2\,H_2O$$
$$C_{37}H_{38}N_2 + 3\,SO_4H_2 = C_{37}H_{35}(SO_3H)_3N_2 + 3\,H_2O.$$

Die mit Bleisuperoxyd ausgeführte Oxydation der Säure führt zum grünen Säurefarbstoffe, gemäss der Gleichung:

$$C_{37}H_{36}(SO_3H)_2N_2 + PbO_2 = C_{37}H_{34}(SO_3)_2PbN_2 + H_2O,$$

den man in das Natronsalz überführt. — Zur Herstellung der Leukobase bringt man in einen mit Rührwerk versehenen emaillirten Doppelkessel, welcher mit Dampf- und Wasserleitung zum jeweiligen Kühlen oder Erhitzen in Verbindung steht, 21 k Benzaldehyd und 80 k Benzyläthylanilin. Zu der durch Rühren in Bewegung gehaltenen Mischung gibt man 34 k scharf getrocknete und fein gesiebte wasserfreie Oxalsäure langsam und innerhalb einer Stunde zu. Nach vollbrachter Mischung schliesst man den Kessel, bringt das Wasser im Aussenkessel auf 60° und erhält diese Temperatur einen Tag lang. Die folgenden 2 Tage hält man die Temperatur auf 80°, den 4. Tag endlich unterhält man Kochhitze des Wassers. Man erhält so durch 4tägiges Erhitzen die Leukobase in Form eines weichen, grünlichen Teiges, dem noch Benzoësäure und Bittermandelöl beigemengt ist. Der Mannlochdeckel wird entfernt und der warme Teig mit Natronlauge unter Umrühren neutralisirt. Ungefähr 100 k Lauge von 36° B. sind dazu nöthig. Den auf etwa 80° erwärmten Kesselinhalt drückt man nach Schluss des Mannloches und Einsatz des Abdrückrohres in den Abtreibapparat vollständig hinüber, wo durch Destillation mit Wasserdampf das im Ueberschusse vorhandene Bittermandelöl von der Leukobase getrennt wird. Ist der Ansatz herüber gedrückt, so schliesst man den Destillator und erhitzt erst mit indirectem Dampfe zum Kochen. In die kochende Masse selbst lässt man nun directen Dampf einströmen, welcher das unangegriffene Bittermandelöl mitreisst. Man destillirt so lange, bis nur noch klares Wasser überdestillirt, also eine vollkommene Trennung von Bittermandelöl und Base erreicht ist. Der am Boden des Kessels befindliche weite Hahn gestattet eine vollständige Entleerung des Kessels in eine unterstellte Doppelpfanne. Nach dem Erkalten wird die schwach alkalische Lauge von der fest gewordenen Leukobase abgehebert und die Leukobase nochmals mit Wasser gewaschen. Abzug und Waschwasser werden auf oxalsaures Natron verarbeitet. Die auf der Kupferpfanne zurückbleibende Base wird geschmolzen und ungefähr 1 Tag lang unter Umrühren bis zur vollkommenen Trockene erhitzt. Nach dem Erkalten wird die Base aus der Doppelpfanne herausgebrochen und durch Zerschlagen mit dem Holzhammer möglichst fein zertheilt. Die Ausbeute beträgt 93 k. Bedingung zur Erzeugung einer guten Base sind reines Bittermandelöl und reines Benzyläthylanilin nebst vollkommen entwässerter Oxalsäure.

Zur Sulfurirung bringt man in einen gerade so wie bei der Darstellung der Leukobase ausgerüsteten Kessel 200 k 20proc. rauchende Schwefelsäure. Dazu trägt man unter Umrühren 50 k gepulverte Leukobase ein so zwar, dass vorerst die Temperatur von 45° nicht überschritten wird, was durch schnellen Durchgang von kaltem Wasser durch den Aussenkessel leicht zu bewerkstelligen ist. Die Base löst sich in kurzer Zeit vollkommen in der Schwefelsäure auf unter Entwickelung von Schwefligsäure und Kohlensäure, welche erstere gelöst in der Schwefelsäure vorhanden ist und durch die letztere verdrängt wird. Die Kohlensäure rührt von der der Base noch anhängenden Oxalsäure her. Nach dem Eintragen der Leukobase erhitzt man den Kessel auf 80 bis 85°, sowohl höhere wie niedere Temperatur vermeidend. Aus dem Kessel gezogene Proben, welche man nach etwa 2stündiger Sulfurirung dem Kessel entnimmt, in einem Probecylinder mit Wasser übergiesst und mit Ammoniak im Ueberschusse versetzt, zeigen den Fortgang und das Ende der Sulfurirung an. Zeigt eine dem Kessel entnommene Probe nach dem Ammoniakzusatze keine Trübung mehr, so kann man in der Färberei diese Probe gegen die Type prüfen und dann, je nachdem Farbton erreicht oder nicht erreicht ist, den Process unterbrechen oder noch einige Zeit andauern lassen.

Die vollkommen sulfurirte Masse wird erkalten gelassen und am folgenden Tage in einer Holzbütte mit 10 hl Wasser gemischt, was durch Herüberdrücken mit Luft geschieht. Zur Trennung von Schwefelsäure versetzt man mit Kalkmilch (die man sich aus 150 k Kalk hergestellt hat) bis zur schwach alkalischen Reaction. Man erhitzt die Masse mit directem Dampfe zum Kochen. Zur krystallinischen Abscheidung des Gypses setzt man nun ungefähr 5 hl kaltes Wasser unter Umrühren zu, d. h. bringt die Temperatur auf 60 bis 65°, lässt den ganzen Inhalt in den Drucktopf (Montejus) ab und filtrirt durch eine Filterpresse mittels Luftdruck. Das Filtrat lässt man in einen grossen eisernen Kasten laufen, der eine kupferne Dampfschlange enthält. Die in der Presse zurückbleibenden Kuchen werden nach jeder Entleerung in die Kalkbütte geworfen und nach Vereinigung sämmtlicher Rückstände mit 10 hl Wasser aufgekocht und,

wie besprochen, weiter verarbeitet. Den nunmehr verbleibenden Rückstand gibt man verloren, die vereinigten Filtrate dampft man auf ein Volumen von 12 hl ein und filtrirt dann durch ein offenes Filter in die unterstellte Oxydationsbütte ab, wo die Flüssigkeit auf 19 bis 20° erkalten gelassen wird.

Zur Herstellung des Säuregrün oxydirt man unterhalb 20°, setzt das Schnellrührwerk der Bütte in Gang und säuert die Masse mit 10 k Schwefelsäure von 67° B. an. Zur stark bewegten Flüssigkeit gibt man, so schnell es eben das Einschöpfen erlaubt, den Bleisuperoxydschlamm[1]) zu. Die farblose Lösung wird dann tief grün, es entsteht Säuregrün. Nach 10 Minuten langem Umrühren scheidet man aus der Lösung allen Kalk und alles Blei durch Einstreuen von etwa 25 k Soda aus. Man hört mit dem Sodazusatze auf, sobald eine entnommene Probe nach dem Filtriren und Verdünnen mit Wasser mit Sodalösung keinen Niederschlag mehr gibt. Nach dem Sodazusatze erhitzt man auf ungefähr 70°, lässt die Masse in den Drucktopf ab und filtrirt durch eine mit doppelten Filtertüchern versehene Filterpresse. Das Filtrat leitet man in einen mit Dampfschlange versehenen Eisenkasten. Man dampft hier die Grünlösung auf etwa 6 hl ein und lässt sie dann in die unten stehenden, mit Kratzrührwerk versehenen kupfernen Rührpfannen ablaufen, wo man zur Trockne abdampft und den Rückstand noch 2 bis 3 Tage in der Trockenkammer auf Zinkblechen fertig trocknet. Das getrocknete Grün wird in der Kugelmühle gemahlen und kommt als dunkelgrünes Pulver zum Versand. Ausser in trockener Form kommt das Säuregrün auch in 10- oder 20proc. Lösung in den Handel und heisst dann flüssiges Säuregrün. Die Ausbeute ist 85,5 k. (Vgl. J. 1889, 679.)

Fluoresceïnfarbstoffe. Die Halogen- und Nitrohalogenabkömmlinge des Fluoresceïns (Caro, 1874) sind als Eosine (von Ἠως, die Morgenröthe) sehr geschätzte Farbstoffe, welche die anderen Farbstoffe an Glanz und Feuer übertreffen. Die wichtigsten sind:

1) Das Tetrabromfluoresceïn, dessen Natron- oder Ammonsalze als Eosin, Eosin B, Eosin wasserlöslich u. dgl. als braunrothe oder rothe Pulver in den Handel kommen. Man erhält dasselbe durch Bromirung von Fluoresceïn in Alkohol bez. durch Bromirung von Fluoresceïn in Wasser. Die granatrothen Krystalle des Tetrabromfluoresceïnnatriums finden als Eosin A extra Verwendung in der Seidenfärberei, während die erstgenannten Eosinmarken hauptsächlich auch zum Färben des Papieres und in der Fabrikation der Lacke benutzt werden.

2) Dibromfluoresceïn kommt in Form seines Natronsalzes, mehr oder weniger mit Tetrabromfluoresceïnnatrium vermischt, als Eosin Orange in den Handel.

3) Aethyltetrabromfluoresceïn ist in Form seines Kalisalzes in rothen Krystallen mit grünem Flächenschimmer Handelswaare und zwar unter den Namen: Primrose, Spriteosin, Aethyleosin, Eosin S. Es wird durch Bromirung von Fluoresceïn in heissem Alkohol gewonnen, wobei Alkalirung und Bromirung gleichzeitig stattfindet. Das Spriteosin hat bedeutende Verwendung in der Seidenfärberei erlangt.

4) Dibromdinitrofluoresceïn wird im Grossen gewonnen durch Bromirung von Dinitrofluoresceïn in alkoholischer Lösung, oder durch Nitrirung von Tetrabromfluoresceïn in Eisessig, oder durch Nitrirung von Bibromeosin in wässeriger Lösung. Im Handel findet man es unter den Namen: Eosinscharlach, Eosin B. N., Safrosin, Lutécienne, Daphnin in Form seiner Alkalisalze, von denen das Natron- und Kalisalz ein schwarzbraunes, das Ammonsalz ein rothes Pulver darstellt.

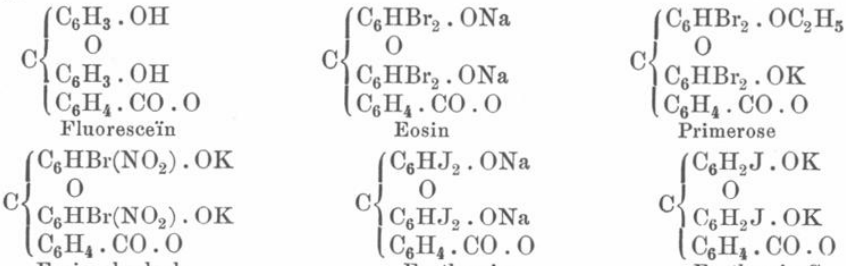
---

1) Zur Herstellung des zur Oxydation erforderlichen Bleisuperoxydes werden 22 k Bleiglätte in 40 k Essigsäure von 40 Proc. Gehalt und 1 hl Wasser vollkommen in einem Holzbottiche unter Umrühren und Einleiten von Dampf gelöst und die erhaltene Bleizuckerlösung mit einem fein gesiebten Chlorkalkbreie, den man sich aus 27 k Chlorkalk und 54 *l* Wasser bereitet hat, so lange versetzt, bis alles essigsaure Blei in Bleiperoxyd umgewandelt ist. Man lässt das Bleiperoxyd sich absetzen und giesst die schwach essigsaure Lösung durch ein Filter. Nach noch 2maligem Aufkochen mit Wasser und Absitzenlassen bringt man den schwarzbraunen Schlamm aufs Filter, lässt abtropfen, bringt die feuchte, gut ausgewaschene Paste in ein gewogenes Fässchen und stellt das Ganze mit Wasser auf 56 k Nettogewicht.

Diese Salze finden nur noch geringe Anwendung in der Wollfärberei; dagegen sind die gefärbten und schön aussehenden Salze, wie das rothe Ammonsalz oder das mit einem geeigneten Verdünnungsmittel versehene und in dünner Schicht abgedampfte neutrale grünglänzende Natronsalz, bedeutende Ausfuhrartikel nach China geworden.

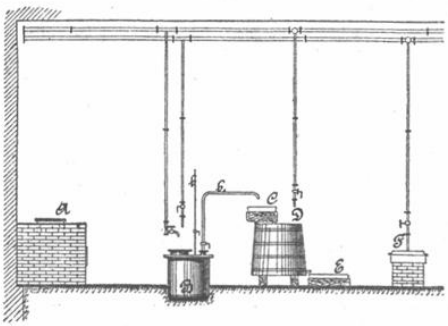
5) Tetrajodfluoresceïn wird durch Jodirung von Fluoresceïn in wässeriger Lösung erhalten; seine Alkalisalze kommen unter den folgenden Handelsnamen vor: Erythrosin, Eosin J, Pyrosin B, Jodeosin B, Dianthine B. Die Natronsalze sind braunroth, das Ammonsalz hellziegelroth. Diese Salze werden in der Seiden- und Baumwoll-, ferner in der Papierfärberei verwendet.

6) Dijodfluoresceïn kommt mit Tetrajodfluoresceïn gemischt in Form von Alkalisalz als Erythrosin G, Dianthine G, Jodeosin G u. s. w. in den Handel.



Zur Herstellung des Fluoresceïns schmilzt man nach Mühlhäuser in einem, im Fettbade stehenden Kessel *A* (Fig. 50) 25 k Resorcin (S. 38) bei etwa 160° und rührt 17,5 k Phtalsäureanhydrid (S. 48) hinein. Die Reaction tritt ein, sobald die Flüssigkeit $1^1/_2$ Stunden lang auf 180° erhitzt worden ist. Während der Einwirkung, welche ungefähr 40 Minuten dauert, unterlässt man jedes Rühren, weil sonst der Kessel leicht überschäumen könnte. Die sich verdickende Masse wird breiig und von nun ab rührt man dieselbe von Zeit zu Zeit mittels eines Eisenstabes um, bis eben der Teig vollkommen trocken geworden ist, was nach 24- bis 30stündigem Erhitzen auf 200 bis 205° eintreten wird. Man erkennt das Ende der Reaction am spröden Bruche eines mit dem Hammer zerschlagenen Knollens Fluoresceïn. Sollte die Masse während der Reaction steigen und ist ein Ueberwallen zu befürchten, so lindert man die Temperatur der Reactionsmasse durch Einblasen von Luft. Die Ausbeute an Rohfluoresceïn beträgt etwa 37 k. — Das rohe Fluoresceïn wird in 5 hl Wasser und 50 k Natronlauge von 36° B. unter Kochen aufgelöst, die Flüssigkeit auf 10 hl gebracht. Das Lösen geschieht im Kessel *B*, dessen aufgeschraubter Deckel eine grosse Arbeitsöffnung, ein Rohr *b*, welches mit der Luftpumpe in Verbindung steht, und ein Rohr b_1 zum Ausdrücken des Kesselinhaltes nach *C* hat. Ueber dem Mannloche des Kessels befindet sich ein Wasserhahn zur Speisung des Kessels mit Wasser und ein mit Bayonnetverschluss versehenes Dampfventil zum Ansetzen eines Kochrohrs, welches in den Kessel führt, um den Inhalt desselben kochen zu können. Aus dem Kastenfilter *C* fliesst die Lösung in die Holzbütte *D*, wo sie mit 90 k Salzsäure ausgefällt wird. Das

Fig. 50.



Fluoresceïn fällt nieder, die fluorescirende Farbbrühe wird abgegossen. Durch nochmaliges Aufkochen des Bodensatzes mit 5 hl Wasser erhält man eine rothgelbe trübe Flüssigkeit, aus welcher sich das Fluoresceïn meistens erst bei Zusatz von etwas Salzsäure vollständig niederschlägt. Man lässt absitzen, giesst wieder ab, bringt alles Fluoresceïn aufs Filter *E*, lässt vollkommen abtropfen und trocknet (vgl. J. 1892). Das Trocknen geschieht auf flachen emaillirten Schalen *f*; 4 solcher Schalen sitzen auf einem mit Dampfschlange versehenen Wasserbade *F* auf, werden also nur einer Temperatur von etwa 98° ausgesetzt. Bei dieser Temperatur trocknet das in ganz dünner, ungefähr 5 mm hoher Schicht aufgestrichene feuchte Fluoresceïn rasch und zerfällt dabei zu einem äusserst feinen Pulver, welches man nach dem Trocknen siebt. Die Ausbeute beträgt 36 k.

Etwas schneller ist das Verfahren der Kuppelung von Phtalsäureanhydrid und Resorcin unter Anwendung von gepulvertem wasserfreiem Chlorzink. Hierbei bringt man in einen im Oelbade sitzenden gusseisernen Kessel 25 k Resorcin zum Schmelzen, welchem man 17 k Phtalsäureanhydrid zugerührt hat. Sobald letzteres gelöst und die Temperatur 185° erreicht ist, gibt man rasch 8 k gepulvertes Chlorzink zu und schliesst den Kessel mit einem Deckel, durch dessen in der Mitte angebrachtes Loch ein Eisenstab eingeführt wird. Man rührt sogleich nach Schluss des Kessels etwa 5 Minuten um, worauf die Reaction eintritt; sie ist in wenigen Minuten beendet und macht ein weiteres Umrühren unmöglich, da die Masse ganz dick wird. Man erhitzt auf 190 bis 200° ungefähr 10 Stunden lang und lässt dann erkalten. Der erkaltete, spröde, an der Oberfläche schwarz aussehende, im Innern aber schön braune Kuchen wird herausgeschlagen. Man erhält 45,8 k Rohschmelze. Die Reinigung geschieht durch Auflösen der Schmelze in verdünnter Lauge, Filtriren, Fällen mit Salzsäure und Entfernen der Mineralsäure durch mehrmaliges Aufkochen und Decantiren mit Wasser. Die Ausbeute beträgt 36,5 k Fluoresceïn.

Zur Herstellung von Tetrabromfluoresceïn durch Bromirung in wässeriger Lösung werden in einem gusseisernen Doppelkessel 60 k Natronlauge von 36° B. mit 150 *l* Wasser gemischt. Dazu lässt man unter Umrühren der Lauge 32 k Brom mittels eines Hebers unmittelbar aus den Flaschen einlaufen. Es bildet sich dann ein Gemenge von NaBr, $NaBrO_3$ und NaBrO; letztere Verbindung wird durch $^1/_2$stündiges Aufkochen in NaBr verwandelt. Diese Zersetzung des unterbromigsauren Natrons ist nöthig, weil sonst bei der nachfolgenden Zersetzung mit Salzsäure ein zu gelbes Product entsteht. Inzwischen hat man in einem nebenstehenden Dampfkessel 16 k Fluoresceïn in 25 k Lauge von 36° B. und 150 *l* Wasser durch $^1/_2$stündiges Kochen gelöst. Man löst das Fluoresceïn im mit Dampf heizbaren Dampfkessel A_1 (Fig. 51 u. 52) in Natronlauge auf. Ebenso das Brom im Kessel A_2. Dann lässt man die heissen Flüssigkeiten im Kessel erkalten, siphonirt nach der Holzbütte *B* ab, bringt mit Wasser auf die richtige Verdünnung, mischt mit einem Holzrührer und fällt das Bromeosin mit 140 k Salzsäure, welche man aus dem Fass *C* zulaufen lässt. Nach dem Kochen mit directem Dampf verdünnt man mit Wasser, lässt absitzen und decantirt nach der Bütte *E*. Das Waschen wiederholt man mehrere Mal und bringt schliesslich den Farbstoff aufs Kastenfilter D_1 zum Abtropfen. Die in *E* angesammelten, Eosin suspendirt haltenden Waschwasser lässt man etwa 12 Stunden absitzen und filtrirt dann durch D_2. Den Rückstand auf D_2 vereinigt man mit der nächstfolgenden Operation. Das auf dem Filter D_1 befindliche Eosin trocknet man auf den Trockenplatten F_{1-4}. Man erhält eine Ausbeute von 30 k Tetrabromeosin.

Zwei solcher Posten, also 60 k Eosinsäure, werden zur Herstellung von Eosin B mit alkoholischem Natron löslich gemacht und aus der Lösung auskrystallisiren gelassen. Man kann das freie Eosin auf verschiedene Weise löslich machen. Entweder durch Ueberleiten von gasförmigem Ammoniak oder durch Lösen in wässerigem Natron und Eindampfen des Filtrats oder aber durch Lösen der Eosinsäure in alkoholischem Natron und Auskrystallisirenlassen des Natronsalzes. Auf letztere Weise erhält man ein entsprechend reineres Product. Zur Gewinnung desselben löst man die Eosinsäure

in dem Kupferkessel G auf dem Wasserbade in alkoholischem Natron auf und lässt die Lösung in die Holzbottiche H_{1-3} bez. H_{4-6} fliessen und erkalten. Eosinnatrium krystallisirt aus. Die alkoholische Mutterlauge zieht man mit einem Siphon in die

Fig. 51.

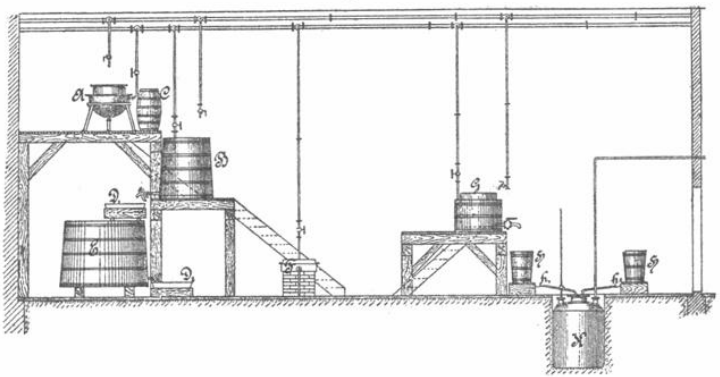
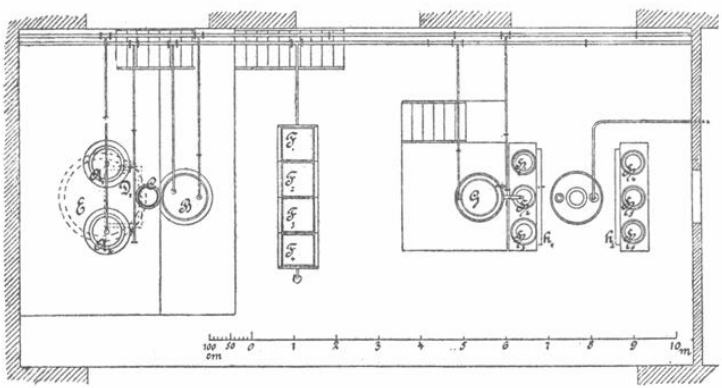


Fig. 52.



Rinnen h ab, aus denen der Spiritus nach dem Druckkessel K läuft, um mit Luft nach dem Colonnenapparate (behufs Wiedergewinnung des Alkohols) transportirt zu werden. Die in den Büttchen verbleibenden Krystalle lässt man auf Baumwollfilterchen abtropfen. Dann trocknet man die Stücke in der Trockenkammer und bringt sie als Brocken oder aber gemahlen als Pulver als Eosin B auf den Markt. (Dingl. 284.) Die bei der Krystallisation des Eosin B erhaltene Mutterlauge kommt in die Destillation, wo sie ohne Berücksichtigung des in Lösung gehaltenen unbrauchbaren Farbstoffes auf 96gräd. Alkohol verarbeitet wird.

Die Bromirung des Fluoresceïns in alkoholischer Lösung wird in 3 emaillirten Kesseln vorgenommen. Man beschickt jeden Kessel mit 10 k Fluoresceïn und 80 k Alkohol von 96°. Die Bromirung geschieht, indem man 24 k Brom in langsamem Strahle und unter fortwährendem Umrühren aus einer Hahnflasche, deren Leitungsrohr wenig in den Alkohol eintaucht, zufliessen lässt. Die Bromirung dauert etwa 15 Minuten; ist sie vollendet, so rührt man noch einige Zeit um und deckt den Kessel zu. Dieselben bleiben 4 Tage stehen, werden aber täglich 3mal durchgerührt,

wodurch vollkommene Ausscheidung der Eosinsäure erreicht wird. Bei der Bromirung bemerkt man, dass, sobald die Hälfte des Bromes zugesetzt ist, die zuerst rothbraune Flüssigkeit eine schwarzbraune Farbe angenommen hat; es bildet sich nämlich zunächst das Dibromid des Fluoresceïns, welches in Alkohol leicht löslich ist. Bei weiterem Zusatze von Brom fällt dann das Tetrabromid als ziegelrothe krystallinische Masse aus. Nach 4tägigem Stehen zieht man mittels eines Hebers den Alkohol ab und gibt dem rothen Niederschlage 2 Wäschen mit Alkohol. Man bringt zu diesem Zwecke in jeden der 3 Kessel 40 k Alkohol, rührt gut durch, lässt etwa 1 Tag absitzen und hebert nun den Waschalkohol ab. Ein zweites Waschen wird in derselben Weise vorgenommen. Der am Boden der Kessel sitzende rothe Niederschlag wird auf Filzfiltern gesammelt und nach dem Abtropfen gepresst. Die zerkleinerten Presskuchen trocknet man in der Trockenstube auf Holzrahmen mit Baumwolltuchboden. Das Trocknen der Eosinsäure dauert 2 Tage. Die Ausbeute an Eosinsäure beträgt 50 k.

Zur Darstellung von Eosin B mit rothem Aeusseren werden 30 k fein gesiebtes, nach dem Alkoholverfahren erhaltenes Tetrabromfluoresceïn verarbeitet. Das Löslichmachen des Eosins geschieht in einen hölzernen, aufrecht stehenden Kasten, welcher mit einer Thür dicht verschliessbar ist. In diesen Kasten können 30 Schiebladen ähnlich zu handhabende Rahmen von je 3 cm Höhe und 6 qm Leinwandbodenfläche in Zwischenräumen von 3 cm eingeschoben werden so zwar, dass ein Rahmen immer über den anderen zu stehen kommt. Die im Kasten ausgespannte nutzbare Leinwandfläche beträgt also ungefähr 18 qm. Auf jeden Rahmen streut man nun etwa 1 k Eosinsäure möglichst gleichmässig auf und schliesst nach dem Einschieben sämmtlicher Rahmen den Kasten. Der Kasten steht mit einem Ammoniakentwickelungsapparate in Verbindung, bestehend aus dem Entwickelungskessel und zwei Gastrocknern. In den unteren Theil des Kastens eingeleitet, durchströmt das Ammoniak die ganze Eosinschicht von unten nach oben, wird aber sehr lebhaft von der freien Eosinsäure absorbirt, gemäss der Gleichung:

$$C_{20}H_8Br_4O_5 + 2\,NH_3 = C_{20}H_6Br_4O_5 \cdot (NH_4)_2.$$

In etwa 2 Stunden ist sämmtliche Eosinsäure in neutrales Ammonsalz übergeführt. Löst sich eine von verschiedenen Rahmen entnommene Probe klar in destillirtem Wasser auf, so unterbricht man den Process.

Aufarbeitung der Rückstände. Der Bromirungsalkohol einer Behandlung wird in einen emaillirten Kessel gegossen. Die alkoholische Flüssigkeit enthält noch freie Eosinsäure, Harz, Bromwasserstoff und etwas Bromäthyl. Um aus dem Alkohol das Eosin abzuscheiden, lässt man in dünnem Strahle unter stetem Umrühren Wasser zufliessen, etwa $^1/_3$ vom Volumen der alkoholischen Lösung. Gibt man mehr Wasser zu, so scheidet sich ausser Eosin auch Harz ab, was man zu vermeiden sucht. Das freie Eosin scheidet sich durch den Wasserzusatz aus und fällt zu Boden. Nach vollkommenem Absatze zieht man den wässerigen Alkohol ab. Der aufs Filter gebrachte Rückstand wird in einem Fasse 2mal mit Wasser gewaschen. Wenn bei der zweiten Wäsche das Eosin längere Zeit vertheilt bleibt, so ist dies ein Zeichen, dass alle Säure weggewaschen ist, denn in saurem Wasser findet der Absatz rascher und ohne Trübung statt. Ist der so entsäuerte und filtrirte Rückstand sandig, so wird er nach dem Abtropfen auf dem Filter gepresst und getrocknet; ist er aber harzig, so folgt eine Alkoholwäsche, wodurch das Harz ausgelöst wird. Das so zu erhaltende Rückstandseosin sammelt man an, bis davon etwa 60 k vorhanden sind. Bei weiterer Aufarbeitung dieser aufbewahrten Rückstände wird noch, je nach der Reinheit des Productes, 1- oder 2mal mit Alkohol gewaschen. Auf 1 k Rückstandseosin nimmt man 2 k Alkohol. Beim Waschen des Eosins muss letzteres in den Alkohol eingerührt werden. Versäumt man ein allmähliches Einrühren und gibt die ganze Masse auf einmal zu, so klumpt sie sich und kann dann nicht mehr körnig gewaschen werden.

Das so mit Alkohol gewaschene und nun ziemlich reine Eosin wird filtrirt, gepresst und getrocknet. Durch Krystallisation kann man daraus einen schönen, rein färbenden Farbstoff gewinnen. Man bestimmt die nöthige Menge Natron zum Lösen und krystallisirt aus Alkohol, wie oben beschrieben. Dadurch gehen viele Unreinigkeiten in den Alkohol über. Durch Auflösen der so erhaltenen schlecht aussehenden Krystalle in Wasser, Ausfällen mit Salzsäure,

Filtriren, Trocknen und nochmaliger Krystallisation erhält man gewöhnlich ein Product, das in seinen Eigenschaften dem Eosin B gleichkommt.

Bei Aufarbeitung der alkoholischen Bromlauge erhält man also Eosin B, verdünnten Bromirungsalkohol, Waschalkohol und Mutterlauge von der ersten und zweiten Krystallisation. Sämmtliche alkoholischen Flüssigkeiten werden wieder destillirt.

Die bei der Krystallisation von „Eosin A extra" erhaltenen Mutterlaugen werden für sich im Destillationsapparate von Alkohol getrennt und der Rückstand getrocknet. Auch hier lässt man immer etwa 60 k Rückstand zusammenkommen, löst denselben dann in Wasser auf und fällt das Eosin mit Salzsäure aus. Die weitere Behandlung der getrockneten Eosinsäure geschieht durch Waschen und Umkrystallisiren mit alkoholischem Natron in der oben beschriebenen Weise.

Die folgende Tabelle (S. 84) fasst die Verarbeitung des Fluoresceïns zu Eosin und die Aufarbeitung der dabei erhaltenen alkoholischen Rückstände zusammen.

Zur Herstellung von Dibromfluoresceïn werden 10 k Fluoresceïn in 80 k Weingeist von 96° vertheilt und mit 12 k Brom, wie oben beschrieben, behandelt. Das Fluoresceïn geht unter Bildung von Dibromid in Lösung. Nach dem Erkalten wird das Dibromfluoresceïn mit etwa 1 hl Wasser ausgefällt und der verdünnte Bromirungsalkohol abgehebert. Das als Harz ausgeschiedene Dibromfluoresceïn wird nach dem Waschen mit Wasser im Holzfasse in 2 hl Wasser und 20 k Lauge von 36° B. gelöst und nach dem Erkalten mit 40 k Salzsäure ausgefällt. Man erhält es dann als pulverigen Niederschlag, der entsäuert, filtrirt und getrocknet wird. Die Ausbeute beträgt 15,4 k.

Eosinorange. Eine im Laboratorium ausgeführte Vorprobe ergibt die zum Löslichmachen nöthige Menge Lauge. Man setzt zu dem in 150 *l* heissem destillirtem Wasser vertheilten Dibromeosin die nach der Vorprobe berechnete Menge Lauge zu und dampft zur teigigen Beschaffenheit ab. Die noch teigige grüne Schmelze trocknet man vollständig in der Trockenkammer auf Blechen. Die Ausbeute ist 17 k.

Aethyleosin (Tetrabromäthylfluoresceïn oder alkohollösliches Eosin). Mühlhäuser verwendet einen Doppelkessel *A* mit Kühler *B* (Fig. 53 und 54). Der

Fig. 53.

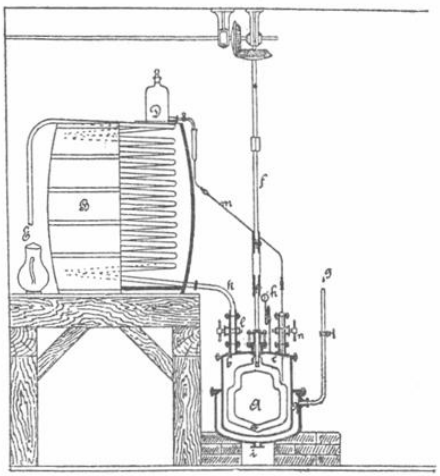
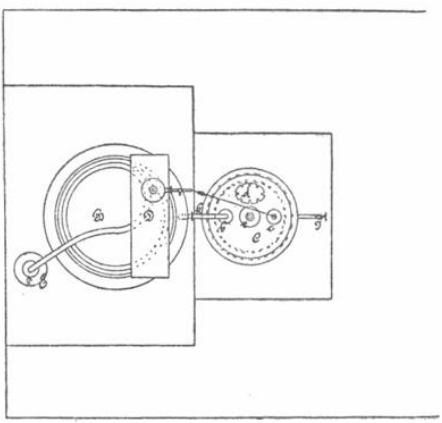
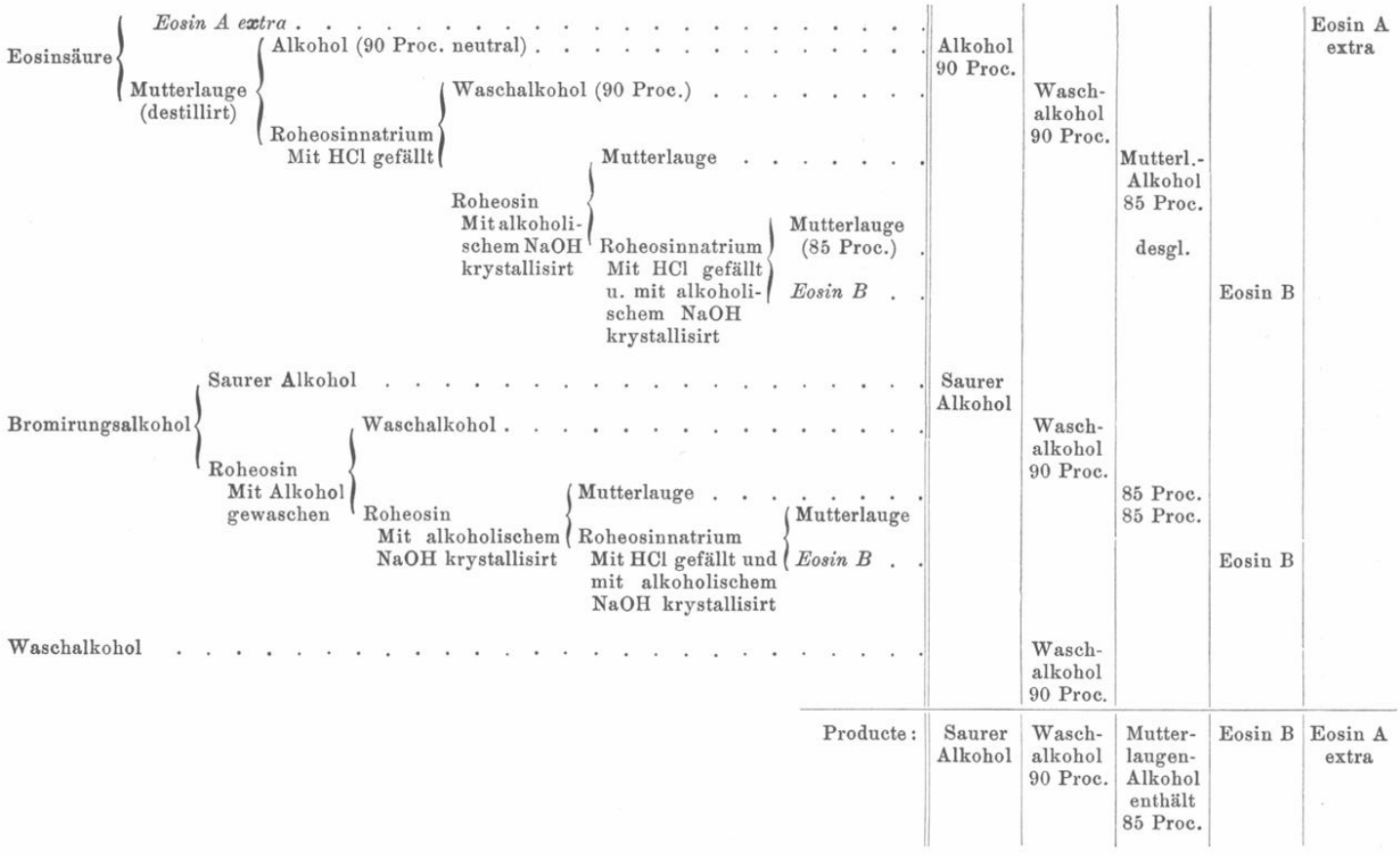


Fig. 54.



emaillirte Kessel *A* besitzt ein emaillirtes Rührwerk *a* mit abnehmbarer und zerlegbarer Welle *f*, ferner einen Deckel *C* mit Stutzen *b* und *c*, Mannloch *d*, einen Stutzen *e*, der der Rührwelle Eintritt gestattet, und einen Manometer *h*. Der Aussenkessel A_1 ist mit



der Dampf- und Wasserleitung durch g verbunden. Der Abdampf aus A_1 entweicht durch i. Die Bleischlange des Kühlers B steht mit dem Kessel A durch den Kupferbogen k mit Messinghahn l in Verbindung. Auf dem Kühlfass B befindet

sich eine gläserne Hahnflasche *D*, aus welcher man das Brom durch die Glasröhre *m* durch Messinghahn *n* dem Kessel *A* zuführt. Unter der Mündung der Schlange steht der Steinzeugkrug *E*. Man beschickt den Kessel *A* mit 80 k Spiritus von 96°, setzt das Rührwerk des Kessels in Gang, streut 20 k Fluoresceïn mit einer Schaufel allmählich ein, schliesst das Mannloch und bringt den Kesselinhalt ins Sieden, was man daran merkt, dass der Kupferbogen *k* sich heiss anfühlt. Kocht der Alkohol, so lässt man 13 k Brom aus *D* durch *m* in den in steter Bewegung gehaltenen Kesselinhalt einfliessen. Es findet dann eine heftige Einwirkung statt, wobei es vorkommen kann, dass ein Theil der sich in der Kühlschlange verdichtenden Flüssigkeit ausgeschleudert wird. Man begegnet einem Verluste durch Unterstellen des Kruges *E*. Ist alles Brom eingelaufen, so entfernt man das Glasrohr *m*, schliesst die Hähne *l* und *n* und erhitzt einige Zeit die Reactionsmasse auf 1,5 Atm. Druck. Jetzt lässt man vollständig erkalten, entfernt das Mittelstück der Welle *f* u. s. w., hebt den Deckel mit einem Flaschenzug und entleert den Kessel, indem man zunächst den sauren Alkohol abhebert und die Eosinsäure auf ein Asbestfilter bringt. — Das so erhaltene Eosin zeigt in diesem Zustande eine schwarze, grünschwarze oder braune Farbe. Bei der heissen Bromirung erhält man ein zum grössten Theile aus Aethyltetrabromfluoresceïn und wenig Tetrabromfluoresceïn bestehendes Gemenge. Nebenproduct ist der Aethyl- und Vinylbromid enthaltende Bromirungsalkohol, welcher auf Eosin und 96gräd. Alkohol verarbeitet wird. Die Eosinsäure wird nach dem Abtropfen auf dem Asbestfilter gepresst und in einem emaillirten Kessel mit 100 k Spiritus gewaschen, d. h. mit einem Holzrührer im Alkohol vertheilt, absitzen gelassen, filtrirt und gepresst. Der Filterrückstand wird nochmals mit etwa 100 *l* Wasser gewaschen. Das nunmehr braun aussehende feuchte Eosinpulver wird filtrirt, gepresst und auf Rahmen in der Trockenstube getrocknet. Die Ausbeute beträgt 27 k Eosinsäure.

Spriteosin. Um die Eosinsäure einerseits von ihrem Begleiter zu trennen, anderseits alkohollöslich zu machen, wird sie aus alkoholischer Kalilösung krystallisirt. Das wasserlösliche Eosin bleibt dann in der Mutterlauge gelöst, das Spriteosin dagegen krystallisirt aus dem 36proc. Alkohol aus. — Zur Ueberführung der Aethyleosinsäure in das Kalisalz bringt man in einen mit Rückflusskühler versehenen emaillirten Doppelkessel (ähnlich dem Fig. 53) die 2,5fache Menge Wasser und die 1,5fache Menge Alkohol, berechnet auf das Gewicht der in Verarbeitung kommenden Eosinmenge [1]). Zu dem kalten 36proc. Alkohol rührt man das Eosin ein, schliesst den Kessel und erhitzt zum Sieden. Zur kochenden Masse lässt man in schwachem Strahle durch die Kühlschlange die berechnete, auf 80° erwärmte Menge Kalilauge einfliessen und zwar unter Umrühren, was man nach Zusatz der Lauge noch 15 Minuten fortsetzt. Der erkaltete Apparat wird nach 3 Tagen geöffnet; man zieht die Mutterlauge von den Krystallen ab, bringt letztere aufs Filter, presst die Mutterlauge vollkommen aus, wäscht mit heissem Wasser die Kuchen nochmals aus, filtrirt, presst wieder und trocknet auf emaillirten Trockenplatten. Ausbeute 25,3 k Spriteosin.

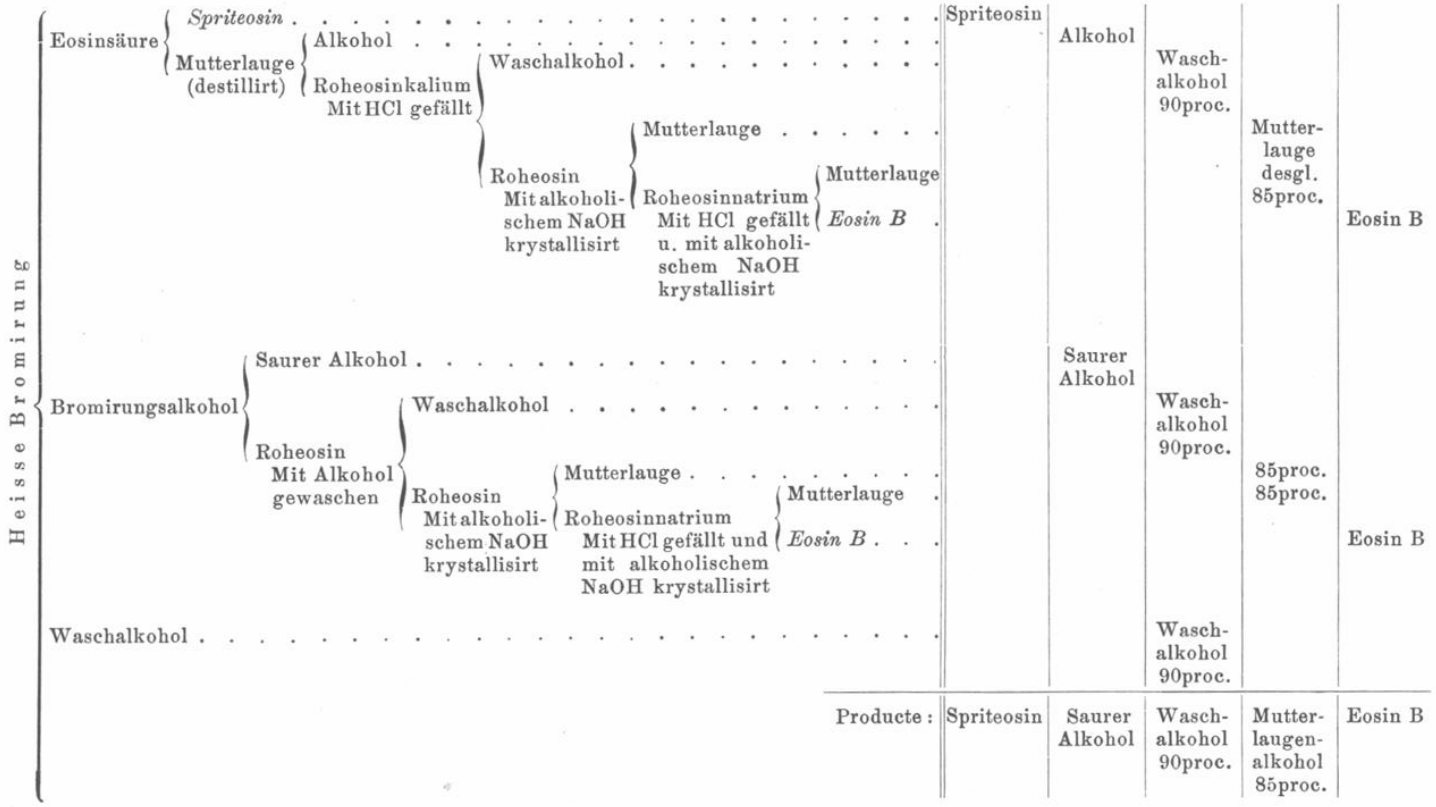
Zur Aufarbeitung der Rückstände wird der Bromirungsalkohol in einen emaillirten Kessel gegeben und dort mit dem gleichen Volumen kalten Wassers versetzt, das man in dünnem Strahle unter Umrühren einlaufen lässt. Es scheidet sich Tetrabromfluoresceïn als rothes Pulver ab. Man lässt absitzen, filtrirt, wäscht das Eosin mit Wasser vollkommen aus, filtrirt, presst und trocknet. Die weitere Verarbeitung geschieht, wie bei Eosin-A-Rückständen beschrieben wurde, durch Waschen mit Alkohol und 2maligem Umkrystallisiren des Natronsalzes aus Alkohol.

Die von den Krystallen getrennte Mutterlauge lässt man etwa 8 Tage stehen; es scheiden sich dann noch ungefähr 2 k Krystalle ab, welche immer mit dem folgenden Posten verarbeitet werden. Die nun zum zweiten Male abgezogene Mutterlauge wird im Destillationsapparate vom

1) Im gegebenen Falle also: $27 \times 2{,}5 = 67{,}5$ k Wasser und $27 \times 1{,}5 = 40{,}5$ k Alkohol.

Alkohol getrennt. Aus den im Apparate zurückbleibenden und in Wasser aufgelösten Rückständen fällt man mit Salzsäure ziemlich reine freie Eosinsäure aus. Man filtrirt, wäscht, presst und trocknet die Kuchen, welche dann ebenso verarbeitet werden wie die Eosin-A-Rückstände. Die Tabelle gibt einen Ueberblick über die Verarbeitung des Fluoresceïns zu Spriteosin und über die Aufarbeitung der dabei erhaltenen Rückstände.

Die Aufarbeitung der alkalisirten und sauren Alkohole durch Destillation richtet sich danach, ob die Alkohole sauer oder neutral reagiren. Die ersteren (Bromirungs- und Waschalkohol)



werden im ausgebleiten Druckkessel mit Kalkmilch neutralisirt, hierauf in den sog. Colonnenapparat gedrückt und rectificirt. Die alkalisch oder neutral reagirenden Alkohole, also die Mutterlaugen- und die nur durch Wasser verdünnten Alkohole, werden für sich rectificirt und in beiden Fällen auf 96- bis 97gräd. Sprit verarbeitet. Der in der Blase zurückbleibende Rückstand, den man beim Aufarbeiten der sauren Alkohole erhält, wird in einen Druckkessel abgelassen und nach genügender Verdünnung mit Wasser durch eine Filterpresse gedrückt. Das Filtrat wird auf Brom verarbeitet. Den Inhalt der Filterpresse, sowie die bei Aufarbeitung der alkalischen Alkohole erhaltenen unreinen Farbbrühen gibt man verloren.

Dinitrodibromfluoresceïn. Zur Bromirung von Dinitrofluoresceïn in alkoholischer Lösung (Nitrobromirung von Fluoresceïn in Alkohol) bringt man in jeden der 5 emaillirten Kessel 60 k Alkohol von 96° zu 7 k feinem Fluoresceïn unter Umrühren. Zu dem durch Rühren vertheilt gehaltenen Fluoresceïn gibt man allmählich 7 k Salpetersäure von 40° B. und gleich darauf 7,25 k Brom, das man mittels eines Hebers unmittelbar aus den Flaschen abzieht. Es scheidet sich das im Alkohol schwer lösliche Dibromdinitrofluoresceïn ab. Die Kessel werden bis zum nächsten Tage sich selbst überlassen. Man hebert dann die schwarze Brühe ab und wäscht den Niederschlag einmal mit 30 k Alkohol. Die aufs Filter gebrachten Niederschläge werden nach dem Abtropfen in einer Holzbütte mit Wasser aufgekocht, absitzen gelassen, decantirt und diese Behandlung so oft wiederholt, bis das Kochwasser anfängt, sich schwach zu färben. Ist letzteres der Fall, so ist alle Säure weggewaschen. Der feine Teig wird in dünner Schicht auf dem Wasserbade in emaillirten Schalen getrocknet. Ausbeute an gesiebter Waare 63 k. — Die Nitrirung in Eisessig geschieht nach Mühlhäuser (J. 1892) durch Einwirkung von Kali- oder Natronsalpeter und Essigsäure auf Eosin. Man erwärmt die Mischung von 30 k Bromeosin und 25 k Eisessig in dem in einem Wasserbade sitzenden Gusskesselchen *A* (Fig. 55 u. 56) bis zur Entwickelung der Farbe und entsäuert den Farbstoff in der Holzbütte *B* durch mehrmaliges Waschen mit Wasser. Den Niederschlag sammelt man schliesslich auf dem Kastenfilter *C*. Die Waschwasser giesst man nach der Bütte *D* ab, lässt darin über Nacht absitzen und gewinnt den darin vertheilt gewesenen Farbstoff durch Filtration des Bodensatzes

Fig. 55.

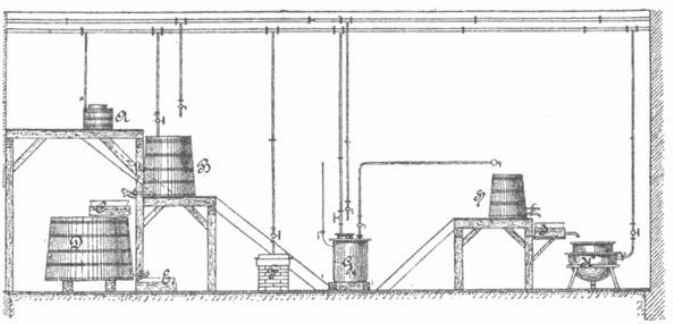
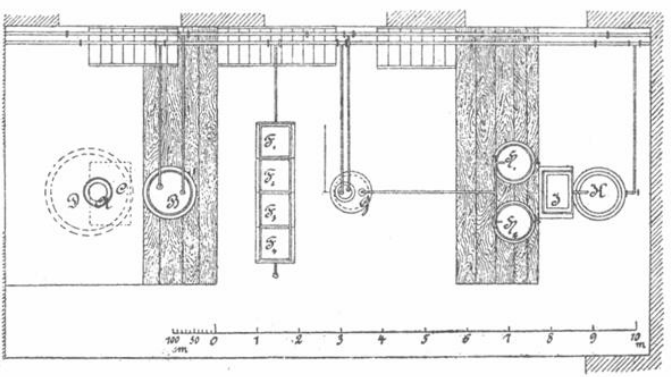


Fig. 56.



von *D* durch *E*. Den Inhalt von *E* bringt man zur nächstfolgenden Operation, die Hauptmasse des Farbstoffes, der auf dem Filter *C* angesammelt wird, trocknet man nach dem Abtropfen durch Aufstreichen auf die Trockenplatten F_{1-4}.

Zur Nitrirung in wässeriger Lösung werden 10 k Fluoresceïn in 2 hl Wasser und 13 k Lauge von 36° B. im Doppelkessel gelöst. In einem nebenstehenden Doppelkessel löst man 12 k Brom auf durch Einlaufenlassen in eine Mischung von 20 k Lauge von 36° B. und 50 k Wasser. Diese Salzlauge wird zur Zersetzung von unterbromigsaurem Natron gekocht. Nach vollständigem Erkalten lässt man die Fluoresceïnlösung und die Bromlösung in einen emaillirten, in einem Wasserbade sitzenden Kessel ab und versetzt unter Umrühren mit 60 k Schwefelsäure von 40° B. Es scheidet sich gelbes Bromeosin aus. Man lässt nun unter Umrühren aus einer Hahnflasche 30 k Salpetersäure von 40° B. langsam einlaufen. Die Eingabe der Säuren geschieht unter Kühlen; sobald aber alles beisammen, erhitzt man das Wasserbad zum Kochen. Das Erhitzen der Masse dauert 5 bis 6 Stunden, indem man zeitweilig umrührt. Das rothgelbe Eosin geht dann in das fleischfarbige Nitrobromeosin über. Das in einer Holzbütte aufgewässerte und durch mehrmaliges Decantiren von Säure befreite Product wird schliesslich filtrirt und in dünner Schicht auf dem Wasserbade getrocknet. Die Ausbeute beträgt 19,5 k.

Um das Nitroeosin löslich zu machen, behandelt man dasselbe mit trockenem Ammoniakgas. Hat man ein weniger reines Bromfluoresceïn nitrirt, so behandelt man den Farbstoff in dem Gusskessel *G* mit einer zur vollständigen Lösung ungenügenden Menge wässerigem Natron, drückt mit Luft nach der Holzbütte *H*, lässt darin längere Zeit abruhen, so dass sich der nicht neutralisirte, ungelöst gebliebene Antheil des Farbstoffes absetzen kann, filtrirt die klare Lösung durch das Kastenfilter *J* nach dem Doppelkessel *K* und dampft darin die reine Farblösung unter mässiger Dampfzufuhr zur Trockne ein. Um das Kaliumsalz des Farbstoffes zu erhalten, versetzt man die in *K* befindliche, genügend concentrirte, heisse Natriumsalzlösung mit einer concentrirten Potaschelösung. Es scheidet sich dann der Farbstoff in Krystallen aus; diese werden abfiltrirt, ausgeschleudert und getrocknet.

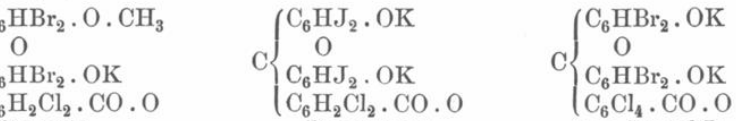
Tetrajodfluoresceïn. Erythrosin B: Die Jodirung des Fluoresceïns geschieht in ähnlicher Weise wie die Bromirung, nur mit dem Unterschiede, dass man zur Einleitung der Reaction keine Mineralsäure, sondern eine organische Säure, die Essigsäure, verwendet, welche günstiger Jod abscheidend wirkt und, da sie dasselbe auflösen kann, auch in feinerer Vertheilung zur Reaction bringt. — In einem emaillirten Doppelkesselchen von 1 hl Inhalt löst man auf: 6 k Fluoresceïn in einer heissen Mischung von 8 k Natronlauge von 36° B. und 60 *l* Wasser. In einem zweiten gleich grossen, ebenfalls emaillirten Doppelkessel löst man: 24 k unsublimirtes Jod in 27 bis 28 k Natronlauge von 36° B. und 60 *l* Wasser. Die erst braun, dann farblos werdende Flüssigkeit wird aufgekocht und dann in eine tiefstehende Holzbütte von etwa 6 hl Inhalt abgelassen, ebenso die Fluoresceïnlösung. Nach tüchtigem Durchrühren der Mischung lässt man aus einem Steingutgefässe 25 k Eisessig in fingerdickem Strahle unter starkem Umrühren zur alkalischen Mischung einlaufen. Fluoresceïn und Jod scheiden sich im Zustande feinster Vertheilung ab und es findet Substitution statt. Ist aller Eisessig eingelaufen, so kocht man auf und neutralisirt die braune Flüssigkeit mit 17 k Lauge und fügt nun zur Lösung ein Gemisch von 25 *l* Wasser und 25 k Salzsäure innerhalb 3 Minuten zu. Man füllt dann das Fass mit Wasser auf, kocht und lässt absitzen. Die heisse Jodlösung trennt man nach etwa 1 Stunde vom rothen Tetrajodfluoresceïn-Niederschlage durch Decantiren in eine untergestellte Bütte. Den Rückstand bringt man auf ein Asbestfilter, lässt dort abtropfen, gibt denselben ins Fass zurück und kocht darin nochmals mit etwa 300 *l* Wasser und 10 k Salzsäure. Dieses Abgiessen und Umkochen wiederholt man noch einmal, jedoch ohne Salzsäure. Man setzt nun die freie Jodeosinsäure auf ein Filter, lässt vollkommen abtropfen, streicht den ziegelrothen Teig auf die im Wasserbade sitzenden emaillirten Trockenschalen in dünner Schicht auf und trocknet. Nach dem Trocknen siebt man das rothe Pulver.

Man erzielt eine Ausbeute von 15 k. — Zur Herstellung des Ammonsalzes wird das gesiebte Jodeosin auf Hürden vertheilt und im Ammoniakkasten der Einwirkung des trockenen Ammoniaks ausgesetzt. Wenn eine herausgenommene Probe vollständige Löslichkeit zeigt, unterbricht man die Zuführung von Ammoniak. Man erhält als Ausbeute 15,3 k Erythrosin B.

Bijodfluoresceïn. Erythrosin G: Das weniger jodirte, hauptsächlich aus Bijodfluoresceïn bestehende Product erhält man, wenn man statt 24 k Jod nur 16 k in Reaction bringt, sonst aber wie oben beschrieben verfährt.

Durch Methylirung des Eosins erhält man das Kalisalz des Tetrabromfluoresceïnmethyläthers, welcher als Erythrin, spritlösliches Eosin in den Handel kommt.

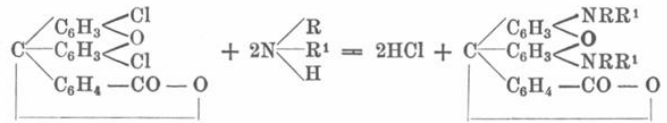
Phloxin P ist das Kalisalz des Tetrabromdichlorfluoresceïns, welches durch Einwirkung von Brom auf Dichlorfluoresceïn erhalten wird. Durch Methylirung des Phloxins erhält man Cyanosin, Cyanosin B durch Aethylirung des Tetrabromtetrachlorfluoresceïns, während das Phloxin T durch Bromirung von Tetrachlorfluoresceïn in alkoholischer Lösung entsteht. — Rose bengale entsteht durch Einwirkung von Jod auf Dichlorfluoresceïn, Rose Bengal B durch Jodirung von Tetrachlorfluoresceïn; z. B.:



Cyanosin Rose bengale Rose Bengal B.

Resorcinblau, Lackmoid, entsteht durch Erhitzen von Resorcin mit Natriumnitrit. — Durch Einwirkung von Salpetrigsäure auf Resorcin erhält man das Dinitroresorcin oder Solidgrün, $C_6H_4(NO_2)_2$ oder $C_6H_2(O.NOH)_2$, welches mit Eisen gebeizte Zeuge grün färbt. — Mit Tetramethyldiamidobenzophenonchlorid gibt Resorcin das (nicht im Handel vorkommende) Resorcinviolett.

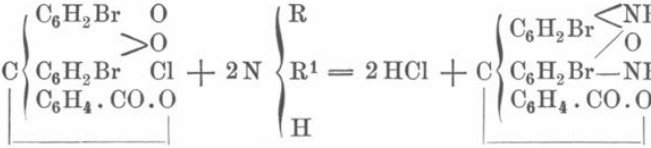
Rhodamin. Das bei Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Fluoresceïn entstehende Fluoresceïnchlorid (vgl. Ann. 183, 18) setzt sich nach Angabe der Farbwerke in Höchst beim Erhitzen mit secundären Aminen um im Sinne der Gleichung:



Aus Fluoresceïnchlorid und Diäthylamin erhält man in dieser Weise das „Rhodamin". Zur Darstellung desselben erhitzt man in einem Druckkessel (Autoclaven) 5 Th. Fluoresceïnchlorid, 4 Th. Diäthylaminchlorhydrat, 5 Th. Natriumacetat (krystallisirt), 8 Th. Alkohol 12 Stunden lang auf 200 bis 220°. Neben Rhodamin bildet sich dabei noch eine andere Verbindung, welche in wässerigen Säuren unlöslich ist, jedoch beim Kochen mit salzsäurehaltigem Alkohol in Rhodamin übergeht. Man löst daher das Reactionsproduct, in dem bei genügendem Erhitzen kein unverändertes Fluoresceïnchlorid mehr vorhanden ist, in Alkohol, dem man etwa 10 Proc. concentrirte Salzsäure zusetzt, kocht etwa 5 Stunden am Rückflusskühler, destillirt darauf den Alkohol ab und kocht den Rückstand mit Wasser, dem man etwas Salzsäure zufügt, aus. Durch Zusatz von Kochsalz zu der Farbstofflösung wird das Rhodamin ausgefällt. Die Rhodamine gehören zu den schönsten rothen Farbstoffen (vgl. J. 1889, 692).

Nach Angabe derselben Farbwerke (J. 1895) werden 15 k des spritlöslichen Condensationsproductes aus Fluoresceïnchlorid und o-Toluidin mit 8 k Bromäthyl und 9,5 k Natronlauge von 35° B. in 40 *l* Sprit (95proc.) in einem mit Rührwerk versehenen Autoclaven 10 Stunden auf 100 bis 120° erhitzt. Nach Abdestilliren

des Sprits wird der Bombeninhalt zerkleinert, mit schwacher Salzsäure ausgekocht, ausgewaschen und getrocknet. Zur Ueberführung in eine alkalilösliche Sulfosäure werden beispielsweise 10 k des äthylirten Productes mit 80 k Schwefelsäure von 66° B. oder schwach rauchender Säure bei 40 bis 50° so lange gerührt, bis eine Probe sich in Sodalösung glatt löst. Das Sulfurirungsgemisch wird alsdann in Wasser gegossen, die Sulfosäure abgegossen, ausgewaschen und mit Soda gelöst. Aus der Lösung wird das Natronsalz durch Kochsalz gefällt, abgepresst und getrocknet. Der Farbstoff bildet ein in Wasser mit kornblumenblauer Farbe leicht lösliches dunkelblaues, bei starkem Reiben kupferglänzendes Pulver. In Sprit ist er schwer löslich. Säuren scheiden aus der wässerigen Lösung die Sulfosäure in blauen Flocken ab. Er färbt Wolle blau. — Oder 10 Th. Sulfofluoresceïnchlorid werden mit 6 Th. salzsaurem Diäthylamin, 1,3 Th. Kalk und 4 Th. Chlorzink auf 180 bis 190° erhitzt. Die Masse färbt sich dunkelkirschroth und nimmt Metallglanz an. Nach beendeter Umsetzung laugt man die Schmelze mit verdünnter Salzsäure aus, löst die zurückbleibende Rhodaminsulfosäure in Soda und fällt aus der Lösung den Farbstoff mit Salz aus. Er bildet ein dunkelrothes Pulver, das sich leicht in Wasser auflöst. Säuren fällen die freie Sulfosäure aus. In heissem Wasser, namentlich bei Zusatz von viel Salzsäure, ist dieselbe schwer löslich. Dies Sulforhodamin färbt blaustichiger wie das gewöhnliche Teträthylphtalsäurerhodamin und mit starker Fluorescenz. — 10 Th. Sulfofluoresceïnchlorid werden mit 10 Th. salzsaurem Anilin auf 190 bis 200° erhitzt. Die Schmelze färbt sich rasch tiefviolett und zeigt starken Bronzeglas. Sie wird mit Salzsäure ausgelaugt, die abfiltrirte Sulfosäure des Phenylrhodamins in Soda gelöst und das Natronsalz durch Kochsalz gefällt. Der Farbstoff färbt blauviolett (J. 1896). — Auch die Halogensubstitutionsproducte des Fluoresceïnchlorids, z. B. Dibrom-, Dichlor-, Tetrachlor-, Tetrabromfluoresceïnchlorid, geben derartige Farbstoffe im Sinne folgender Gleichung:



Rhodaminol entsteht nach Casella (J. 1891) beim Erhitzen von Fluoresceïn mit Dimethylanilin. 33 k Fluoresceïn werden in 150 *l* Alkohol und 30 *l* einer 40proc. wässerigen Lösung von Dimethylanilin etwa 12 Stunden auf 175 bis 180° im Druckkessel erhitzt. Die Reactionsmasse wird mit 1 hl Wasser verdünnt, und 8 k Natronhydrat hinzugegeben. Nach dem Abdestilliren des unangegriffenen Dimethylamins wird die Lösung bei 70 bis 80° mit 50 k 50proc. Essigsäure versetzt. Es fällt ein rother Niederschlag von freiem Rhodaminol. Dasselbe wird durch wiederholtes Lösen in Potasche und Ausfällen mit Kochsalz in Form seines leicht löslichen Salzes rein erhalten. Das essigsaure Filtrat wird heiss mit Salzsäure und Kochsalz versetzt, wobei sich Krystalle von salzsaurem Tetramethyl-Rhodamin abscheiden.

Rosamine. Benzotrichlorid (1 Mol.) wirkt auf Dimethyl-m-Amidophenol (2 Mol.) bei 50 bis 60° ein; die Reaction ist aber von so starker Wärmeentwickelung begleitet, dass es, um Harzbildung zu vermeiden, vortheilhaft scheint, Sand oder Benzol als Verdünnungsmittel hinzuzufügen. Man hält die Temperatur bei etwa 60° und vollendet die Reaction durch Erhitzen auf dem Wasserbad. Aus der dunkelrothen Masse werden durch Einleiten von Wasserdampf etwaige Rückstände an Benzotrichlorid und seinen Verunreinigungen abgetrieben, worauf man durch Auskochen mit salzsäurehaltigem Wasser den Farbstoff in Lösung bringt. Durch Kochsalz wird er ausgesalzen und

scheidet sich in Form dunkelrother Flocken ab. Zur Reinigung des Farbstoffes ist Lösen in Wasser und theilweises Fällen mit Soda vortheilhaft, weil hierbei zunächst harzige Producte niedergeschlagen werden. Aus dem Filtrat fällt man die Farbstoffbase mit Soda oder Ammoniak und erhält sie als dunkelrothen flockigen Niederschlag. Die Bildung entspricht der Gleichung:

$$C\begin{cases}C_6H_5\\Cl_3\end{cases} + 2\,C_6H_4\begin{cases}N(CH_3)_2\\OH\end{cases} = C\begin{cases}C_6H_5\\C_6H_3N(CH_3)_2\\\quad\rangle O\\C_6H_3N(CH_3)_2\,.\,Cl\end{cases} + 2\,HCl + H_2O.$$

Die Salze des Tetramethylrosamins lösen sich in Wasser und Alkohol sehr leicht mit prachtvoller blaurother Farbe und sehr lebhafter gelbrother Fluorescenz. Das Absorptionsspectrum ist dem des Rhodamins zum Verwechseln ähnlich. Seide und Wolle werden von Tetramethylrosamin im schwach angesäuerten Bad rosa bis dunkelblauroth gefärbt. Jute färbt sich ebenfalls direct aus neutralem Bad. Die Färbungen auf Seide und Jute zeigen gelbrothe Fluorescenz, welche durch Aviviren mit Schwefelsäure noch feuriger wird. Tannirte Baumwolle färbt sich bläulicher als obige Fasern. Die Farbbäder werden vollständig ausgezogen. — Die Salze des Tetraäthylrosamins färben bedeutend blaustichiger als die des Tetramethylrosamins. m-Oxydiphenylamin erzeugt mit Benzotrichlorid einen schön violetten Farbstoff. (J. 1889.)

Auramine. Die einfachsten Glieder dieser Reihe sind rein gelbe Farbstoffe, welche aus den tetraalkylirten Diamidobenzophenonen bez. deren Halogenabkömmlingen durch Einwirkung von Ammoniak auf den Methanrest entstehen. Aus diesen Farbstoffen lassen sich Phenyl-, Tolyl-, Naphtyl-Auramine u. a. von rötherem oder braunerem Ton durch Erhitzen mit Anilin, dessen Homologen und im Benzolkern substituirten Derivaten, Naphtylamin u. s. w. unter Ammoniakaustritt darstellen. Dieselben substituirten Auramine erhält man ferner ganz allgemein durch unmittelbare Einwirkung der betreffenden Amine auf die genannten Ketonbasen bez. deren Halogenabkömmlingen. Bei Anwendung von Tetramethyldiamidobenzophenon und Tetraäthyldiamidobenzophenon wurden praktisch verwerthbare Erfolge bis jetzt erhalten mit Ammoniak, Anilin, Para- und Orthotoluidin, Methaxylidin und -Phenylendiamin, Cumidin, α- und β-Naphtylamin. — Freies Ammoniak wirkt nicht auf die Ketonbasen, leicht aber auf deren Halogenabkömmlinge ein. Wird z. B. das durch Behandlung von Tetramethyldiamidobenzophenon [1]) mit Phosphorchlorür in Gegenwart eines indifferenten Lösungsmittels erzeugte Product unter guter Abkühlung mit concentrirtem Ammoniak vermischt, so tritt sofort Gelbfärbung ein und nach einiger Zeit scheidet sich das Auramin in krystallinischer Form ab. Vortheilhafter ist die unmittelbare Einwirkung der Ketonbasen, welche sich durch Erhitzen mit Salmiak, essigsaurem, weinsaurem, benzoësaurem Ammonium oder Rhodanammonium, namentlich unter Mithilfe von Chlorzink oder ähnlichen Wasser entziehenden Mitteln leicht in Auramine überführen lassen. — In einen mit Oel- oder Luftbad versehenen, auf ungefähr 200° vorgeheizten emaillirten Kessel wird z. B. eine innige Mischung von 25 k Tetramethyldiamidobenzophenon, 25 k Salmiak und 25 k Chlorzink eingetragen. Allmählich

1) Tetramethyldiamidobenzophenon, $\begin{matrix}(CH_3)_2NC_6H_4\\(CH_3)_2NC_6H_4\end{matrix}\rangle CO$, bildet sich durch Einwirkung von Chlorkohlenoxyd, $COCl_2$, oder von gechlortem Chlorameisensäureäther auf Dimethylanilin.

schmilzt die Mischung zusammen und färbt sich tief gelb. Bei einer Temperatur im Innern der Schmelze von etwa 150 bis 160° beendigt sich die Farbstoffbildung in 3 bis 5 Stunden.

$$C_{17}H_{20}N_2O + NH_3 = C_{17}H_{21}N_3 + H_2O.$$

Die nach dem Erkalten feste Masse wird dann zerkleinert und zunächst mit kaltem, schwach Salzsäure haltigem Wasser bis zur Entfernung der Hauptmenge des überschüssigen Salmiaks und Chlorzinkes behandelt. Man erschöpft den Rückstand sodann mit heissem Wasser und fällt die von etwa unangegriffener Ketonbase filtrirten Auszüge mit Chlornatrium. Der krystallinische Niederschlag kann durch Umkrystallisiren aus Wasser leicht völlig gereinigt werden. Der Farbstoff ist das Chlorhydrat des Imidotetramethyldiamidodiphenylmethans, $C\begin{cases} C_6H_4 . N(CH_3)_2 \\ NH \\ C_6H_4 . N(CH_3)_2HCl \end{cases} + H_2O.$

Verhältnissmässig leicht löslich in Wasser sind: das Chlorhydrat, Sulfat und Acetat; schwerer löslich die Chlorzinkdoppelverbindung und schwer oder kaum löslich in der Kälte das jodwasserstoffsaure und rhodanwasserstoffsaure Salz. Die Lösungen in Wasser und Alkohol besitzen keine Fluorescenz.

Nach Angabe der Bad. Anilinfabr. (J. 1893) unterwirft man symmetrisches Diäthyldiamidodi-o-tolylmethan oder Dimethyldiamidodiphenylmethan der Einwirkung von Schwefel bei Gegenwart von Ammoniak. Das symmetrische Dimethyldiamidodiphenylmethan wird aus reinem Monomethylanilin dargestellt, indem eine Mischung von 10,7 Th. Monomethylanilin, 14,5 Th. salzsaurem Monomethylanilin und 7 Th. einer 40proc. Formaldehydlösung während 10 Stunden auf 100 bis 120° erhitzt wird. Nach Verlauf dieser Zeit macht man alkalisch und treibt das unangegriffene Methylanilin mit Wasserdampf ab. Die Masse erstarrt nach längerer Zeit krystallinisch. Durch Abpressen der Masse und Umlösen des Rückstandes in Ligroin wird die Base in weissen, bei 56 bis 57° schmelzenden Tafeln erhalten. Zur Darstellung des Auramins werden 12 k Dimethyldiamidodiphenylmethan mit 3,2 k Schwefel, 120 k Kochsalz und 7 k Salmiak in einem trockenen Ammoniakstrom erhitzt. Der hierbei erhaltene Farbstoff bildet ein gelbes, in Wasser und Alkohol leicht lösliches Pulver und färbt mit Tannin und Brechweinstein gebeizte Baumwolle grünstichig gelb. Im Uebrigen zeigt er die charakteristischen Reactionen des Auramins.

Indigo, $\underset{\diagdown NH \diagup}{C_6H_4—CO—C} = \underset{\diagdown NH \diagup}{C—CO—C_6H_4}.$ Von den vielen Versuchen, Indigblau künstlich herzustellen [1]), mögen folgende besprochen werden. Man behandelt Orthonitrobittermandelöl mit Essigsäureanhydrid:

$$C_6H_4 . NO_2 . COH + CH_3COOH = C_6H_4 . NO_2 . CH . CHCOOH + H_2O.$$

Das durch Behandeln der so gewonnenen Orthonitrozimmtsäure erhaltene Dibromid gibt mit alkoholischer Kalilauge:

$$C_6H_4 . NO_2(CHBr)_2COOH + 3\,KOH = C_6H_4 . NO_2 . C_2 . COOK + 2\,KBr + H_2O$$

orthophenylpropiolsaures Kalium, aus welchem Salzsäure die Orthophenylpropiolsäure ausfällt. Oder es wird Benzolchlorid mit essigsaurem Natrium erhitzt:

$$C_6H_5 . CHCl_2 + 2\,CH_3 . COONa = C_6H_5 . CH . CH . COOH + 2\,NaCl . CH_3 . COOH.$$

Die so erhaltene Zimmtsäure wird nitrirt und wie oben in Orthonitrophenylpropiolsäure, kurz Propiolsäure genannt, übergeführt, welche durch Reductionsmittel in Indigblau übergeht:

$$2\,C_9H_5 . NO_2 . O_2 + 2\,H_2 = C_{16}H_{10}N_2O_2 + 2\,CO_2 + 2\,H_2O.$$

---

1) J. 1880, 770; 1881, 434; 1882, 565; 1883, 560; 1884, 566; 1885, 528; 1886, 497; 1887, 715; 1889, 666; 1890, 662; 1891, 627.

Die Propiolsäure diente eine Zeit lang zur Entwickelung von Indigo auf der Faser.

Kalle & Cp. (J. 1894) bringen die Bisulfitverbindung des o-Nitro-β-phenylmilchsäureketons

$$C_6H_4\begin{cases}NO_2\\CH(OH).CH_2C\end{cases}\begin{cases}CH_3\\(OH)\\SO_2Na\end{cases} + 3\,H_2O$$

als Indigosalz in den Handel, welches aufgedruckt auf der Faser durch Behandeln mit Natronlauge in Indigo übergeführt wird.

Nach Brunk beträgt die Production an den hauptsächlich von der Industrie der Theerfarbstoffe und ihrer Zwischenproducte consumirten Kohlenwasserstoffen, Benzol und Toluol, 1900 25 bis 30 000 t im Jahr. Das durchschnittliche Mengenverhältniss dieser Kohlenwasserstoffe ist derart, dass auf 4 Th. Benzol etwa 1 Th. Toluol kommt. Es sind also im Jahr 5 bis 6000 t Toluol zur Verfügung, welche nur annähernd hinreichen, den gegenwärtigen Bedarf zu decken. Die Bewerthung des Toluols auf dem Markte ist im Gegensatz zu früheren Jahren eine beträchtlich höhere, als die des Benzols, und sie muss mit steigendem Bedarf an Toluol ebenfalls steigen, so lange das durch den Benzolbedarf bestimmte Quantum Toluol nicht grösser wird. Da das heute auf den Markt kommende Toluol nicht für die Indigofabrikation disponibel ist, so wäre letztere auf die Beschaffung von neuem Toluol angewiesen, wobei für die gleichzeitig zu gewinnende vierfache Menge Benzol Consum geschaffen werden müsste. Nach einer bekannt gewordenen Angabe über die Indigoausbeute aus Toluol nach den neuesten technischen Fortschritten bedürfte 1 k Indigo etwa 4 k Toluol zu seiner Darstellung. Es würde daher das gesammte, jetzt producirte Toluol höchstens zur Herstellung von einem Viertel des Weltconsums an Indigo, der auf etwa 5 Millionen k 100proc. geschätzt werden kann, ausreichen, oder es müsste noch das Vierfache der jetzigen Production mehr an Theerkohlenwasserstoffen erzeugt werden, um die Ersetzung des Pflanzenindigo zu ermöglichen.

Mit der Phtalsäure als Ausgangsmaterial für die Anthranilsäure war als Rohstoff der Indigosynthese nunmehr das Naphtalin und damit erst die sichere Grundlage für die grosse Indigofabrikation gewonnen. Der jährlich auf Kohlenwasserstoffe verarbeitete Steinkohlentheer, welchen Brunk mit $^2/_3$ der Gesammt-Theerproduction annimmt, enthält nach seiner, auf zuverlässiger Information beruhenden Schätzung 40 bis 50 000 t Naphtalin, wovon aber nur etwa 15 000 t, dem bisherigen Bedarf entsprechend, isolirt werden. Für die Zwecke der Indigo-Fabrikation bleiben demnach mindestens 25 000 t Naphtalin übrig, die bisher mangels geeigneter Verwendung zu Russ verbrannt wurden oder in den Schwerölen gelöst blieben, aber in gleicher Weise und mit denselben Kosten, wie die genannten 15 000 t, isolirt werden können. (Chem. Ind. 1901.)

Nach dem Verfahren von Heumann (bez. Bad. Anilin- u. Sodafabr. [J. 1891]) lässt sich durch Einwirkung von Monohalogenessigsäure auf o-Amidobenzoësäure (Anthranilsäure, S. 48) eine Phenylglycin-o-carbonsäure von der Zusammensetzung

$$C_6H_4\begin{cases}NH\text{—}CH_2\text{—}COOH\\COOH\end{cases}$$

darstellen, welche beim Erhitzen ihrer Salze mit Alkalien oder alkalischen Erden in eine Verbindung übergeht, die bei der Oxydation Indigo liefert. Die Bildung der Phenylglycin-o-carbonsäure

$C_6H_4(NH_2)(COOH) + CH_2Cl(COOH) = C_6H_4(COOH)(NH\text{—}CH_2\text{—}COOH) + HCl$

erfolgt beim Erhitzen von Monohalogenessigsäure und Anthranilsäure mit oder ohne Gegenwart von Wasser während 1 bis 2 Stunden auf 100° oder darüber. Bei niedrigerer Temperatur erfordert die Reaction längere Zeit. Zweckmässig werden 6,8 Th. Anthranilsäure und 4,7 Th. Monochloressigsäure mit 50 Th. Wasser 2 Stunden am Rückflusskühler gekocht. Die entstandene Säure scheidet sich bei mehrstündigem Stehen der erkalteten Lösung körnigkrystallinisch aus. Sie wird von der Mutterlauge getrennt, abgeschleudert und getrocknet. Durch Eindampfen der Mutterlauge gewinnt man die in Lösung gebliebene Säure. Die Phenylglycin-o-carbonsäure stellt, aus Wasser umkrystallisirt, ein gelbliches, krystallinisches, bei ungefähr 198° unter Zer-

setzung schmelzendes Pulver dar. Ihre alkoholische Lösung fluorescirt stark blau. In kaltem Wasser ist sie nur schwer löslich. — Erhitzt man die neue Säure oder ein Salz derselben mit überschüssigem Kalkhydrat oder Barythydrat oder Aetzalkali auf Temperaturen über 200°, so bildet sich eine Leukoverbindung [1]), deren alkalische Lösung an der Luft Indigo abscheidet; in saurer Lösung liefert sie durch Zusatz von Eisenchlorid oder einem anderen der gebräuchlichen Oxydationsmittel ebenfalls Indigo. 1 Th. Phenylglycin-o-carbonsäure wird mit 3 Th. Aetzkali und 1 Th. Wasser in einem Kessel unter Rühren geschmolzen. Bei etwa 200° beginnt die Masse sich gelb zu färben. Man erhitzt nun weiter, bis die Intensität der Färbung nicht mehr zunimmt und die Masse leichtflüssig geworden ist. Hierauf trägt man die Schmelze in etwa 200 Th. Wasser ein und leitet in die entstandene Lösung so lange einen Luftstrom, als sich noch Indigo abscheidet. Letzterer wird dann auf ein Filter gebracht, ausgewaschen und getrocknet. Das Verfahren wird in grossem Maassstabe von der Bad. Fabrik ausgeführt.

Vorgeschlagen wurden auch Farbstoffe der Indigoreihe mit Phenylglycocoll und Xylilglycocoll, ferner carboxylirte Indigofarbstoffe aus Phenylglycin-o-dicarbonsäure (J. 1893, 1894 u. 1896).

Dieselbe Bad. Fabrik verschmilzt Carbonylphenylglycinester mit Alkalien oder Gemengen von Alkalien und alkalischen Erden, löst die Schmelze in Wasser und lässt auf diese Lösung Luftsauerstoff oder andere geeignete Oxydationsmittel einwirken. 1 Th. Carbonylphenylglycinäthylester

$$CO\left(N<\begin{matrix}C_6H_5\\CH_2COOC_2H_5\end{matrix}\right)_2$$

wird in 2 Th. geschmolzenes Aetzkali eingetragen und unter gutem Rühren bei einer Temperatur von 290° so lange verschmolzen, bis die Intensität der Färbung nicht mehr zunimmt. Die erkaltete Schmelze wird in Wasser gelöst und durch Einleiten von Luft der Indigo abgeschieden (J. 1901).

Es wurde ferner (J. 1899 u. 1900) gefunden, dass mehrwerthige Alkohole der Fettreihe, denselben nahestehende Polyhydroxylverbindungen, sowie ihre Ester im Stande sind, durch einfaches Zusammenschmelzen mit Anthranilsäure, deren Salzen oder Estern bei Gegenwart von Aetzalkalien Leukoverbindungen des Indigos zu bilden. Es wird z. B. 1 k Anthranilsäure mit 2,5 k gepulvertem festem Aetzkali gemischt und auf etwa 150° in einem Rührkessel erhitzt. Zu dieser heissen Mischung lässt man nun 2 k Glycerin langsam zufliessen und erhitzt noch etwa eine Stunde auf etwa 220°. Während dieses Erhitzens findet eine lebhafte Entwickelung von Wasserstoff statt. Die erkaltete Masse wird in etwa 15 *l* Wasser gelöst und durch genaues Neutralisiren die entstandene Amidosäure ausgefällt. Diese erweist sich nach dem Umkrystallisiren und Reinigen durch Schmelzpunkt und Eigenschaften als identisch mit der nach dem üblichen Verfahren erhaltenen Phenylglycin-o-carbonsäure. — Oder man erhitzt ein inniges Gemisch von 1 k Anthranilsäure, 1,3 k Mannit und 1,7 k festem gepulvertem Aetzkali etwa 2 Stunden auf etwa 200°, bis die Wasserstoffentwickelung nachgelassen hat. Die erkaltete Schmelze wird in 10 *l* Wasser gelöst und die entstandene Phenylglycin-o-carbonsäure durch genaues Neutralisiren mit Mineralsäure ausgefällt.

Engler erhielt Indigo mit Nitroacetophenon (J. 1895).

Zur Herstellung von künstlichem Indigocarmin wird nach Angabe der Farbenfabr. Bayer (J. 1892) 1 Th. Phenylglycocoll mit der 20fachen Menge Sand fein verrieben und bei gewöhnlicher Temperatur in die 20fache Menge rauchende Schwefelsäure von 80 Proc. Anhydridgehalt eingetragen, so dass die Temperatur des

---

1) Zur Entwickelung von Indigo auf der Faser wird diese Leukoverbindung direct verwendet (J. 1896, 573, „Indophor").

Reactionsgemisches während des Processes 30° nicht wesentlich überschreitet. Wenn alles eingetragen ist, wird die gelbe Masse zur Entfernung des Anhydrids mit Schwefelsäure von 66° B. verdünnt und die blaue Lösung auf Eis gegossen, der Sand abfiltrirt und aus der nunmehr grünblau gefärbten Lösung das Indigocarmin durch Zusatz von Kochsalz ausgefällt. Der Farbstoff scheidet sich sofort in reinem Zustande aus (hat sich nach Brunk nicht bewährt). Ferner eignet sich Monoacetindoxyl für Erzeugung von Indigo auf der Faser. Es wird ferner 1 Th. des trockenen und fein gepulverten Dinatriumsalzes der Phenylglycin-o-carbonsäure in 5 Th. siedenden Essigsäureanhydrids unter Rühren schnell eingetragen. Sobald die sofort beginnende Kohlensäureentwickelung aufgehört hat, wird das überschüssige Anhydrid, am besten im Vacuum, abdestillirt. Der ölige Rückstand erstarrt beim Erkalten schnell zu einer schwach gelb gefärbten krystallinischen Masse, die aus einem Gemenge von Natriumacetat und Diacetylindoxyl besteht und sich direct auf Indigo weiter verarbeiten lässt (J. 1900).

Die Höchster Farbwerke (J. 1899) erhalten Indigo mit Indoxylcarbonsäurester oder Dioxypyridin, ferner aus Indoxylmethylketon (J. 1900), oder Phenylglycin-o-carbonsäure bez. Chlorbenzoësäure (J. 1901). — Die Actiengesellsch. f. Anilinfabr. erhält Indigo mittels methylirter Anthranilsäure (J. 1895); Geigy (J. 1900) mittels Isonitrosoäthenyldiphenylamidin, Isatin u. dgl., ferner Isatinanilid (J. 1901); Heyden (J. 1901) mittels der sauren Ester der Phenylglycin-o-carbonsäure.

Am erfolgreichsten ist bis jetzt die Bad. Anilinfabr. gewesen; ihr Verdienst ist es, dass der natürliche Indigo zurückgedrängt wurde (S. 62).

Indamin, $\begin{matrix} H_2N- & C_6H_4 \\ HN= & C_6H_4 \end{matrix}\!\!\rangle N$, erhält man durch Oxydation von p-Diamidodiphenylamin oder eines Gemenges gleicher Molecüle p-Phenylendiamin und Anilin. — Durch Oxydation von 1 Mol. Paraphenylendiamin mit 2 Mol. Anilin entsteht Phenosafranin, $C_{18}H_{14}N_4$. Durch gemeinsame Oxydation gleicher Molecüle Dimethylparaphenylendiamin und Dimethylanilin entsteht Tetramethylindamin oder Bindschedler'sches Grün.

Indophenol, $N\begin{cases} C_6H_4 \cdot N \cdot (CH_3)_2 \\ C_{10}H_6O \end{cases}$, bildet sich durch Einwirkung von Nitrosodimethylanilin, $C_6H_4 \cdot NO \cdot N(CH_3)_2$, auf α-Naphtol oder durch Oxydation von Amidodimethylanilin und α-Naphtol, besonders aber von Dimethylparaphenylendiamin mit α-Naphtol; letztere Farbstoffe sind indigblau.

Oxazime und Oxazone entstehen durch Einwirkung von Nitrosodimethylanilin, Nitrosophenolen oder den entsprechenden Chinonchlorimiden auf (namentlich mehrwerthige) Phenole, oder des hydroxylirten Nitrosodimethylanilins (Nitrosodimethylmetaamidophenols auf Amine. Bei der Einwirkung solcher Nitrosokörper auf Amine oder Phenole reicht der Sauerstoff der Nitrosogruppe nicht aus, um die für die Bildung des Farbstoffes erforderliche Wasserstoffabspaltung zu bewirken. Die Bildung des Naphtolblaus aus β-Naphtol und Nitrosodimethylanilin erfolgt z. B. nach Nietzki:

$$\underset{\text{Nitroso-dimethylanilin}}{C_8H_{10}N_2O} + \underset{\text{Naphtol}}{C_{10}H_8O} = \underset{\text{Naphtolblau.}}{C_{18}H_{14}N_2O} + H_2O + H_2$$

Die austretenden 2 Wasserstoffatome reduciren ein weiteres halbes Molecül Nitrosodimethylanilin zu Dimethylparaphenylendiamin, welches sich in den Mutterlaugen vorfindet.

Capriblau entsteht durch Einwirkung von Nitrosodimethylanilin auf Dimethylmetaamidokresol; färbt Seide und tannirte Baumwolle grünstichig blau.

Neublau, Naphtylenblau R, Baumwollblau R, Echtblau für Baumwolle, das Chlorid des Dimethylphenylammonium-β-naphtoxazins,

$$ClN(CH_3)_2C_6H_3\left\{\begin{matrix}N\\O\end{matrix}\right\}C_{10}H_6$$

bildet sich aus salzsaurem Nitrosodimethylanilin und β-Naphtol. Im Wasser leicht löslich mit blauvioletter Farbe. (Vgl. J. 1890, 689; 1891, 641.)

Muscarin, durch Einwirkung von Nitrosodimethylanilin auf Dioxynaphtalin erhalten, färbt tannirte Baumwolle lebhaft blau.

Nilblau, durch Einwirkung von Nitrosodimethylmetaamidophenol auf α-Naphtylamin erhalten, färbt Seide und tannirte Baumwolle grünstichig blau.

Indazin, $C_6H_5N = C_6H_3\begin{matrix}\diagup N \diagdown\\ \diagdown N \diagup\\ C_6H_5\end{matrix}C_6H_5N(CH_3)_2$, entsteht durch Einwirkung von Nitrosodimethylanilin auf Diphenylmetaphenylendiamin. Färbt blauviolett.

Gallocyanin bildet sich beim Einwirken von Nitrosodimethylanilin in alkoholischer Lösung auf Gallussäure. Der Farbstoff krystallisirt aus, in Lösung bleibt Dimethylparaphenylendiamin:

$$\underset{\text{Nitrosodimethylanilin}}{3\,C_8H_{10}N_2O} + \underset{\text{Gallussäure}}{2\,C_7H_6N_5} = \underset{\text{Gallocyanin}}{2\,C_{15}H_{12}N_2O_5} + \underset{\text{Dimethylparaphenylendiamin.}}{C_8H_{12}N_2} + 3\,H_2O$$

Mit Eisen, Thonerde, namentlich aber mit Chromoxyd bildet es schön violett gefärbte, sehr beständige Lacke. In der Kattundruckerei druckt man es meist mit Natriumbisulfit und Chromacetat auf und dämpft, wobei der unlösliche Chromlack auf der Faser niedergeschlagen wird. Auch zum Färben chromirter Wolle wird es viel benutzt. Das Gallocyanin kommt in Form einer Paste zur Verwendung.

Eurhodin, $H_2N - C_6H_3\begin{matrix}\diagup N \diagdown\\ | \\ \diagdown N \diagup\end{matrix}C_{10}H_6$, entsteht durch Einwirkung von Chinondichlordiimid auf β-Naphtylamin:

$$ClN = C_6H_4 = NCl + C_{10}H_7NH_2 = \begin{matrix}C_6H_3\begin{matrix}\diagup N \diagdown\\ | \\ \diagdown N \diagup\end{matrix}C_{10}H_6\\ |\\ NH_2\end{matrix} + 2\,HCl.$$

Dimethylderivat, $(CH_3)_2NC_6H_3\begin{matrix}\diagup N \diagdown\\ | \\ \diagdown N \diagup\end{matrix}C_{10}H_6$, entsteht durch Einwirkung von Nitrosodimethylanilin auf β-Naphtylamin.

Nach Schultz sind Eurhodine Amidoderivate des Phenacins; in den Handel kommen:

Neutralviolett, $C_{14}H_{15}N_4Cl$, entsteht durch Einwirkung von salzsaurem Nitrosodimethylanilin auf m-Phenylendiamin.

Neutralroth, Toluylenroth, $C_{15}H_{17}N_4Cl$, entsteht durch Einwirkung von salzsaurem Nitrosodimethylanilin auf m-Toluylendiamin.

Induline erhält man durch Erhitzen von Anilin, salzsaurem Anilin und Azoverbindungen. Man erhitzt Amidoazobenzol mit salzsaurem Anilin:

$$\underset{\text{Anilin}}{C_6H_5\,.\,NH_2} + \underset{\text{Amidoazobenzol}}{C_6H_5\,.\,N\,.\,NC_6H_4\,.\,NH_2} = NH_3 + \underset{\text{Indulin}}{C_{18}H_{15}N_3}$$

Das Indulin geht in einen werthvolleren Farbstoff über, wenn man es in Gegenwart von Anilin nochmals mit Anilinsalzen behandelt. Zu diesem Zweck erhitzt man in einem emaillirten gusseisernen Kessel 100 k salzsaures Indulin (Azodiphenylblau) mit 45 k salzsaurem Anilin und 200 k Anilin 24 Stunden lang auf 160 bis 170°. Die abgekühlte dickflüssige Schmelze wird mit 5 hl Alkohol vermischt. Es scheiden sich feine messingfarbene Krystalle des neuen Farbstoffes ab, welche durch Filtration gesammelt, durch Waschen mit Alkohol gereinigt und getrocknet werden. Um die Bildung des Indulins und seine Umwandlung in einer und derselben Operation zu bewerkstelligen, mischt man in einem emaillirten Kessel 100 k Diazoamidobenzol mit 130 k salzsaurem Anilin und 300 k reinem Anilin, bewirkt die moleculare Umlagerung der Diazoamidoverbindung durch 24stündiges Stehen oder in kürzerer Zeit durch Erwärmen von 40 bis 50° und erhitzt alsdann während 4 bis 5 Stunden auf 110°. Die Schmelze ist nun tiefviolett und enthält nur noch Spuren von Amidoazobenzol. Es ist vortheilhaft, nun noch 65 k salzsaures Anilin zuzusetzen und dann 24 Stunden lang auf 160 bis 170° zu erhitzen. Das so erhaltene Blau wird dann durch Erhitzen mit 3 Th. Schwefelsäure von 1,840 spec. Gew. auf 110° während 6 Stunden in Sulfosäure übergeführt und diese in bekannter Weise in das Natriumsalz verwandelt; letzteres bildet das Handelsproduct. Dieser neue Farbstoff, $C_{36}H_{27}N_5HCl$, Indulin 6 B genannt, welcher aus dem Indulin unter Ammoniakspaltung entstanden ist, ist ausgezeichnet durch seinen rein grünblauen, auch bei künstlichem Licht beständigen Ton. Die Induline zeichnen sich durch Echtheit aus.

Zur Herstellung eines spritlöslichen Indulins werden nach Dahl (J. 1893) 30 k salzsaures Amidoazobenzol mit 12 k Anilinöl in einem eisernen Kessel erwärmt, bis eine homogene Schmelze entstanden ist, was bei etwa 80 bis 90° stattfindet. Nun wird die Schmelze 4 bis 6 Stunden lang vorsichtig unter häufigem Rühren auf 95 bis 100° gehalten, bis alles Amidoazobenzol verschwunden ist. Durch Auskochen mit verdünnter Salzsäure und Extraction des rückständigen Kuchens mit Alkohol erhält man den Farbstoff rein. — Zur Darstellung eines wasserlöslichen Indulins werden 40 k freies Amidoazobenzol, 9,3 k Anilin, 13 k salzsaures Anilin in einem im Oelbade stehenden Kessel auf etwa 130° erhitzt, worauf bald eine lebhafte Reaction erfolgt. Nach beendigter Reaction wird die Schmelze in Wasser gegossen und mit 50 k Salzsäure gekocht. Das wasserlösliche Indulin geht in Lösung und wird von dem ungelöst gebliebenen, wesentlich aus dem nach Beispiel I. entstehenden spritlöslichen Indulin bestehend, durch Filtration getrennt. Durch Ausfällen mit Lauge erhält man die Base des wasserlöslichen Indulins.

Safranine entstehen durch Erhitzen von Indaminen mit primären Monaminen, unter theilweiser Reduction der Letzteren, durch gemeinsame Oxydation von p-Diamidodiphenylamin und seinen Analogen mit primären Basen, sowie von p-Diaminen mit 2 Mol. der Letzteren, ferner durch gemeinsame Oxydation von m-Amidodiphenylamin oder seinen Analogen mit Paradiaminen. — Man stellt durch Einwirkung von Natriumnitrit und Salzsäure ein Gemisch von Amidoazotoluol und Orthotoluidin oder Anilin her, reducirt darauf mit Zinkstaub oder Eisen und Salzsäure und erhält so ein Gemisch von 1 Mol. p-Toluylendiamin und 2 Mol. o-Toluidin oder 1 Mol. Toluidin und 1 Mol. Anilin. Dieses Gemisch wird in verdünnter, mit Kreide neutralisirter Lösung mit Kaliumbichromat versetzt und längere Zeit gekocht. Statt des Bichromats wird häufig auch Weldonschlamm bei Gegenwart von etwas Oxalsäure angewandt. Es entstehen in beiden Fällen zunächst Indamine, welche beim Kochen mit überschüssigem Monamin bei Gegenwart des Oxydationsmittels in Safranin übergeführt werden. Gleichzeitig bilden sich dabei violette Farbstoffe (Mauveïn?), welche einen schwächer

basischen Charakter besitzen und sich deshalb durch Zusatz von Soda oder Kreide fällen lassen, während das Safranin in Lösung bleibt und daraus durch Kochsalz abgeschieden wird.

Als Farbstoff kommt das durch Oxydation von 1 Mol. p-Toluylendiamin, 1 Mol. o-Toluidin und 1 Mol. Anilin dargestellte Safranin zur Verwendung. Für Baumwollfärberei benutzt man diese Farbstoffe meistens unter Zusatz von gelben Farbstoffen (Chrysoïdin, Auramin, Curcuma) zur Erzeugung scharlachrother Töne, welche dem mit Alizarin hervorgebrachten Türkischroth ähnlich sind, diesem jedoch an Echtheit bedeutend nachstehen. Auch in der Seidenfärberei findet das Safranin zur Erzeugung schöner Rosatöne Verwendung.

Neuerdings wird aus diazotirtem Safranin und β-Naphtol ein basischer blauer Azofarbstoff erzeugt, welcher unter dem Namen Indoïn in der Baumwollfärberei auf Tanninbeize Verwendung findet.

Phenosafranin wird durch Oxydation von 1 Mol. Paraphenylendiamin und 2 Mol. Anilin dargestellt; es entsteht ferner durch Oxydation gleicher Molecüle von Anilin und p-Diamidodiphenylamin. Das Dimethylphenosafranin findet in Form seines Chlorzinkdoppelsalzes unter dem Namen Fuchsia in Druckerei und Baumwollfärberei Verwendung. — Ein ähnlicher Farbstoff wird durch Einwirkung von Nitrosodimethylanilin auf käufliches Xylidin dargestellt und kommt unter dem Namen Giroffle in den Handel.

Safranol, $C_{18}H_{10}N_2(OH)_2$, entsteht durch Kochen von Phenosafranin mit alkoholischer Kalilauge.

Zu den Safraninen der Naphtalinreihe gehört das Naphtalinroth, Magdalaroth, Sudanroth, Naphtalinscharlach, Diamidonaphtylnaphtazoniumchlorid, $C_{30}H_{21}N_4Cl$; entsteht durch Erhitzen von α-Amidoazonaphtalin mit α-Naphtylamin. Nach Witt (J. 1887) werden 23,1 k salzsaures Naphtylendiamin, 28,6 k α-Naphtylamin, 59,4 k Amidoazonaphtalin zusammengeschmolzen und so lange auf etwa 130 bis 140° erhitzt, bis die anfangs blauviolette Farbe des Gemisches rein roth geworden ist und an Färbung nicht mehr zunimmt. — Es wird nur noch wenig verwendet.

Naphtylviolett, $H_2N-C_{10}H_5\overset{1}{\underset{N}{\overset{N}{\diagdown\!\diagup}}}C_{10}H_5\overset{4}{N}HC_6H_5$, entsteht neben Naphtylblau durch Erhitzen von Nitroso-β-Naphtylamin mit salzsaurem α-Naphtylamin und Anilin.

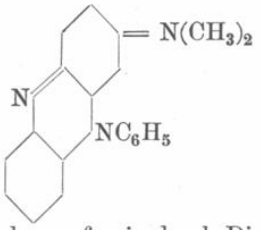
Cl
C_6H_5

Naphtylblau, $C_6H_5N-C_{10}H_5\overset{N}{\underset{N}{\overset{N}{\diagdown\!\diagup}}}C_{10}H_5NHC_6H_5$, bildet sich auch durch Einwirkung von Phenol auf Benzolazophenyl-α-Naphtylamin. Naphtylviolett und Naphtylblau lassen sich in Sulfosäuren überführen, welche werthvolle Farbstoffe sind.

Cl
C_6H_5

Aposafranine unterscheiden sich von den Safraninen durch den Mindergehalt einer Amidogruppe.

Zur Darstellung von Aposafraninsulfosäuren behandelt die Berl. Actiengesellsch. (J. 1899) Aposafranine mit Sulfiten oder Bisulfiten. 1 Th. des Aposafranins folgender Formel:



welches man aus dem Dimethylphenosafranin durch Diazotiren und Verkochen in alkoholischer Lösung erhalten kann, wird in 10 Th. Wasser gelöst und mit 1 Th. Natriumbisulfit versetzt. Die klare Lösung wird auf dem Wasserbade erwärmt. Unter Entfärbung scheidet sich die entstehende Aposafraninsulfosäure bez. die Leukoverbindung zum Theil direct aus. Vollständige Abscheidung derselben aus der schwach gelbbraunen Lösung erfolgt auf Zusatz von Salzsäure in der Wärme, wobei zugleich durch den Luftsauerstoff Oxydation zur Farbstoffsulfosäure erfolgt.

Rosindulin, $HN = C_{10}H_5 . N_2 . C_6H_5 . C_6H_4$, entsteht beim Erhitzen von Benzolazo-α-Naphtylamin mit Anilin und Alkohol auf 170°, sowie durch Umsetzung von Oxynaphtochinonimid mit o-Amidodiphenylamin; wird als Disulfosäure angewendet. — Aethylrosindulin entsteht durch Verschmelzen von Benzolazo-α-Aethylnaphtylamin in analoger Weise.

Phenylrosindulin, $C_6H_5N . C_{10}H_5 . N_2 . C_6H_5 . C_6H_4$, wird durch Erhitzen von Nitroso-Phenyl-α-Naphtylamin oder Nitrosoäthyl-α-Naphtylamin mit freiem und salzsaurem Anilin erhalten; es entsteht ferner beim Verschmelzen von Benzolazo-α-Naphtylamin mit Anilin bei Gegenwart von Salzsäure. — Eine Disulfosäure des Phenylrosindulins findet unter dem Namen Azocarmin als Farbstoff Verwendung. Das Azocarmin ist ähnlich der Rosindulinsulfosäure ein Säurefarbstoff, welcher sich durch grosses Egalisationsvermögen auszeichnet. Sein Ton ist dem des Säurefuchsins ähnlich, vor diesem aber zeichnet es sich vortheilhaft durch seine Beständigkeit gegen Alkalien, sowie durch grössere Lichtechtheit aus. — Beim Erhitzen mit Salzsäure geht das Phenylrosindulin unter Abspaltung von Anilin in Rosindon über.

Eine Sulfosäure des Rosindons, ein schön ponceaurother Säurefarbstoff, findet unter dem Namen Rosindulin G Verwendung.

Acridinfarbstoffe. Die unsymmetrisch alkylirten Metadiamine, z. B. Dimethyl-m-Phenylendiamin, $(CH_3)_2\overset{1}{N}C_6H_4\overset{3}{N}H_2$, condensiren sich mit Formaldehyd zu Tetramethyltetraamidodiphenylmethan, welches durch Ammoniakspaltung in Tetramethyldiamidohydroacridin übergeht. Dieses wird durch Oxydation in Diamidoacridin übergeführt. Aus m-Phenylendiamin kann auf ähnlichem Wege das Diamidoacridin erhalten werden, doch scheint die Reaction weniger glatt zu verlaufen, während m-Toluylendiamin bessere Resultate liefert. Die Derivate des Diamidoacridins kommen als Acridingelb und Acridinorange in den Handel. Dieselben erzeugen namentlich auf Seide schön fluorescirende, aber wenig echte Färbungen.

Benzoflavin, durch Einwirkung von Benzaldehyd auf Metaphenylendiamin, färbt tannirte Baumwolle gelb. Auch das Chrysanilin (S. 67) wird zu den Acridinen gezählt.

Flaveosin. Durch Verschmelzen des Acetyldiäthyl-m-Phenylendiamins, $(C_2H_5)_2NC_6H_4NHC_2H_3O$, mit Phtalsäureanhydrid entsteht das Phtaleïn desselben, welches beim Verseifen mit concentrirter Schwefelsäure unter Abspaltung von Essigsäure und Ammoniak in einen gelben Farbstoff von schöner Fluorescenz übergeht.

Chinolinfarbstoffe. Durch Erhitzen von Chinolin und Paramethylchinolin (Lepidin) bei Gegenwart von Alkali mit Alkyljodid bildet sich Cyanin, ein blauer, wenig echter Farbstoff. Ein isomeres Cyanin entsteht, wenn statt Lepidin Chinaldin verwendet wird, während reines Lepidin das Isoamylcyanin liefert.

Chinolinroth erhält man, wenn Benzotrichlorid mit Chinaldin und Isochinolin nebst Chlorzink erwärmt wird. Nach den Versuchen von A. W. Hofmann (J. 1887) ist zur Bildung des Chinolinrothes die gleichzeitige Anwesenheit von Isochinolin und Chinaldin erforderlich. Erhitzt man eine Mischung von 1 Mol. Isochinolin und 1 Mol. Chinaldin in Gegenwart von Chlorzink und Benzotrichlorid, so erfolgt die Farbstoffbildung schon bei 120°, bei welcher eine Mischung von gewöhnlichem Chinolin mit Chinaldin kaum eine Färbung zeigt, zudem ist die Ausbeute erheblich grösser:

$$\underset{\text{Chinolin}}{C_9H_7N} + \underset{\text{Chinaldin}}{C_{10}H_9N} + C_7H_5Cl_3 = \underset{\text{Chinolinroth}}{C_{26}H_{19}N_2Cl} + 2\,HCl.$$

Chinolingelb, $C\begin{cases}CH.C_9H_6N\\C_6H_4.CO.O'\end{cases}$, entsteht durch Erhitzen von Chinaldin mit Phtalsäureanhydrid und Chlorzink. Um das Chinolingelb wasserlöslich zu machen, wird es durch Behandeln mit concentrirter Schwefelsäure in die Sulfosäure und diese in das Natronsalz übergeführt.

Aurin, $C\begin{cases}C_6H_4.OH\\C_6H_4.OH\\C_6H_4O\end{cases}$, wird durch Erhitzen von 1 Th. Phenol mit 0,5 Th. Schwefelsäure von 66° B. und 0,6 bis 0,7 Th. Oxalsäure auf 120 bis 130° dargestellt. Die Ausbeute beträgt 60 bis 70 Proc. Auch durch Erhitzen einer Mischung von 1 Mol. Phenol, 2 Mol. Kresol, 3 Mol. Schwefelsäure und gepulverter Arsensäure bis auf 120° lässt sich Aurin darstellen. Beim Auslaugen mit Wasser bleibt das Aurin als metallgrüne harzähnliche Masse zurück, die ein gelbrothes Pulver gibt.

Corallin, Päonin, Aurin R wird durch Behandeln von Aurin mit Ammoniak erhalten; es ist anscheinend rosolsaures Rosanilin. Azulin, Azurin, Rosolblau wird durch Erhitzen von Rosolsäure mit Anilin erhalten.

Rosolsäure, $\begin{matrix}OHC_6H_4\\OH\\CH_3\end{matrix}\!\!>\!C_6H_3\!>\!C=C_6H_4=O$, entsteht durch Kochen der Diazoverbindung des Rosanilins, $C_{20}H_{19}N_3$, mit Wasser, ferner durch Erhitzen eines Gemenges von Phenol und Kresol mit Arsensäure und Schwefelsäure.

Nitroverbindungen. Ausser Trinitrophenol (S. 42) werden verwendet:

Flavaurin, Neugelb, das Ammoniaksalz der Dinitrophenol-p-sulfosäure, $C_6H_2(NO_2)_2ONH_4.SO_3NH_4$, erhält man durch Behandeln von Mononitrophenol-p-sulfosäure mit Salpetersäure.

Victoriagelb, Safransurrogat, Victoriaorange, Anilinorange ist ein Gemenge der Kalium- oder Ammoniumsalze des Dinitro-o- und p-Kresols, $C_6H_2.CH_3(NO_2)_2OK$, welches durch Behandeln von o- und p-Kresolsulfosäure oder Diazotoluol mit Salpetersäure gewonnen wird. Der Farbstoff ist giftig und darf somit nicht zum Färben von Nahrungsmitteln, statt Safran, benutzt werden. (J. 1887, 699.)

Aurantia, Kaisergelb, das Ammoniaksalz des Hexanitrodiphenylamins $N[C_6H_2(NO_2)_3]_2.NH_4$, erhält man durch Behandeln von Diphenylamin mit Salpetersäure.

Martiusgelb, Naphtolgelb, Ganahlgelb, Manchestergelb ist das Ammoniak-, Natron- oder Kalksalz des Dinitro-α-Naphtols, $C_6H_4\begin{cases}C.OH.C.NO_2\\C.NO_2.CH\end{cases}$.

Dasselbe wird hergestellt durch Behandeln von α-Naphtylamin, α-Naphtolsulfosäure oder Naphtionsäure mit Salpetersäure. Man erhält das Dinitronaphtol, indem man Naphtalin sulfurirt, die neben der α-Säure sich bildende (als Calciumverbindung schwer lösliche) β-Säure als Calciumsalz beseitigt und erstere durch Schmelzen mit Aelzkali in α-Naphtol überführt:

$$C_{10}H_7 . SO_2OK + K . OH = C_{10}H_7 . OH + K_2SO_3$$

und dann das Naphtol nitrirt. — Martiusgelb färbt Wolle und Seide in allen Tönen vom hellen Citronengelb bis tief Goldgelb ohne Beize.

Naphtolgelb S, Säuregelb S, das Natronsalz der Dinitro-α-naphtolsulfosäure erhält man durch Behandeln der α-Naphtoltrisulfosäure mit Salpetersäure (J. 1880).

Brillantgelb ist das Natronsalz der Dinitro-α-naphtolmonosulfosäure, welches durch Behandeln der α-Naphtoldisulfosäure mit Salpetersäure entsteht (J. 1887).

Alizarin, $C_6H_4\begin{cases}CO\\CO\end{cases}C_6H_4\begin{cases}OH\\OH'\end{cases}$, welches bis dahin aus der Krappwurzel gewonnen war (S. 62), wurde 1868 zuerst von Gräbe und Liebermann synthetisch hergestellt durch Schmelzen von Bibromanthrachinon mit Aetzkali und Fällen mit Salzsäure. Jetzt wird für den Grossbetrieb meist zunächst Antrachinon durch Oxydation von Anthracen (S. 34) mit Kaliumdichromat hergestellt:

$$C_{14}H_{10} + K_2Cr_2O_7 + 4\,H_2SO_4 = C_{14}H_8O_2 + K_2Cr_2(SO_4)_4 + 5\,H_2O.$$

Man bringt dann in einem mit Blei ausgeschlagenen und mit Rührwerk versehenen, etwa 3 cbm fassenden Holzbottich die erforderliche Menge Kaliumdichromat mit etwa 15 hl Wasser durch Einleiten von Dampf zum Kochen, sperrt den Dampf ab, trägt 100 k gepulvertes Anthracen allmählich ein und lässt unter fortwährendem Rühren langsam (etwa 9 Stunden) die nöthige Menge verdünnte (30° B.) Schwefelsäure einfliessen. Nach beendeter Reaction zieht man die Chromalaunlösung ab, um das mit Kalk gefällte Chromoxyd wieder in Chromat zu verwandeln. Das Anthrachinon scheidet sich als graues Pulver ab, welches gewaschen und nach dem Trocknen in concentrirter Schwefelsäure gelöst, dann durch Wasser gefällt, schliesslich mit überhitztem Wasserdampf sublimirt wird. Durch Behandeln mit rauchender Schwefelsäure (30 bis 40 Proc. Anhydrit) bei niedriger Temperatur erhält man die Monosulfosäure, welche von der Disulfosäure durch Krystallisation der Natronsalze getrennt werden kann. Man bringt nun in einen mit Rührer versehenen horizontalen cylindrischen Eisenkessel 1 Th. anthrachinonmonosulfosaures Natron mit 3 Th. Natronhydrat, fügt eine gewisse Menge Wasser und chlorsaures Kali hinzu und erhitzt mehrere Tage lang auf 180 bis 200°. Die Schmelze wird darauf in Wasser gelöst und das Alizarin durch Zersetzen der entstandenen Natriumverbindung mit Salzsäure gefällt. Man wäscht dasselbe gut aus und bringt es in Form einer 10- bis 20proc. Paste in den Handel.

Man unterscheidet blaustichiges und gelbstichiges Alizarin. Während ersteres ziemlich reines Alizarin ist, enthält letzteres die beiden Trioxyanthrachinone: Isopurpurin und Flavopurpurin. Das Alizarin fixirt sich zwar direct auf Wolle, diese Färbung besitzt jedoch einen schwachen gelbrothen Ton, wie er den Lösungen des freien Alizarins eigen ist. Für die Färberei ist dieselbe ohne Werth, und das Alizarin kommt hier nur in Form seiner lebhaft gefärbten Lacke, namentlich des Thonerde- und Eisenlacks zur Verwendung. Je nach der Natur der Metalle, welche als Beizen dienen, erzeugt das Alizarin ganz verschiedene Töne. In der Baumwollfärberei und Druckerei benutzt man fast ausschliesslich den schön rothen Thonerdelack und den schwärzlich violetten Eisenlack, welch letzterer bei genügender Intensität fast schwarz erscheint. Auf Wolle findet ebenfalls der Thonerdelack, aber auch der violettbraune Chromlack Verwendung.

Alizarin G1, Alizarin FA, Flavopurpurin, Oxyanthraflavinsäure:

$$C_{14}H_8O_5 \text{ oder } OH.C_6H_3\begin{Bmatrix}CO\\CO\end{Bmatrix}C_6H_2\begin{Bmatrix}OH\\OH\end{Bmatrix}$$

welches durch Schmelzen von α-anthrachinondisulfosaurem Natron mit Aetznatron und chlorsaurem Kali hergestellt wird, sowie das Alizarin GD oder Alizarin RF, Isopurpurin, Anthrapurpurin, Oxyisoanthraflavinsäure,

$$C_{14}H_8O_5 \text{ oder } OH.C_6H_3\begin{Bmatrix}CO\\CO\end{Bmatrix}C_6H_2\begin{Bmatrix}OH\\OH\end{Bmatrix}$$

in gleicher Weise aus β-anthrachinondisulfosaurem Natron erhalten, bilden braungelbe Pasten, welche mit Thonerde gebeizte Baumwolle roth färben.

Purpurin, Trioxyanthrachinon, $C_{14}H_8O_5$ oder $C_6H_4(CO)_2C_6H(OH)_3$, erhält man durch Erhitzen von Alizarin mit Schwefelsäure und Braunstein. Purpurin erzeugt auf Thonerdebeize ein schönes Scharlachroth, welches viel gelbstichiger ist als das mit Alizarin erhaltene.

Alizarinorange, Alizarin N, β-Mononitroalizarin:

$$C_{14}H_7NO_6 \text{ oder } C_6H_4\begin{Bmatrix}CO\\\\CO\end{Bmatrix}C_6H\begin{Bmatrix}OH\\OH\\NO_2\end{Bmatrix}$$

wird erhalten, indem man auf das in geschlossenen Kammern zu dünnen Schichten ausgebreitete Alizarin nitrose Dämpfe einwirken lässt, oder indem man Salpetrigsäure in die Lösung von Alizarin in Nitrobenzol einwirken lässt.

Alizarincarmin, Alizarin WS, das Natronsalz der Alizarinmonosulfosäure, $C_{14}H_7O_4.SO_3Na$, erhält man durch Behandeln von Alizarin mit concentrirter Schwefelsäure.

Alizarinbordeaux, Tetraoxyanthrachinon, Chinalizarin entsteht durch Erhitzen von Alizarin mit starker rauchender Schwefelsäure. Durch Oxydation von Bordeaux mit Braunstein in schwefelsaurer Lösung erhält man Alizarincyanin.

Alizarinblau, $C_{17}H_9NO_4$ oder $C_6H_4\begin{Bmatrix}CO\\CO\end{Bmatrix}C_6\begin{Bmatrix}OH\\OH\\N.CH\\CH.CH\end{Bmatrix}$, bildet sich beim Erhitzen von Nitroalizarin mit Glycerin und Schwefelsäure:

$$C_{14}H_7O_4(NO_2) + C_3H_8O_3 = C_{17}H_9NO_4 + 3\,H_2O + O_2.$$

Das Alizarinblau kommt in Form eines dünnen, bräunlich violetten, 10 Proc. Farbstoff enthaltenden Teiges in den Handel. Der Farbstoff ist in Wasser fast unlöslich, in Benzol und Alkohol löst er sich ziemlich schwer mit rother Farbe. Wichtig ist die Löslichkeit des Alizarinblaus in einer Natriumbisulfitlösung. Das so erhaltene Alizarinblau S enthält auf 1 Mol. Blau 2 Mol. Natriumbisulfit: $C_{17}H_9NO_4.2NaHSO_3$. — Oder man leitet in eine 10proc. Alizarinblaupaste Schwefligsäure bis zur Sättigung. — Durch Behandeln von Alizarinblau mit rauchender Schwefelsäure wird Alizarinblauschwefelsäure erhalten.

Nitro- und Amidoalizarinblau werden als sehr ausgiebig gelobt (J. 1891, 682).

Alizarinblaugrün entsteht durch Einwirkung sehr starker rauchender Schwefelsäure (70 Proc. Anhydridgehalt) auf Alizarinblau; es ist Trioxyanthrachinolinchinonsulfosäure, also die Monosulfosäure des hydroxylirten Alizarinblaus. — Durch Erhitzen mit gewöhnlicher Schwefelsäure auf 120° geht das Blaugrün in das Alizaringrün über, welches eine isomere Sulfosäure neben Tetraoxyanthrachinolinchinon enthält. — Steigert man die Temperatur auf 200°, so entsteht das Alizarinindigblau, ein Gemenge von Tetra- und Pentaoxyanthrachinolinchinon mit der Sulfosäure des Ersteren. Alle drei bilden lösliche Bisulfitverbindungen, auf Chrombeize erzeugen sie sehr echte, indigblaue bis grüne Färbungen.

Anthracenblau entsteht durch Erhitzen von Di-o-Nitroanthrachinon mit rauchender Schwefelsäure.

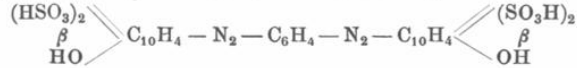
Chinizaringrün. Nach Angabe der Elberf. Farbenfabr. (J. 1901) werden 10 k 1.4-Dichloranthrachinon mit 100 k p-Toluidin so lange auf 190° erhitzt, bis die Schmelze eine reingrüne Farbe angenommen hat, welche sich bei weiterem Erhitzen nicht mehr ändert. Der gebildete Farbstoff wird durch Eingiessen der Schmelze in verdünnte Salzsäure oder durch Verdünnen der Schmelze mit Alkohol gewonnen.

Zur Herstellung von Dihalogenabkömmlingen der Diamidoanthrachinondisulfosäure werden nach Angabe derselben Farbenfabr. (J. 1901) 20 k 1.5-diamidoanthrachinondisulfosaures Natron in 10 hl lauem Wasser gelöst und 50 k Salzsäure von 15° B. zugesetzt. Unter kräftigem Rühren trägt man sodann eine aus 3,2 k Natriumchlorat und 20 *l* Wasser bereitete Lösung in feinem Strahl ein. Die Reaction verläuft sehr rasch unter Umschlag der Farbe von Gelbroth nach Violettroth. Sobald kein freies Chlor in der Lösung mehr nachzuweisen ist, schlägt man die Chlorverbindung durch Kochsalz oder Natronlauge nieder. Das so erhaltene dichlor-1.5-diamidoanthrachinondisulfosaure Natron löst sich in heissem Wasser mit rother Farbe und krystallisirt daraus in kurzen gelbrothen Nadeln. Die Ausfärbungen auf ungebeizter Wolle zeigen prächtig scharlachrothe Töne, auf chromgebeizter Wolle erhält man blauere, sehr echte Töne.

Azofarbstoffe [1]). Die Azofarbstoffe enthalten als Chromophor die Azogruppe — N = N —, welche mit zwei Benzolkernen oder anderen aromatischen Kohlenwasserstoffen verbunden ist. Durch Eintreten der Azogruppe in Kohlenwasserstoffe oder ähnlichen Verbindungen (z. B. Anisol, Phenetol) entstehen zunächst gefärbte Körper ohne eigentlichen Farbstoffcharakter. Erst durch Eintritt von Gruppen, welche den Azoverbindungen saure oder basische Eigenschaften verleihen, wird die Verwandtschaft zur Faser vermittelt. Z. B. ist Azobenzol kein Farbstoff, obwohl stark gefärbt, dagegen hat die Azobenzolsulfosäure schwache färbende Eigenschaften. Andererseits wird aber durch Einführung auxochromer Gruppen, wie der Hydroxyl- und Amidogruppe, die Färbekraft bedeutend erhöht und die Farbe geändert.

Die einfachsten Azofarbstoffe sind gelb gefärbt. Durch Vermehrung der auxochromen Gruppen, andererseits durch Anhäufung von Kohlenstoff im Molecül, nimmt die Färbung meist an Tiefe zu. In vielen Fällen geht dieselbe dabei durch Roth in Violett, in anderen Fällen in Braun über. Blaue Azofarbstoffe sind bis jetzt nur durch Anhäufung mehrerer Azogruppen im Molecül (Dis- oder Tetrazofarbstoffe) erhalten worden.

Bei Farbstoffen, welche ausser der Benzolgruppe keinen höheren Kohlenwasserstoff enthalten, ist nach Nietzki meist nur die gelbe, orangegelbe oder braune Farbe vertreten. Erst durch Einführung des Naphtalinrestes entstehen rothe, durch mehrmalige Einführung desselben violette und blaue Farbstoffe. Die Einführung an sich ganz indifferenter Gruppen (wie z. B. des Methoxyls: OCH_3) kann ebenfalls eine auffallende Veränderung der Färbung veranlassen. Grüne Azofarbstoffe enthalten eine Nitrogruppe. Ebenso spielt die relative Stellung der Chromophorengruppen eine bedeutende Rolle. Die Verbindung



ist z. B. blau gefärbt, wenn die beiden Azogruppen im bindenden Benzolrest die Parastellen, roth dagegen, wenn diese die Metastellen besetzen.

---

1) Geschichte. Der erste technisch verwerthbare Azofarbstoff war das Phenylenbraun (Triamidoazobenzol) von Caro und Gries (1867), dann folgte 1876 das Chrysoïdin von Witt, ferner die sauren Azofarbstoffe und die Einführung der Naphtole (Roussin). Mitte der achtziger Jahre wurden die directen Baumwollfarbstoffe und dann die beizenziehenden Azofarbstoffe, sowie die directe Erzeugung der Azofarben auf der Faser bekannt.

Die technischen Azofarbstoffe sind zum grössten Theil Sulfosäuren, während die Zahl der basischen Azofarbstoffe eine beschränkte ist. Die schwach basischen Amidoazokörper fixiren sich nur schwierig auf der Faser, sie werden jedoch zu brauchbaren basischen Farbstoffen, wenn eine zweite Amidogruppe und zwar in denselben Kern in Orthostellung zur Azogruppe tritt. Das Chrysoïdin, $C_6H_5 - N_2 - C_6H_3(NH_2)_2$, entspricht diesen Bedingungen. — Die zweite, benachbarte Amidogruppe befähigt die Verbindung, beständige Salze zu bilden. Diese (einsäurigen) Salze besitzen, ähnlich der Base, eine gelbe Färbung, und mit dieser fixirt sich das Chrysoïdin auf der Faser. Die zweisäurigen Salze sind roth gefärbt und werden durch Wasser zerlegt, verhalten sich also wie die des Amidoazobenzols.

Die Sulfosäuren der Amidoazoverbindungen scheinen im freien Zustande nicht zu existiren, wenigstens lässt ihre Färbung die Annahme zu, dass zwischen der Sulfogruppe und der basischen Gruppe stets eine Salzbildung stattfindet. Während das freie Amidoazobenzol z. B. eine gelbe Farbe besitzt, zeigen die Sulfosäuren desselben die rothe Färbung der Amidoazobenzolsalze. Sättigt man dagegen die Sulfogruppe durch ein Alkali ab, so kommt dem entstehenden Salz die Färbung des freien Amidoazobenzols zu.

Diese Amidosulfosäuren verhalten sich wie Säurefarbstoffe, färben die Faser jedoch stets mit der Farbe ihrer Alkalisalze oder mit derjenigen der freien Amidoazobase an. Darnach scheint die Sulfogruppe die Vereinigung mit der Faser zu vermitteln.

Die Tetra- oder Disazofarbstoffe enthalten die Azogruppe $-N=N-$ mehr als einmal im Molecül.

Zur Erläuterung der Herstellungsverfahren mögen zunächst einige neue Verfahren angegeben werden.

Nach Casella & Cp. (J. 1900) wird 1 Th. Amidonaphtolmonosulfosäure in 5 Th. Schwefelsäure eingerührt; nach einiger Zeit scheidet sich die entstandene Disulfosäure krystallinisch ab. Die Masse wird auf Eis gegossen, durch Zusatz von heissem Wasser alles gelöst und die Disulfosäure aus der heissen Lösung durch Zusatz von Kochsalz in Kryställchen abgeschieden. Die so dargestellte Amidonaphtoldisulfosäure B (bez. ihr saures Natronsalz) vereinigt sich auch mit mehreren Molecülen von Diazoverbindungen in alkalischer Lösung. Es werden z. B. 14,3 k α-Naphtylamin in der üblichen Weise diazotirt. Die Diazolösung fliesst langsam unter Rühren zu einer soda-alkalisch gehaltenen, mit Eis gekühlten Lösung von 34 k B-Säure (saures Natronsalz). Die Bildung des Monoazofarbstoffes erfolgt momentan; er scheidet sich bei einer Flüssigkeitsmenge von etwa 20 hl zum Theil aus, geht aber auf Zusatz von 40 k Natronlauge von 30 Proc. mit roth-violetter Farbe in Lösung. Man lässt nun ebenfalls unter Rühren und Kühlen mit Eis die Diazoverbindung aus 9,3 k Anilin langsam einfliessen. Die Farbe der Lösung schlägt sofort nach Blau um; nach kurzer Zeit ist kein Anilin mehr nachweisbar. Man kocht auf, stumpft zweckmässig die angewendete Natronlauge durch Salzsäure ab und salzt aus.

Zur Herstellung substantiver Trisazofarbstoffe werden nach Angabe derselben 34,1 k Amidonaphtoldisulfosäure H (100proc. saures Natronsalz) mit 4 hl Wasser unter Zusatz von 5 k Soda gelöst, mit 30 k Salzsäure von 21° B. als fein vertheilte Paste ausgefällt und alsdann unter gutem Rühren gekuppelt mit der Diazodichlorbenzollösung, welche durch Diazotirung einer eiskalten Lösung von 16,23 Dichloranilin ($NH_2 : Cl : Cl$ 1 : 2 : 3) in 300 k Salzsäure von 7,3 Proc. mit 6,9 k Nitrat erhalten wurde. Der nach einigen Stunden vollständig als brauner Niederschlag ausgeschiedene Monoazofarbstoff wird mit der 18,4 k Benzidin entsprechenden Tetrazodiphenyllösung gut gemischt und die so erhaltene Paste in eine eiskalte Lösung von 40 k Soda in 4 hl Wasser eingerührt, wobei sich das sofort entstehende Zwischenproduct als schwarzer Niederschlag ausscheidet. Zur Combination an zweiter Stelle setzt man alsdann die Lösung von 20 k Phenol in 10 k Ammoniak von 16 Proc. und 50 *l* Wasser zu und rührt zur Vollendung der Reaction etwa 20 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur. Der als dunkelgrüner Niederschlag ausgeschiedene Farbstoff wird hierauf direct abfiltrirt und getrocknet, wobei man ein braunschwarzes, schwach bronzeglänzendes Pulver erhält. Er ist in kaltem Wasser schwer, in heissem Wasser dagegen leicht löslich mit grüner Farbe, die Lösung in concentrirter Schwefelsäure ist dunkelviolett. Die verdünnten alkalischen Lösungen zeigen Dichroismus, indem sie bei durchgehendem Lichte rothbraun, bei reflectirtem dagegen blaugrün erscheinen. Der Farbstoff färbt ungebeizte Baumwolle aus neutralem oder sodaalkalischem, ebenso Wolle oder Seide aus schwach saurem oder neutralem, salzhaltigem Bade in etwas reineren, jedoch dem Diamingrün nahe stehenden Nüancen. — Aehnliche grüne Farbstoffe werden bei Ersatz des Phenols durch Salicylsäure erhalten, jedoch ist es hierbei vortheilhaft, den Monoazofarbstoff Dichloranilin-H-Säure mit dem schon gebildeten Zwischenproduct aus Tetrazoverbindung und einem Molecül Salicylsäure zu combiniren und zur Vollendung der Reaction einige Tage zu rühren.

Zur Darstellung substantiver Azofarbstoffe kuppeln die Elberf. Farbenfabriken (J. 1901) die durch Einwirkung von Aethylenhaloiden auf die 2-Amido-5-naphtol-7-sulfosäure entstehende Dioxydinaphtyläthylendiamindisulfosäure mit 2 Mol. einer Diazoverbindung bez. den äquivalenten Mengen von Tetrazoverbindungen. In eine sodaalkalische Lösung von 50,4 k Dioxydinaphtyläthylendiamindisulfosäure lässt man unter gutem Rühren eine in üblicher Weise aus 21,4 k p-Toluidin hergestellte Diazolösung zufliessen. Nach mehrstündigem Rühren ist die Farbstoffbildung beendet. Es wird nun angewärmt, ausgesalzen, gepresst und getrocknet. Der Farbstoff färbt ungebeizte Baumwolle in schwach alkalischem Bade scharlachroth. Oder 30 k p-Amidoacetanilid werden in üblicher Weise diazotirt und in eine mit überschüssiger Soda versetzte Lösung von 50,4 k Dioxydinaphtyläthylendiamindisulfosäure einfliessen gelassen. Die Farbstoffbildung beginnt sofort und ist nach mehrstündigem Rühren beendet. Es wird angewärmt, der Farbstoff ausgesalzen, gepresst und getrocknet. Er färbt ungebeizte Baumwolle in klaren, blaustichig-rothen Tönen an. Oder eine in üblicher Weise aus 18,4 k Benzidin hergestellte Tetrazodiphenylchloridlösung wird zu einer mit überschüssiger Soda versetzten Lösung von 50,4 k Dioxydinaphtyläthylendiamindisulfosäure allmählich zugegeben. Nach mehrstündigem Rühren wird angewärmt, der gebildete Farbstoff ausgesalzen, gepresst und getrocknet. Er liefert auf ungebeizter Baumwolle ein klares Violett. — In analoger Weise verfährt man bei Benutzung anderer Diazoverbindungen bez. Tetrazoverbindungen; an Stelle von 2 Mol. Monodiazoverbindung kann man auch 2 Mol. einer Diazoazoverbindung oder eines Zwischenproductes aus einer Tetrazoverbindung und einem Amin, Phenol o. dgl. verwenden. — In folgender Tabelle sind die Färbungen einer Anzahl typischer Vertreter des vorliegenden Verfahrens angegeben.

Farbstoff aus:		färbt Baumwolle:
2 Mol. p-Toluidin		scharlachroth
2 Mol. p-Amidoacetanilid		blaustichig roth
2 Mol. α-Naphtylamin		violettroth
2 Mol. β-Naphtylamin	+	blaustichig roth
1 Mol. Benzidin	1 Mol. Dioxydinaphtyläthylendiamindisulfosäure	violett
2 Mol. des Zwischenproducts aus Benzidin und Salicylsäure		bordeaux
2 Mol. des Zwischenproducts aus Benzin und 1, 4-Naphtionsäure		bordeaux
2 Mol. Amidoazobenzol		blauroth.

Zur Darstellung substantiver Monoazofarbstoffe kuppeln dieselben Farbenfabr. (J. 1901) Diazoverbindungen mit der in der Amidogruppe durch den Benzoylrest substituirten 2, 5, 7-Amidonaphtolsulfosäure. 12,1 Th. p-Xylidin werden in salzsaurer Lösung mittels 6,9 Th. Natriumnitrit wie üblich diazotirt und die so erhaltene Diazolösung in eine Lösung von 34,5 Th. Benzoylamidonaphtolsulfosäure 2, 5, 7 gegeben, während man durch Zusatz von Soda die Reaction stets alkalisch hält. Der sich schnell bildende Farbstoff wird nach vorherigem Anwärmen auf etwa 60° durch Kochsalzzusatz in üblicher Weise gefällt und isolirt. Er färbt Baumwolle direct in klaren, scharlachrothen Tönen von hoher Säureechtheit an.

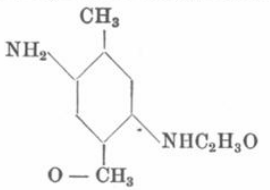
Zur Darstellung von Disazofarbstoffen kuppeln dieselben Farbenfabriken (J. 1901) die Tetrazoverbindungen des Benzidins und seiner Homologen und Analogen mit α-Naphtoldisulfosäuren, Perichlornaphtolsulfosäuren oder Perialkyloxynaphtolsulfosäuren, und dann die so erhaltenen Zwischenproducte mit $\beta_1\beta_4$-Amidonaphtol. 24,4 k Dianisidin werden in der üblichen Weise in die Tetrazoverbindung übergeführt. Nachdem die überschüssige Mineralsäure durch essigsaures Natron oder Soda beseitigt ist, lässt man unter gutem Rühren eine conc. wässerige Lösung von 35 k des Dinatriumsalzes der α_1-Naphtol-$\beta_2\beta_3$-disulfosäure einfliessen; die Bildung des Zwischenproductes beginnt sofort und wird durch Zugabe von etwas Soda in einigen Stunden zu Ende geführt. Hierauf lässt man eine natronalkalische Lösung von 16,5 k $\beta_1\beta_4$-Amidonaphtol hinzulaufen, rührt 12 Stunden, wärmt an, salzt aus, presst und trocknet. Der Farbstoff färbt ungebeizte Baumwolle in röthlichblauen Tönen von bedeutender Klarheit.

Nach denselben Farbenfabriken (J. 1901) hat sich ergeben, dass werthvolle blaue secundäre Disazofarbstoffe von indigoähnlicher Nüance entstehen, wenn $\alpha_1\alpha_4$-Penylnaphtylaminsulfosäure, welche durch Erhitzen von $\alpha_1\alpha_4$-Naphtylaminsulfosäure mit Anilin und salzsaurem Anilin dargestellt werden kann, mit den Diazoverbindungen derjenigen Amidoazoproducte gekuppelt wird, die durch Einwirkung von Diazoverbindungen auf die sog. Clève'schen $\alpha_1\beta_3$- und $\alpha_1\beta_4$-Naphtylaminsulfosäuren erhalten werden. Der in üblicher Weise aus 9,3 k Anilin und 24,5 k $\alpha_1\beta_4$-naphtylaminsulfosaurem Natrium hergestellte Amidoazokörper wird in 3 hl Wasser suspendirt und mit 7 k Nitrit und 35 k Salzsäure (20° B.) unter Kühlung versetzt. Nach etwa 12stündigem Rühren ist die Diazotirung beendigt. Der abgeschiedene Diazokörper wird filtrirt,

mit Wasser gewaschen und darauf mit 2 hl Wasser angeschlämmt in eine Lösung von 29,9 k $\alpha_1\alpha_4$-Phenylnaphtylaminsulfosäure und 35 k essigsaurem Natrium in 5 hl Wasser eingetragen. Nach 12stündigem Rühren wird auf etwa 60° angewärmt und mit Soda alkalisch gemacht. Der Farbstoff fällt dann krystallinisch aus. Er färbt Wolle in essigsaurem Bade in schönen, klaren, blauen Nüancen an, welche alkaliecht und lichtecht sind und sich durch eine hervorragende Walkechtheit auszeichnen.

Zur Herstellung von Trisazofarbstoffen diazotiren dieselben Farbenfabriken (J. 1901) die durch Vereinigung der Diazoverbindung des Acidyl-p-phenylendiamins mit α_1-Naphtylamin-β_3- oder β_4-sulfosäure erhaltenen Amidoazofarbstoffe weiter, vereinigen mit einem zweiten Molecül einer dieser Säuren, diazotiren nochmals weiter, kuppeln mit β_1-Amido-α_3-naphtol-β_4-sulfosäure und spalten zum Schluss die Acidylgruppe ab. 15 k Acetyl-p-phenylendiamin werden mit 7 k Nitrit und der nöthigen Menge Salzsäure in üblicher Weise diazotirt und zu einer mit überschüssigem essigsauren Natron versetzten Lösung von 25 k Natriumsalz der α_1-Naphtylamin-β_3 sulfosäure zufliessen gelassen. Nach beendeter Kuppelung wird der gebildete Monoazofarbstoff durch Zugabe von verdünnter Natronlauge oder Soda in das Natronsalz übergeführt und zu der Lösung desselben eine Lösung von 7,5 k Natriumnitrit und alsdann Salzsäure im Ueberschuss zugegeben. Nach mehrstündigem Rühren ist die Diazotirung beendet. Die Diazoverbindung wird in üblicher Weise mit 25 k Natriumsalz der α_1-Naphtylamin-β_3-sulfosäure zum Farbstoff vereinigt. Derselbe wird ausgesalzen und abfiltrirt. Zwecks Weiterdiazotirung wird er von Neuem mit Wasser angerührt, abgekühlt, mit einer Lösung von 7,25 k Nitrit versetzt, Salzsäure in geringem Ueberschuss zugegeben und mehrere Stunden lang gerührt. Nach vollendeter Diazotirung wird die Diazoverbindung zu einer überschüssige Soda enthaltenden Lösung von 24 k β_1-Amido-α_3-naphtol-β_4-sulfosäure zugegeben. Nachdem die Farbstoffbildung beendet ist, wird der Farbstoff ausgesalzen und abfiltrirt. Behufs Abspaltung der Acetylgruppe wird er mit heissem Wasser angerührt, mit einer Lösung von 60 bis 70 k Aetznatron versetzt und kurze Zeit zum Kochen erhitzt. Das überschüssige Alkali wird alsdann mit Mineralsäure abgestumpft und die Abscheidung des Farbstoffes durch Zugabe von Kochsalz vervollständigt. Der Farbstoff wird abfiltrirt und getrocknet. Er färbt ungebeizte Baumwolle in klaren, blauen Tönen an. Diese Färbungen zeichnen sich durch eine ganz hervorragende Lichtechtheit aus.

Verfahren zur Darstellung eines substantiven dunkelblauen secundären Disazofarbstoffes der Berliner Actienges. (J. 1901) besteht darin, dass man Acetdiamidokresolmethyläther

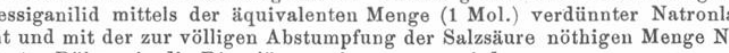


diazotirt, mit 1-Naphtylamin-6- bez. 7-monosulfosäure (oder einem Gemisch dieser Säuren) combinirt, die entstandene Amidoazoverbindung weiterdiazotirt, mit 2-Naphtol-6-monosulfosäure combinirt und in dem so erhaltenen Product schliesslich die Acetylgruppe abspaltet. — Es werden z. B. 19,5 k Acetdiamidokresolmethyläther in 30 k conc. Salzsäure und Wasser gelöst und unter guter Kühlung mit einer Lösung von 7 k Nitrit diazotirt. Die entstandene Diazoverbindung lässt man unter Rühren in eine gekühlte Lösung von 24 k 1-Naphtylamin-6-Sulfosäure einlaufen. Nach beendigter Bildung des Amidoazokörpers wird die gelbbraune Lösung desselben mit 48 k conc. Salzsäure angesäuert, wobei sich ein fein vertheilter dunkler Niederschlag abscheidet. Nachdem man alsdann durch Einwerfen von Eis wieder abgekühlt hat, diazotirt man durch Zusatz einer Lösung von 7,5 k Nitrit und lässt die Diazoverbindung darauf in eine Lösung von 27 k 2-Naphtol-6-sulfosaurem Natrium und 22 k Soda einlaufen. Man lässt etwa 12 Stunden lang rühren, wärmt sodann langsam auf etwa 50° an und salzt den Farbstoff aus; um aus dem so erhaltenen Farbstoff die Acetylgruppe abzuspalten, werden die Presskuchen in Wasser angerührt und mit verdünnter Natronlauge erwärmt. — Der Farbstoff ergibt auf ungebeizter Baumwolle im seifen- und salzhaltigen Bade direct dunkelblaue Töne; durch Diazotiren auf der Faser und Entwickeln mit β-Naphtol werden indigoblaue, vollkommen echte Färbungen erhalten.

Nach Angabe der Höchster Farbwerke (J. 1899) zeigen die Farbstoffe, welche durch Kuppeln von Acetessiganilid (-o- und -p-toluid, -xylid) mit diazotirten Amidoammoniumazofarbstoffen erhalten werden, in vorzüglicher Weise die Eigenschaft, Baumwolle neben Wolle in saurem Bade gleichmässig kräftig anzufärben. Die Färbungen sind gelb bis orangeroth. Namentlich zeichnet sich der Farbstoff Amidoammoniumbase (diaz.) + m-Toluidin (diaz.) + Acetessiganilid durch eine schöne grüne Uebersicht aus. Alkylgruppen im Phenylrest des Ani-

lids beeinflussen die Nüance nur sehr wenig. Zur Darstellung der Farbstoffe werden z. B. 3,77 k salzsaures m-Trimethylammoniumphenylazo-α-naphtylamin, dargestellt durch Einwirkung von diazotirtem m-Amidophenyltrimethylammonium auf α-Naphtylamin, in etwa 150 l Wasser gelöst und durch Zusatz von 2,4 k Salzsäure und 0,69 k Nitrit diazotirt. Die Diazolösung lässt man in eine mit 3 k Natriumacetat versetzte wässerige Suspension von 1,9 k fein zerriebenem Acetessiganilid einlaufen. Das Acetessiganilid geht dabei langsam in Lösung. Nach einiger Zeit wird angewärmt und mit Kochsalz ausgesalzen. Ebenso geht die Farbstoffbildung vor sich, wenn das Acetessiganilid mittels der äquivalenten Menge (1 Mol.) verdünnter Natronlauge in Lösung gebracht und mit der zur völligen Abstumpfung der Salzsäure nöthigen Menge Natriumacetat versetzt unter Rühren in die Diazolösung eingegossen wird.

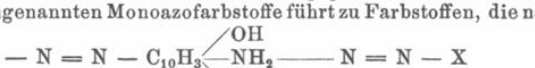
Das entsprechende Janusroth derselben Farbwerke wird aus der Ammoniumbase mit m-Toluidin und β-Naphtol gewonnen, hat daher die Constitution:



Janusblau und Janusgrün enthalten einen Diazosafraninrest.

Zur Erzeugung von Azofarbstoffen auf der Faser werden direct ziehende Baumwollfarbstoffe, welche freie Amidogruppen enthalten, aufgefärbt, durch ein salpetrige Säure enthaltendes saures Bad auf der Faser diazotirt und alsdann durch Einbringen in die Lösung eines Phenols oder Amins (α- und β-Naphtol, Naphtylamin o. dgl.) ein neuer Farbstoff erzeugt. Oder es wird der Faserstoff mit einer alkalischen Lösung von β-Naphtol getränkt, dann getrocknet. Dabei scheint das Naphtol mit der Baumwollfaser, ähnlich dem Tannin, eine lose Verbindung einzugehen. Durch Einbringen in die mit Natriumacetat oder Kreide neutralisirte Lösung eines Diazokörpers wird der Farbstoff entwickelt. Besonders wichtig ist hierfür das Paranitranilin, ferner Dianisidin und Metanitranilin.

Man kann z. B. nach Angabe der Bad. Anilinfabr. blaue, blaugrüne bis schwarze Farben auf Baumwolle und Seide in der Weise erzeugen, dass man primäre Monoazofarbstoffe der $\alpha_1\alpha_4$-Amidonaphtol-α-monosulfosäuren aufklotzt oder auffärbt und die so präparirte Waare nach dem Trocknen durch eine saure Di- oder Tetrazolösung passirt. Die Einwirkung von Diazoverbindungen auf die obengenannten Monoazofarbstoffe führt zu Farbstoffen, die nach dem Schema:



zusammengesetzt sind. Es wurde nun gefunden, dass die mit Tetrazolösungen (Tetrazodiphenyl, -ditolyl u. s. w.) in obengenannter Weise auf der Faser entwickelten, bereits tiefschwarzen Farbstoffe noch eine freie Diazogruppe enthalten, welche, wenn sie nicht durch Seifen zerstört wird, einer weiteren Combination fähig ist unter Erzeugung hervorragender Färbwirkungen. 25 bez. 100 oder 200 g des aus 1 Mol. der Diazoverbindung des p-Dichloranilins und 1 Mol. der $\alpha_1\alpha_4$-Amidonaphtol-α_3-sulfosäure in saurer Lösung dargestellten Farbstoffes werden unter Zusatz von 5 bez. 20 oder 40 g Aetznatron in 10 l Wasser gelöst, mit dieser Lösung wird der zu färbende Stoff geklotzt, nach dem Trocknen zieht man denselben durch eine etwa 1proc. Lösung von Tetrazodiphenylacetat, und wenn die Farbstoffbildung beendet ist, was man daran erkennt, dass eine Probe des Stoffes in 2,5proc. Sodalösung von 60 bis 70° nicht mehr violett ausläuft, bringt man die Waare nach dem Spülen in eine β-Naphtollösung, die im Liter 15 g β-Naphtol, 50 g Türkischrothöl und 2,5 g Natronhydrat gelöst enthält. Die Combination verläuft sehr rasch und ist nach 1 bis 2 Minuten beendet. Die Beendigung ist leicht erkennbar an dem Farbenumschlag von Grünlichschwarz nach Violettschwarz.

Von der ausserordentlich grossen Anzahl der schon jetzt bekannten Azofarbstoffe [1]) mögen noch folgende angeführt werden.

Amidoazobenzol, $C_6H_5 - N = N - C_6H_4NH_2$. Anilin wird mit so viel Salzsäure und Natriumnitrit versetzt, dass nur $^1/_3$ desselben Diazoamidobenzol übergeführt wird, welches mit etwas salzsaurem Anilin in dem überschüssigen Anilin gelöst bleibt. Ist die durch gelindes Erwärmen beschleunigte Umlagerung in Amidoazobenzol erfolgt, so sättigt man das überschüssige Anilin mit verdünnter Salzsäure, so dass sich

1) Vgl. die letzten 20 Jahrgänge von Fischer's Jahresber. d. chem. Technol.

das schwerlösliche salzsaure Amidoazobenzol abscheidet. Wurde früher als gelber Farbstoff verwendet. Durch Behandeln mit rauchender Schwefelsäure bilden sich die gelben Farbstoffe:

Amidoazobenzolmonosulfosäure, $HSO_3 . C_6H_4 — N = N — C_6H_4NH_2$ und Amidoazobenzoldisulfosäure, $HSO_3 . C_6H_4 — N = N — C_6H_3NH_2SO_3H$. Das Natronsalz der Disulfosäure kommt als Echtgelb oder Säuregelb in den Handel.

Dimethylamidoazobenzolsulfosäure, $HSO_3 — C_6H_4 — N = N — C_6H_4 — N(CH_3)_2$, wird erhalten durch Einwirkung von Dimethylanilin auf Diazobenzolsulfosäure. Das Natronsalz: Tropäolin D, Orange III oder Helianthin färbt Wolle und Seide schön orange, die Färbung ist aber sehr empfindlich gegen Säure.

Tropäolin O, die durch Behandeln von Dioxyazobenzol (aus Diazobenzol und Resorcin) mit Schwefelsäure erhaltene Sulfosäure, $HSO_3 — C_6H_4 — N = N — C_6H_3(OH)_2$, färbt Seide und Wolle in saurem Bade schön goldgelb.

Phenylamidoazobenzolsulfosäure, $HSO_3 — C_6H_4 — N = N — C_6H_4NHC_6H_5$, erhält man durch Einwirkung von p-Diazobenzolsulfosäure auf eine saure alkoholische Diphenylaminlösung. Das Natriumsalz: Tropäolin OO, Orange IV färbt Seide und Wolle schön orange.

Chrysoïdin, $C_6H_5 — N = N — C_6H_3(NH_2)_2$, wird erhalten durch Mischen äquivalenter Mengen von salzsaurem Diazobenzol und m-Phenylendiamin in Lösung. Der auskrystallisirende Farbstoff färbt mit Tannin gebeizte Baumwolle gelb.

Bismarckbraun, Phenylenbraun, Vesuvin, Lederbraun entsteht beim Behandeln von Metaphenylendiamin mit Salpetrigsäure. Ein Bestandtheil des Farbstoffes ist das Chlorhydrat des Triamidoazobenzols:

$$H_2N — C_6H_4 — N = N — C_6H_3(NH_2)_2.$$

Nach Nietzki besteht das käufliche Bismarckbraun wesentlich aus:

$$C_6H_4 \begin{matrix} = N = N — C_6H_3(NH_2)_2 \\ = N = N — C_6H_3(NH_2)_2 \end{matrix}.$$

Nach Oehler (J. 1890) werden als Bismarckbraunsulfosäuren die Azofarbstoffe von der allgemeinen Formel:

$$SO_3H\overline{C_nH_{2n-9}[N=N}\overline{C_nH_{2n-9}(NH_2)_2]}_2$$

bezeichnet, welche bei der Einwirkung von diazotirten Sulfosäuren aromatischer Metadiamine auf zwei Molecüle eines Diamins entstehen. Dieselben zeichnen sich dadurch aus, dass sie ungebeizte Baumwolle im alkalischen Bade braun färben. — Auch Tetrazofarbstoffe werden mit Bismarckbraun erhalten (J. 1889, 724). Zu der 10 k Nitritgehalt entsprechenden Tetrazoverbindung von Benzidindisulfosäure werden z. B. 10 k einer salzsauren Lösung von α-Naphtylamin gegeben, das Gemisch durch essigsaures Natron essigsauer gemacht und das gebildete Zwischenproduct in eine Lösung von 40 k 50proc. Bismarckbraunpaste in 1 hl Wasser eingetragen. Es wird, nachdem mit Soda alkalisch gemacht worden ist, aufgekocht und der in Lösung gegangene Farbstoff nach Filtration durch Aussalzen erhalten.

Von den wichtigen Naphtolazofarbstoffen mögen folgende erwähnt werden:

Orange I, Tropäolin 000 Nr. 2, das Natronsalz der Benzolazo- und α-Naphtolsulfosäure, $HSO_3C_6H_4 — N = N — C_{10}H_6OH$, erhält man durch Einwirkung von p-Diazobenzolsulfosäure auf α-Naphtol. Färbt Wolle und Seide in saurem Bade orange, ist aber alkaliempfindlich.

Orange II, Tropäolin 000 Nr. 1, $HSO_3C_6H_4 — N = N — C_{10}H_6OH$, aus p-Diazobenzolsulfosäure und β-Naphtol, färbt Wolle und Seide schön orange und alkaliecht.

Ponceau. Die β-Naphtoldisulfosäure G gibt mit Diazoverbindungen der Benzolreihe orangegelbe, mit denen des Naphtalins scharlachrothe Farbstoffe, ferner entstehen aus der Sulfosäure R schon mit der Diazoverbindung der Benzolreihe rothe Farbstoffe,

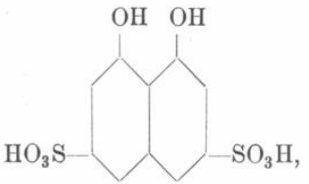
deren Tiefe im Allgemeinen mit der Moleculargrösse wächst. Letztere Säure erzeugt mit den Diazoverbindungen der Xylole sowie der höheren Homologen des Benzols scharlachrothe Farbstoffe, welche unter dem Namen Ponceau R, RR, RRR und G in der Wollfärberei eine grossartige Verwendung finden. α-Diazonaphtalin erzeugt mit der R-Säure, $C_{10}H_7 - N = N - C_{10}H_4 \begin{cases} OH \\ (HSO_3)_2 \end{cases}$, ein tiefes Bordeauxroth: Bordeaux B.

Alizaringelb (Höchst), Beizenfarbstoffe aus den isomeren Nitrodiazobenzolen mit Salicylsäure. Die Paraverbindung (R) färbt orangegelb, die Metaverbindung (GG) reingelb; besonders für Kattundruck.

Anthracengelb (Casella), gelber Beizenfarbstoff, durch Kuppeln von tetrazotirtem Thioanilin und seinen Analogen mit 2 Mol. Salicylsäure.

Azofuchsin (Elberfeld; J. 1890), Azofarbstoff der Dioxynaphtalinsulfosäure; Ersatz für Säurefuchsin.

Chromotrope (J. 1893), Azofarbstoffe der Chromotropsäure genannten Dioxynaphtalindisulfosäure:



welche entsteht durch Verschmelzen einer α-Naphtoltrisulfosäure, welche man durch Nitriren der Naphtalintrisulfosäure, Reduction und Ersetzen der Amidogruppe durch Hydroxyl erhält. Auch durch Diazotiren und Verkochen der Amidonaphtoldisulfosäure H wird die Chromotropsäure erhalten. Die mit dieser Säure erhaltenen Azofarbstoffe zeichnen sich durch die Eigenschaft aus, dass ihre Färbung durch metallische Beizen in auffallender Weise verändert wird. Der aus Diazobenzol hergestellte Farbstoff erzeugt z. B. im sauren Bade auf Wolle gefärbt ein schönes Eosinroth; Thonerdesalze wandeln die Färbung in violett, chromsaure Salze in ein tiefes Schwarzblau um.

1 Mol. Diamidostilbendisulfosäure gibt mit 2 Mol. Phenol das Brillantgelb, mit 2 Mol. β-Naphtylamin den Hessisch Purpur N, mit 2 Mol. Naphtionsäure Hessisch Purpur P, mit 2 Mol. β-Naphtylaminmonosulfosäure den Hessisch Purpur D, mit 2 Mol. Salicylsäure Hessisch Gelb, mit 1 Mol. α-Naphtylamin und 1 Mol. β-Naphtol Hessisch Violett. Durch Aethylirung des Brillantgelb erhält man Chrysophenin:

$$\left\{\begin{matrix} CHC_6H_3 \begin{cases} SO_3Na \\ N.N.C_6H_4.OH \end{cases} \\ CHC_6H_3 \begin{cases} N.N.C_6H_4.OH \\ SO_3Na \end{cases} \end{matrix}\right.$$

Brillantgelb

$$\left\{\begin{matrix} CHC_6H_3 \begin{cases} SO_3Na \\ N.N.C_{10}H_6[\beta]NH_2 \end{cases} \\ CHC_6H_3 \begin{cases} N.N.C_{10}H_6[\beta]NH_2 \\ SO_3Na \end{cases} \end{matrix}\right.$$

Hessisch Purpur N

$$\left\{\begin{matrix} CHC_6H_3 \begin{cases} SO_3Na \\ N.N.C_6H_4.OC_2H_5 \end{cases} \\ CHC_6H_3 \begin{cases} N.N.C_6H_4.OC_2H_5 \\ SO_3Na \end{cases} \end{matrix}\right.$$

Chrysophenin

$$\left\{\begin{matrix} CHC_6H_3 \begin{cases} SO_3Na \\ N.N.C_6H_3 \begin{cases} OH \\ COONa \end{cases} \end{cases} \\ CHC_6H_3 \begin{cases} N.N.C_6H_3 \begin{cases} COONa \\ OH \end{cases} \\ SO_3Na \end{cases} \end{matrix}\right.$$

Hessisch Gelb

Zur Herstellung des Croceïnscharlachs werden 50 k Amidoazobenzolmonosulfosäure mit Salzsäure und Natriumnitrit diazotirt. Die Diazobenzolsulfosäure bringt man in eine Lösung von 75 k β-Naphtol-α-Sulfosäure in 5 hl Wasser und 140 k 10proc. Ammoniak:

$$C_6H_4\left\{\begin{matrix}SO_3H\\N_2\,.\,C_6H_4\,.\,N_2\,.\,Cl\end{matrix}\right. + C_{10}H_6\left\{\begin{matrix}ONa\\SO_3Na\end{matrix}\right. + 2NH_3$$
$$= C_6H_4\left\{\begin{matrix}SO_3\,.\,NH_4\\N_2\,.\,C_6H_4\,.\,N_2\,.\,C_{10}H_6\end{matrix}\right.\left\{\begin{matrix}ONa\\SO_3Na\end{matrix}\right. + NH_4Cl.$$

Wendet man statt der Sulfosäure freies Amidoazobenzol an, so zeigt der Farbstoff einen etwas gelberen Ton. Die Homologen des Amidoazobenzols liefern blaurothe, Diazobenzol und Homologe rothgelbe Farbstoffe, α-Diazonaphtalin einen blaurothen, β-Diazonaphtalin einen ziegelrothen Farbstoff.

Biebricher Scharlach. Durch Einwirkung von Diazoazobenzol auf β-Naphtol erhält man Tetrazobenzol-β-Naphtol, dessen Disulfosäure,

$$HSO_3C_6H_4 - N = N - C_6H_3HSO_3 - N = \overset{1}{N} - C_{10}H_6\overset{2}{O}H,$$

auch aus Diazobenzoldisulfosäure und β-Naphtol erhalten wird. Der Farbstoff, welcher häufig auch Monosulfosäure enthält, färbt Wolle und Seide cochenilleroth.

Croceïn 3 B aus Diazoazobenzolsulfosäure und der α-Monosulfosäure des β-Naphtol ist noch schöner als der Biebricher Scharlach. Brillantcroceïn (Casella) aus G-Disulfosäure und Diazoazobenzol.

Doppelbrillantscharlach G, $C_{10}H_6\left\{\begin{matrix}SO_3Na\\[\beta]N\,.\,N[\alpha]C_{10}H_6[\beta]OH\end{matrix}\right.$ wird aus der Diazoverbindung von β-Naphtylaminmonosulfosäure und β-Naphtol gewonnen; Wolle wird in saurem Bade gelbroth gefärbt. Wird statt β-Naphtol die α-Naphtolmonosulfosäure verwendet, so erhält man den Doppelscharlach S, $C_{10}H_6\left\{\begin{matrix}SO_3Na\\[\beta]N\,.\,N\,.\,C_{10}H_5\end{matrix}\right.\left\{\begin{matrix}[\alpha]OH\\[\alpha]SO_3Na_2\end{matrix}\right.$, welcher Wolle in saurem Bade scharlachroth färbt.

Wollschwarz, $C_6H_4\left\{\begin{matrix}SO_3Na\\N\,.\,N\,.\,C_6H_3\end{matrix}\right.\left\{\begin{matrix}SO_3Na\\N\,.\,N\,.\,C_{10}H_6\,.\,NH_4\end{matrix}\right.\left.\begin{matrix}CH_3\\ \end{matrix}\right\}C_6H_4$, ein blauschwarzer Azofarbstoff, erhält die Berl. Actiengesellsch. durch Vereinigung des p-Tolyl-β-naphtylamin mit der Diazoverbindung der Azobenzoldisulfosäure. Das p-Tolyl-β-naphtylamin wird in der 20fachen Menge Alkohol gelöst und mit der äquivalenten Menge Salzsäure von 20° B. versetzt. Sodann trägt man die äquivalente Menge Diazoazobenzoldisulfosäure ein, wobei sich die freie Säure des Farbstoffes bildet. Letztere wird mit Kochsalz ausgesalzen, abfiltrirt und so lange ausgewaschen, bis das Filtrat farblos abläuft. Der Rückstand wird hierauf mit Sodalösung aufgenommen, die erhaltene Lösung filtrirt und der Farbstoff ausgesalzen, wobei er sich in feinen Krystallblättchen abscheidet. Er wird abfiltrirt, gepresst und getrocknet. Er färbt Wolle in saurem Bade blauschwarz.

Congoroth, $\left[C_6H_4\,.\,N\,.\,N\,.\,C_{10}H_5\left\{\begin{matrix}NH_2\\SO_3Na\end{matrix}\right.\right]_2$, ist einer der zahlreichen Benzidinazofarbstoffe. Er wird aus Benzidin und Naphtionsäure hergestellt, färbt Baumwolle scharlachroth, wird aber schon durch schwache Säuren blau.

Benzopurpurin 4 B, aus Tetrazo-o-Ditolyl mit Naphtionsäure, färbt Baumwolle schön roth. Wichtig sind auch die Farbstoffe aus Benzidin und den Sulfosäuren des β-Naphtylamins u. s. w. Besonders liefern Casella, die Elberfelder Farbenfabriken eine sehr grosse Anzahl schöner Benzidinfarbstoffe.

Schwefelfarbstoffe. Von den Schwefel haltigen Farbstoffen ist am besten bekannt das Methylenblau, $N\begin{matrix}\diagup C_6H_3 - N = (CH_3)_2\\ \diagdown\!\!\diagdown C_6H_3 = N = (CH_3)_2Cl\end{matrix}\!\!>S$, das Chlorhydrat oder Zink-

chloriddoppelsalz des Tetramethylthionins. Nach H. Caro verwandelt man Dimethylanilin durch Natriumnitrit in Nitrosodimethylanilin, reducirt dasselbe durch Schwefelwasserstoff zu Amidodimethylanilin, welches durch Eisenchlorid oxydirt wird. Man kann auch erst oxydiren und dann mit Schwefelwasserstoff behandeln. Aus der prachtvoll blauen Lösung fällt man den Farbstoff mit Kochsalz und Chlorzink. Oder Nitrosodimethylanilin wird in Schwefelsäure von 1,4 spec. Gew. gelöst und durch Schwefelzink in die Leukobase des Methylenblaus übergeführt und diese oxydirt (Aethylenblau). Das Methylenblau zeichnet sich durch seinen schön blauen, etwas ins Grünliche nüancirenden Ton und seine Echtheit gegen Seife und Licht aus. Es löst sich leicht in Wasser, färbt Baumwolle direct ohne Beize und unterscheidet sich von dem Anilinblau dadurch, dass es beim Kochen mit Aetzalkali das an seinem Geruch zu erkennende Dimethylanilin entwickelt (J. 1888).

Die Herstellung des Methylenblaus umfasst nach Mühlhäuser (J. 1886): 1) Die Darstellung der Nitrosodimethylanilinlösung, 2) die Schwefelung, 3) die Oxydation, 4) die Fällung und 5) die Filtration.

Zur Herstellung der Nitrosodimethylanilinlösung bereitet man die salzsaure Dimethylanilinlösung und die Nitritlösung. In jede der 3 Rohfarbbütten gibt man 12 hl Wasser. Dazu giesst man eine vorher bereitete Lösung von 10 k Dimethylanilin und 1 Ballon Salzsäure (20° B.), deren Mischung am besten im emaillirten Gefässe geschieht, indem man in die vorher mit etwa 50 *l* Wasser verdünnte Salzsäure das Dimethylanilin einrührt. Zur Herstellung der Nitritlösung kommen in jedes den 3 Farbbottichen entsprechende Nitritgefäss, welche mit Auslaufhähnen versehen sind, 6,6 k Natriumnitrit (98proc.) und etwa 150 k Wasser. Nach etwa 12 Stunden öffnet man den Hahn der Nitritgefässe und lässt die Lösung durch eine bleierne Trichterröhre, welche am Boden der Rohfarbbütte mündet, während 2 Stunden einlaufen. Die Temperatur der Lösung soll vor der Nitrosirung ungefähr 8 bis 9° haben, nach derselben ist sie 10 bis 12°. Im Sommer oder Winter regelt man die Temperatur mit Eis oder Dampf. Das Nitrosiren geschieht unter fortwährendem Umrühren; nach demselben werden noch 2 Ballons Salzsäure auf jede Bütte zugegeben.

Die Schwefelung hat den Zweck, die überschüssige Salpetrigsäure auszutreiben, die Nitrosoverbindung zu Amin zu reduciren und die Flüssigkeit mit Schwefelwasserstoff zu sättigen. Die Entwickelung des Schwefelwasserstoffes geschieht mit ganz frischem, feuchtem Sodaschlamme. Der stark mit Sodaschlamm angefüllte Eimer hat dann ein Nettogewicht von ungefähr 35 k. Die Füllung zweier solcher Eimer ist zum Abtreiben der Salpetrigsäure aller 3 Bütten nöthig. Man gibt in jede Bütte $^1/_3$ Eimer Sodaschlamm mit einer Handschaufel zu. Es entwickelt sich nun ein gelbgrüner Schaum und bei Zugabe eines weiteren Drittels entweichen die rothgelben Dämpfe der salpetrigen Säure, verdrängt durch den sich im Wasser lösenden Schwefelwasserstoff. Die genannten Arbeiten werden bei fortwährendem Umrühren ausgeführt und dauern etwa 5 Minuten. Die Flüssigkeit riecht dann nach Schwefelwasserstoff.

Vor der Reduction gibt man noch in jede Bütte 2 weitere Ballons Salzsäure und beginnt hierauf mit dem Eintragen des Sodaschlammes. Jede Bütte erhält in Pausen von $1^1/_2$ bis 2 Stunden 4 bis 5 Eimer Sulfid. Bei Zugabe jedes Eimers Schlamm (was ungefähr 2 Minuten dauert) wird stets das Rührwerk im Gange erhalten, um den Schlamm gleichmässig auf der Bodenfläche zu vertheilen. Vorsicht ist hierbei geboten, da die Masse leicht überschäumt, was bei zeitigem Abstellen des Rührwerkes indessen zu verhindern ist. Nach dem Eintragen lässt man das Rührwerk still stehen, so dass die Entwickelung des Schwefelwasserstoffes ruhig und langsam vor sich gehen kann und viel Gelegenheit zum Lösen, wenig zum Entweichen geboten ist. Die Reduction ist gewöhnlich nach dem Eintragen des 4. Eimers fertig. Ein in die Flüssigkeit getauchter Filtrirpapierstreifen darf dann den charakteristischen gelben Nitroso-Rand nicht mehr erscheinen lassen. Da die Brühe über Nacht stehen bleibt, so gibt man noch, je nachdem die Reduction und Sättigung durch Schwefelwasserstoff vorgeschritten ist, $^1/_2$ oder 1 Eimer Schlamm zur Nachentwickelung zu. — Nach Zugabe des Sodaschlammes ist die Lösung milchig weiss; sie enthält im Wesentlichen: salzsaures Amidodimethylanilin und geringe Mengen einer geschwefelten Base, welche beide den blauen Farbstoff ergeben, ferner Schwefelmilch und den Rückstand vom Sodaschlamme, nebst etwas unangegriffenem Sulfid, wodurch später unten zu besprechende Störungen bei der Gewinnung des Farbstoffes verursacht werden. Während des Abschwefelns macht die Brühe eine Reihe von Farbverwandlungen durch, welche schliessen lassen, dass bei der Schwefelung nicht nur Diamin, sondern auch Farbstoff entsteht, der theils zu Methylenweiss reducirt, theils durch höhere Schwefelung in Methylenroth übergeführt ist.

Die Oxydation geschieht durch Zusatz einer Lösung von Eisenchlorid von 1,16 bis 1,17 spec. Gew., was einem Gehalte von 20 bis 21 Proc. Fe_2Cl_6 entspricht, zur geschwefelten Flüssigkeit. Man fügt soviel Eisenchloridlösung zu, bis der Geruch nach Schwefelwasserstoff ganz verschwunden und ein geringer Ueberschuss von Eisenchlorid vorhanden ist. Zur Oxydation genügen fast immer 4 Ballons zu 70 k Eisenchlorid von genanntem specifischem Gewichte. Die oxydirte Brühe muss tiefblau erscheinen; ist sie blauroth, so muss noch nachoxydirt werden. Manchmal ereignet es sich, dass die mit Eisenchlorid versetzte Flüssigkeit nach einiger Zeit wieder Schwefelwasserstoff entwickelt; auch in diesem Falle setzt man noch etwas Eisenchlorid zu. Diese Zufälligkeiten, welche dann und wann vorkommen können, rühren theils von ungleichmässigem Eintragen des Schlammes, theils von ungenügendem Umrühren her.

Sind die Lösungen vollkommen oxydirt, so wird der Farbstoff ausgesalzen. Zur Fällung werden in jeder Bütte 180 k Steinsalz unter Umrühren eingetragen. Der Farbstoff fällt dann nur theilweise aus; zum vollständigen Niederschlagen gibt man noch in jede Bütte etwa 25 k Chlorzinklösung von 1,5 spec. Gew. zu.

Die Filtration geschieht unter fortwährendem Umrühren und dauert etwa 2 bis 3 Stunden. Die Rohfarbe befindet sich dann auf dem Filter und die rothe Brühe wird in der unten stehenden Bütte aufgefangen. In der oberen Farbbütte bleibt noch ein Rückstand. Man schöpft denselben zweckmässig in eine Holzwanne und schlämmt denselben dort so lange mit Wasser auf, bis er keine Farbe mehr abgibt. Den wässerigen Auszug bringt man später mit der Rohfarbe in die Auszugsbütte, den Rückstand wirft man weg. Die Rohfarbe wird zur Beförderung des Abtropfens mit einem Holzspatel umgestochen und ist dann zur Extraction fertig. Diese Rohfarbe besteht aus Methylenblau, Schlammrückstand, mit Methylenblau angefärbtem Schwefel und Steinsalzrückstand.

Das rothe Filtrat wird auf Zinkfarbe verarbeitet. Zur Aufarbeitung der rothen Brühe werden 36 k Zinkstaub mit wenig Wasser zum Brei angerührt; auf eine Bütte kommen also 12 k Zink. Das Eintragen des Metallteiges geschieht mit einem eisernen Löffel und zwar gibt man von 10 zu 10 Minuten in jede Bütte einen Löffel voll unter heftigem Umrühren zu. Die Flüssigkeit arbeitet und schäumt, Ströme von Schwefelwasserstoff entweichen. Man trägt so lange Zink ein, bis die Brühe farblos geworden ist. Unter tüchtigem Umrühren wird nun noch in jede Bütte ein Ballon = 70 k Eisenchlorid zugesetzt, wobei eine tiefblaue Lösung entsteht, aus welcher sich das Blau in Folge des Gehaltes an Salz und Chlorzink unmittelbar und ohne weiteres Zuthun ausscheidet.

Zur Aufarbeitung der Rohfarbe wird die Lösebütte mit Wasser angefüllt und mit Dampf auf 24° gebracht. In das mit etwa 18 k Eisenchlorid versetzte Wasser bringt man die Rohfarbe von 6 Bütten, rührt durch bis zur vollständigen Sättigung des Wassers mit Farbstoff und anhängenden Salzen, lässt absitzen und streut zur besseren Klärung der Flüssigkeit noch einige Hände voll Kochsalz über die Oberfläche der Farblösung. Nach etwa 12stündiger Ruhe decantirt man die Farbbrühe mittels eines Hebers auf ein Filter. Nach weiteren 2 Stunden befindet sich das ganze Filtrat in der unten stehenden Bütte. Beim Anfiltriren der Lösung lässt man zweckmässig die ersten trüben Antheile auf ein zweites, ebenfalls über der Bütte liegendes Filter laufen; sobald die Lösung klar ist, filtrirt man durch ein anderes Filter. Das Filtrat wird nun mit 200 k reinem Kochsalz und 30 k Chlorzink vollständig ausgesalzen. Hat man sich davon durch die Papierprobe überzeugt, so filtrirt man durch ein untergestelltes Filter sogleich ab. Ehe die Farbe aufs Filter läuft, lässt man sie durch ein feines Sieb gehen, um die gröberen Bestandtheile des Kochsalzes zurückzuhalten. Der Farbstoff wird schliesslich vollkommen abtropfen gelassen. Die Auszugsbütte wird dann zu weiterer Extraction von Farbstoff wieder mit Wasser aufgefüllt, auf 24° angewärmt und mit 18 k Eisenchlorid versetzt. Der auf dem Filter verbliebene Rückstand wird ebenfalls eingerührt und der Inhalt genau wie beim 1. Auszug weiter behandelt. Bei der dritten Extraction gibt man nur ungefähr 9 k Eisenchlorid zu, im Uebrigen wird wie zuerst verfahren. Dieser Auszug liefert nun, da alle Salze ausgezogen sind, die schönste, stärkste und reinste Farbe. Vor Allem findet sich in diesem Auszuge kein Methylenroth mehr vor. War die Farbe sehr ergiebig, so muss man unter Umständen noch einen 4. Auszug machen; gewöhnlich genügen jedoch drei. Der beim letzten Auszuge auf dem Filter und in der Bütte verbleibende Rückstand kommt in die Kochbütte, wo er mit Salzsäure aufgeschlossen wird.

Die Kochbütte wird zur Hälfte mit Wasser angefüllt, der gut durchgerührte Inhalt mit 15 k Salzsäure versetzt und zum Kochen erhitzt. Die anfangs stark blaue Flüssigkeit wird blassblau und unter Umständen auch farblos; salpetrige Säure entweicht. Sobald die Masse kocht, gibt man 30 k Eisenchlorid zu und filtrirt sofort in eine unten stehende Bütte ab. Der Zweck des Aufkochens ist die Reduction des auf fein vertheiltem Schwefel niedergeschlagenen bez. anhaftenden Methylenblau. Das Filtrat wird in der unteren Bütte noch mit 8 k Eisenchlorid nachoxydirt und dann mit ungefähr 150 k Steinsalz und 30 k Chlorzinklösung ausgesalzen. Sollte

der in der Kochbütte verbleibende Rückstand noch nicht ganz aufgeschlossen sein, was selten der Fall ist, so macht man noch einen zweiten Auszug, füllt hierbei die Bütte aber nur zu $^1/_4$ mit Wasser und behandelt weiter, wie oben beschrieben.

Die Zinkfarbe von 6 Ansatzbütten kommt in die Kochbütte und wird dort mit kaltem Wasser aufgerührt. Die Flüssigkeit wird dann 12 Stunden absitzen gelassen und in die unten stehende Bütte filtrirt. Das Filtrat wird mit 10 k Eisenchlorid, 150 k Steinsalz und 30 k Chlorzinklösung ausgesalzen und filtrirt. Der Filterrückstand kommt wieder in die Bütte zurück. Die Bütte wird zu $^1/_4$ mit Wasser gefüllt und wie oben weiter verfahren, aber nur mit 40 k Salz und 6 k Chlorzinklösung ausgefällt. Den zweiten Zinkfarbenauszug lässt man jedoch in der Regel weg und arbeitet so, dass man, wenn die Kochfarbe aus der Rohfarbenbütte in die Kochbütte kommt, eben mit dem ersten Auszuge der Zinkfarbe fertig ist. Es wird auf diese Weise zweckmässig der Rückstand der Zinkfarbe mit der Kochfarbe aufgearbeitet.

Der Aufarbeitung der Rohfarbstoffe gemäss erhält man 3 Sorten von Reincarmin: Reinfarbe, Zinkfarbe und Kochfarbe auf dem Filter. Nach jeder Filtration wird der Farbstoff auf dem Filter zusammengekratzt und in einem wollenen Spitzfilter abtropfen gelassen; dort läuft die letzte Salzbrühe ab. Die gut abgetropften Farbstoffe werden dann in einem Fasse gemischt und zur Mischung soviel Wasser zugesetzt, bis sich eben anfängt, auch Farbstoff und nicht bloss Salz zu lösen, d. h. bis ein Streifen Filtrirpapier, mit der Lösung befeuchtet, sich schwach blau färbt. Der einige Stunden sich selbst überlassene Teig wird hierauf durch Filterbeutel filtrirt, in starke Baumwolltücher eingeschlagen und unter der Spindelpresse ausgepresst. Die Pressfarbe, d. h. die so erhaltenen Presskuchen werden auf Zinkblechen vertheilt mittels Holzspatel zerschnitten und in der mit Dampfröhren geheizten Trockenstube bei etwa 60° getrocknet. Statt die 3 Farbsorten in der angegebenen Weise zu mischen, kann man auch jede für sich aufarbeiten. Dann ist die Reinfarbe die farbkräftigste und reinste, die Kochfarbe die schwächste. Werden diese Farbstoffe für sich angewässert, so ist die Reinfarbe blau, die Zinkfarbe und die Kochfarbe grau. Ebenso verhalten sich die gepressten und getrockneten Farbstoffe. Die Ausbeute beträgt für jede Bütte 5 bis 6 k Farbstoff. Der in der Kugelmühle gemahlene Farbstoff bildet ein bronzefarbenes Pulver.

Nach einem anderen Verfahren oxydirt man Dimethylparaphenylendiamin bei Gegenwart von Thiosulfaten, oder man lässt letztere auf das Oxydationsproduct dieser Base einwirken; es entsteht die Thiosulfosäure des Dimethylparaphenylendiamins. Diese lässt sich durch Oxydation mit parafreien Monaminen zu den Indamin-Thiosulfosäuren combiniren, welche sich in oben angedeuteter Weise in die Leukoverbindungen der Methylenblaufarbstoffe umwandeln lassen. Durch Reduction mit Zinkstaub geht die Thiosulfosäure unter Schwefelwasserstoffabspaltung in das Mercaptan des Dimethylparaphenylendiamins: $(CH_3)_2N-C_6H_3.NH_2.SH$, über. Aus letzterem kann durch Oxydation das Disulfid

$$(CH_3)_2NC_6H_3S-SC_6H_3N(CH_3)_2$$

erhalten werden. Dasselbe entsteht auch aus den Thiosulfosäuren unter Abspaltung von Schwefeldioxyd, wenn diese mit Alkalien oder Säuren behandelt werden. Die Mercaptane der Paradiamine condensiren sich bei Gegenwart von Oxydationsmitteln leicht mit parafreien Monaminen und bilden die Mercaptane der entsprechenden Indamine. Diese sind den entsprechenden Leukothiazimen isomer und gehen in diese über. Aus den Leukokörpern lassen sich die Farbstoffe leicht durch Oxydation mit Eisenchlorid gewinnen.

Lauth's Violett, Thionin, $N\begin{cases} C_6H_3.NH_2 \\ S \\ C_6H_3.NH.HCl \end{cases}$, wird hergestellt durch Oxydation von p-Phenylendiamin in saurer schwefelwasserstoffhaltiger Lösung (J. 1883 u. 1884). Bernthsen erhitzt 10 Th. Diphenylamin mit 4 Th. Schwefel am Rückflusskühler auf 250 bis 300° während 2 Stunden oder so lange, bis die Beendigung der Reaction sich durch das Aufhören der Schwefelwasserstoff-Entwickelung anzeigt. Zur Reinigung des so erhaltenen rohen Thiodiphenylamins wird dasselbe destillirt und das

hellgelbe, krystallinisch erstarrende Destillat mehrfach aus Alkohol umkrystallisirt. Zur Nitrirung trägt man dasselbe unter gutem Kühlen und Umrühren nach und nach in 5 Th. Salpetersäure von 40° B. Die erhaltene breiartige Mischung wird dann in viel kaltes Wasser eingetragen und die sich als hellgelbes Pulver ausscheidende Nitroverbindung filtrirt und gewaschen. Dieselbe ist schwer löslich in Alkohol und Benzol, leichter löslich in Eisessig. Statt freier Salpetersäure lassen sich auch die bekannten Nitrirungsgemische anwenden. Zur Reduction dieses nitrirten Thiodiphenylamins eignen sich die üblichen Reductionsmittel, z. B. Zinnchlorür, Eisen, Zinn oder Zink und Salzsäure o. dgl. Unter Anwendung von Zinn und Salzsäure verläuft die Reduction in der Wärme sehr schnell, die Nitroverbindung löst sich auf und es entsteht eine farblose Lösung, aus welcher nach der Entfernung des Zinnes durch Schwefelwasserstoff bez. Zink durch Eindampfen das salzsaure Salz der Leukobase bez. eine Chlorzinkdoppelverbindung desselben erhalten wird. Die Leukoverbindung ist dadurch charakterisirt, dass sie beim Uebersättigen mit Ammoniak sowie in Berührung mit irgend einem Oxydationsmittel sich sofort in einen violetten Farbstoff umwandelt.

Zur Oxydation des Reductionsproductes kann man die mittels Zink entzinnte farblose Lösung anwenden. Auf Zusatz von Eisenchlorid bis zum schwachen Vorwalten desselben entsteht sofort eine intensiv violette Fällung des Schwefel haltigen Farbstoffes, welche, wenn nöthig, durch Zusatz von Kochsalz vervollständigt werden kann. Nach dem Abfiltriren des Niederschlages kann derselbe durch Umkrystallisiren aus siedendem Wasser weiter gereinigt werden; auch erhält man den Farbstoff völlig rein und in Gestalt feiner Krystallnadeln, wenn man seine concentrirte wässerige Lösung durch Zusatz von Salzsäure fällt. Im trockenen Zustande ist der Farbstoff ein metallisch glänzendes, grünes Krystallpulver, löslich in concentrirter Schwefelsäure mit grüner Farbe, welche bei steigendem Wasserzusatze zuerst in ein reines Blau und dann in Violett übergeht. Die durch Alkalien in Freiheit gesetzte Farbstoffbase ist roth und in Aether mit gelbrother Farbe löslich. Der Farbstoff fixirt sich direct auf thierischer Faser und eignet sich besonders zum Färben von animalisirter oder tannirter Baumwolle. — Durch den Eintritt von Alkoholradicalen in das Farbstoffmolecül entstehen Farbstoffe von violettblauem bis blaugrünem Tone (vgl. J. 1886, 460).

Primulin ist jetzt im Handel unter den Namen Polychromin, Thiochromogen, Chamäleongelb, Sulphin, Aureolin u. s. w. Beim Erhitzen von Paratoluidin mit Schwefel im Verhältniss von 4 At. des letzteren zu 2 Mol. des ersteren findet ein Verlust von Schwefelwasserstoff statt:

$$2\,C_7H_9N + S_4 = C_{14}H_{12}N_2S + 3\,H_2S.$$

Das Reactionsproduct besteht zu etwa 50 Proc. aus Dehydrothiotoluidin, 40 Proc. Primulinbase und 10 Proc. von unverändertem Paratoluidin. Beim Erhitzen von Dehydrothiotoluidin mit Schwefel entsteht Primulinbase (J. 1889). Die so erhaltenen gelben Farbstoffe lassen sich leicht in Sulfosäuren überführen, welche ungebeizte Baumwolle gelb färben. Vermöge ihrer Amidogruppen können sie leicht diazotirt und mit Naphtol u. dgl. zu Azofarbstoffen gekuppelt werden. Man benutzt diese Eigenschaft hauptsächlich zur Erzeugung neuer Farbstoffe auf der Faser.

Thioflavine erhält man durch Behandlung von Dehydrothiotoluidin mit alkylirenden Mitteln (J. 1890). Nach Nietzki scheint das gebräuchlichste Handelsproduct „Thioflavin T“ das Trimethylchlorid des Dehydrothiotoluidins zu sein, besässe demnach die Constitution:

Das nur schwach basische Dehydrothioparatoluidin gewinnt durch die höhere Alkylirung einen stärkeren Basencharakter und wird dadurch zu einem basischen Farbstoff, welcher sich leicht auf tannirter Baumwolle fixirt. Es erzeugt schön gelbe, dem Auramin ähnliche Töne. — Durch Methyliren der Dehydrothiotoluidinsulfosäure entsteht ein gelber Farbstoff von sauren Eigenschaften (Thioflavin S).

Kanarin, Persulfocyan, $C_6N_4O_2H_4S_5$, entsteht durch Oxydation von Rhodankalium. In einem Gefässe werden 3 k Rhodankalium in 6 *l* heissem Wasser gelöst, 300 g chlorsaures Kalium hinzugefügt und nach Umrühren mit 2,4 k Salzsäure versetzt. Das Gemisch wird, wenn nöthig, schwach erwärmt, bis die nach einigen Minuten entstehende Reaction (ein leichtes Aufwallen an einzelnen Stellen) sich fast ganz gelegt hat. Dann stellt man das Gefäss in kaltes Wasser und fügt die übrigen 1,2 k chlorsaures Kalium und 3,6 k Salzsäure nach und nach in kleinen Posten hinzu. Die Temperatur des Gemisches muss während der Arbeit auf etwa 80° gehalten werden. Der gebildete orangefarbene Niederschlag wird mit heissem Wasser ausgewaschen, dann auf einem Leinwandseiher gesammelt und bis zur neutralen Reaction ausgewaschen, abgepresst und getrocknet. Die wässerigen Lösungen der Kanarinalkalisalze färben Baumwolle ohne vorheriges Beizen von maisgelb, gelb bis orange; die Farbe ist sowohl seifen-, wie lichtecht (vgl. J. 1899, 660).

Goppelsröder erhielt das Persulfocyan durch Elektrolyse einer wässerigen Lösung von Rhodankalium am positiven Pole als orangegelben Niederschlag. Er hat das Kanarin aber auch mit Hülfe der Elektrolyse auf den pflanzlichen und thierischen Fasern selbst gebildet und gleichzeitig befestigt (J. 1884).

Croissant und Bretonnière in Lavalle[1]) stellten zuerst durch Schmelzen von Sägespänen, Kleie, Papierabfällen u. dgl. mit Schwefel und Alkali in Wasser lösliche Farbstoffe her, welche Faserstoffe ohne Beize graubraun bis schwarz färbten. Obgleich die Färbungen billig und echt waren, fanden sie des hässlichen Geruchs wegen wenig Beifall. Erst in den letzten Jahren sind die Schwefelfarben von grosser Bedeutung geworden, nachdem — zuerst durch Vidal — von bestimmten chemischen Verbindungen ausgegangen wurde.

Nach Vidal erhitzt man im geschlossenen Gefäss 10 k Benzochinon, 5 k Schwefel, 4 k Chlorammonium und 6 k Aetznatron 6 Stunden lang auf eine Temperatur zwischen 160 und 210°; dann lässt man erkalten und zerkleinert das Product, welches man in diesem Zustande zum Färben benutzen kann. Der so erhaltene Farbstoff ist in Carbonaten oder Schwefelalkalien löslich mit einer charakteristischen flaschengrünen Färbung; verdünnte Säuren geben einen braunrothen, an der Luft schwarz werdenden Niederschlag. — Der Farbstoff hat die Eigenschaft, ungebeizte Pflanzenfaser in schwarzgrünen Tönen zu färben, welche, mittels Eisenchlorid oder Kaliumbichromat fixirt, in schwarzblau übergehen (J. 1896 u. 1899).

Einen Fortschritt bedeutete das Immedial-Schwarz von Casella & Cp. (J. 1899). Es wurde gefunden, dass ein ausgezeichneter Farbstoff erhalten wird, wenn man p-Oxy-o^1-p^1-dinitrodiphenylamin mit Schwefelalkalien und Schwefel erhitzt. Der Farbstoff färbt Baumwolle direct in tief blauschwarzen Tönen. Die Färbungen sind reibecht, lichtecht und vollkommen wasch- und walkecht. Das Ausgangsmaterial wird erhalten, indem man 1-3-Dinitro-4-chlorbenzol auf p-Amidophenol derart einwirken lässt, dass nur die Amidogruppe substituirt wird. Die Bildung des p-Oxy-o^1-p^1-dinitrodiphenylamins vollzieht sich z. B. glatt, wenn man die Componenten in alkoholischer Lösung im Molecularverhältniss bei Gegenwart von Acetaten auf einander wirken lässt. — 15 k p-Oxy-o^1-p^1-dinitrodiphenylamin werden mit 75 k krystallisirtem Schwefelnatrium und 30 k Schwefel bei Gegenwart von wenig Wasser allmählich bis etwa 140° erhitzt. Man hält einige Stunden bei dieser Temperatur, bis die Masse

1) J. 1874, 888; die Farbstoffe wurden „Patentfarben“ oder Cachou de Lavalle genannt. Eine Fabrik in Göttingen, welche schauderhafte Mercaptan-Gerüche verbreitete, wurde bald geschlossen.

nahezu völlig trocken ist. Dann erhitzt man, um den letzten Rest Wasser zu entfernen, kurze Zeit auf etwa 160°. Man erhält so den Farbstoff direct in löslicher Form in einem für den Gebrauch in der Färberei geeigneten Zustande. — Durch Säuren wird er aus seinen Lösungen gefällt und kann auf diese Weise isolirt und rein erhalten werden.

Casella fand, dass das Immedial-Schwarz sich mit Wasserstoffsuperoxyd auf der Faser oxydiren lässt und hierbei eine indigoblaue Farbe liefert. Jetzt wird diese Oxydation billigst durch Dämpfen unter Luftzutritt vorgenommen. Die Töne, welche so erzielt werden, sind den mit Indigo erhältlichen an Echtheit in mehrfacher Hinsicht überlegen. Insbesondere ist deren Wasch- und Reibechtheit eine bessere.

Nach Dahl (J. 1899) hat sich gezeigt, dass die Dinitrodiphenylamin-m-sulfosäure (leicht darstellbar aus m-Amidobenzolsulfosäure und 1:2:4-Chlordinitrobenzol) beim Schmelzen mit Schwefelalkali und Schwefel einen Farbstoff liefert, der bei Gegenwart von Schwefelalkali in Wasser leicht löslich ist und Baumwolle ohne Beize intensiv schwarz anfärbt. 60 k Schwefelnatrium ($Na_2S + 9\,aq$) werden mit etwa 5 k Wasser in einem eisernen Kessel geschmolzen und hierzu bei etwa 100° eine Mischung von 8 k Schwefelblumen mit 12 k Dinitrodiphenylamin-m-sulfosaurem Natron gegeben. Nach der ersten heftigen Reaction erhitzt man langsam weiter, bis die Temperatur in der Schmelze 200 bis 220° erreicht hat. Man hält bei dieser Temperatur so lange, bis die Masse trocken geworden. Die so erhaltene trockene schwarze Schmelze wird direct als Farbstoff benutzt.

Zur Darstellung brauner schwefelhaltiger Baumwollfarbstoffe erhitzt die Bad. Fabrik (J. 1901) Dinitroacetanilid, ($NO_2:NO_2:NHCOCH_3 = 4:2:1$), mit Schwefel und Schwefelalkalien. In einem eisernen, mit Rührwerk versehenen Kessel, der im Oelbade erwärmt wird, schmilzt man 250 g krystallisirtes Schwefelnatrium und 100 g Schwefel. Nachdem der Schwefel sich gelöst hat, trägt man bei etwa 130° 65 g Dinitroacetanilid ein und steigert die Temperatur langsam auf 220°. Sobald die Schmelze so zähflüssig geworden ist, dass sie nicht mehr umgeschaufelt werden kann, wird sie auf Eisenbleche in flacher Schicht aufgetragen und im Luftbad bei etwa 200° mehrere Stunden gebacken. Die so erhaltene Schmelze ist in schwefelnatriumhaltigem Wasser leicht mit rothbrauner Farbe löslich und kann direct zum Färben Verwendung finden. — Verwendet man statt der vierfachen Menge Schwefelnatrium die fünffache Menge und verfährt im Uebrigen in der gleichen Weise, so erhält man einen Farbstoff von reinem Braun.

Zur Darstellung eines grünen schwefelhaltigen Farbstoffes wird nach Geigy (J. 1901) p-Nitrophenol ohne vorherige Reduction mit gesättigten Lösungen von Schwefel in Schwefelnatrium bei etwa 200 bis 240° verschmolzen. 100 k krystallisirtes Schwefelnatrium werden geschmolzen, mit 40 k Schwefel versetzt und so lange gekocht, bis dieser gelöst ist; hierauf gibt man 17 k p-Nitrophenol hinzu (welches vorher in das Natriumsalz übergeführt werden kann). Die Schmelze wird alsdann so lange bei 200 bis 240° gehalten, bis sie trocken geworden ist. Sie kann direct zum Färben verwendet werden.

Die Elberf. Farbenfabriken (J. 1901) haben gefunden, dass man aus den mono- und dimethylirten Derivaten des Amidodinitrodiphenylamins durch Erhitzen mit Schwefelalkalien und Schwefel, mit Alkalipolysulfiden, Gemengen von Schwefel und Alkali oder analog wirkenden Substanzen werthvolle olivgrüne, direct färbende Baumwollfarbstoffe erhalten kann, die sich neben ihrer schönen Nüance im Besonderen durch ihre hervorragende Wasch- und Lichtechtheit auszeichnen. Die methylirten Producte kann man leicht in der Weise gewinnen, dass man Dinitrochlorbenzol auf die einseitig mono- und dimethylirten Diamine der Benzolreihe einwirken lässt. — 80 k trockenes Schwefelnatrium, 60 k Schwefel und 30 *l* Wasser werden in einem eisernen Kessel, an dem sich ein Rührwerk befindet, auf 90 bis 100° erhitzt und in dieses Gemisch 40 k Dimethyl-p-amidodinitrodiphenylamin eingetragen. Darauf erhöht man unter Umrühren die Temperatur auf 150 bis 160°, und wenn die Schmelze fest geworden ist, so steigert man ganz allmählich die Temperatur bis auf 280 bis 290° und fährt mit dem Erhitzen fort, bis eine Zunahme der Farbstoffbildung nicht mehr zu bemerken ist. Nach dem Erkalten bildet das entstandene Product ein schwarzes Pulver, das sich mit gelboliver Farbe in Wasser löst und Baumwolle in mit Kochsalz und Schwefelnatrium versetzten heissen Bädern in intensiven olivgrünen Tönen färbt, die beim Nachbehandeln mit Oxydationsmitteln grünstichiger werden. (Vgl. J. 1898, 616.)

Verfahren zur Darstellung neuer blauer Baumwollfarbstoffe derselben Farbenfabriken (J. 1900) besteht darin, dass man $\alpha_1\alpha_4$-Amidonaphtol, $\alpha_1\alpha_4$-Dioxynaphtalin, deren Sulfosäuren oder die $\alpha_1\alpha_4$-Chlornaphtolsulfosäuren bez. die aus Diazoverbindungen und $\alpha_1\alpha_4$-Amido-

naphtolsulfosäuren erhältlichen Azofarbstoffe mit Schwefel und Schwefelalkali, oder mit Alkalisulfiden, oder Gemengen von Schwefel und Alkali bez. mit analog wirkenden Substanzen in Gegenwart von Zink oder Zinkverbindungen auf höhere Temperaturen erhitzt. Es werden z. B. 20 k gepulvertes Chlorzink (wasserfrei) in eine Auflösung von 132 k einer 38proc. $\alpha_1\alpha_4$-Amidonaphtol-$\alpha_2\beta_1$-disulfosäurepaste in 46 *l* Natronlauge (1 : 3) eingerührt und dann 87 k trockenes Schwefelnatrium und 82 k Schwefelblumen hinzugesetzt. Die Mischung wird in einem eisernen Kessel unter fortwährendem Rühren mittels Metallbad langsam auf 200° (Temperatur im Metall) und so lange bei dieser Temperatur erhitzt, bis die anfangs dünnflüssige Schmelze fest wird und sich leicht zu einem trockenen Pulver zerstossen lässt. Nachdem der Kessel verschlossen ist, wird die Temperatur auf 240° gesteigert und die Schmelze weitere 4 Stunden bei 240° gehalten. Die so erhaltene blauschwarze pulverige Masse färbt, am besten in kochenden Bädern unter Zusatz von Kochsalz oder von Kochsalz und Soda, Baumwolle direct in blauen indigoähnlichen alkali- und lichtechten Tönen an. — In analoger Weise werden ähnliche blaue Farbstoffe erhalten, wenn man in obigem Beispiele statt der $\alpha_1\alpha_4$-Amidonaphtol-$\alpha_2\beta_1$-disulfosäure andere $\alpha_1\alpha_4$-Amidonaphtolsulfosäuren, das $\alpha_1\alpha_4$-Amidonaphtol oder die $\alpha_1\alpha_4$-Chlornaphtolsulfosäuren verwendet.

Zur Darstellung eines blauen Baumwollfarbstoffes reducirt man nach Angabe der Höchster Farbwerke (J. 1901) $\alpha_1\alpha_4$-Dinitronaphtalin mit 2 Mol. Natriumdisulfid, versetzt die erhaltene rothe Lösung mit Natriumbisulfit und scheidet den Farbstoff nach eingetretener Umwandlung mit Salzsäure ab. — Die aus 500 k Schwefelnatrium, 5 hl Wasser und 65 k Schwefel erhaltene Natriumdisulfidlösung wird mit 20 hl Wasser verdünnt und unter Umrühren mit 200 k $\alpha_1\alpha_4$-Dinitronaphtalin langsam versetzt. Durch gelindes Erwärmen wird die Temperatur auf 30° gebracht; sie steigt dann durch die eintretende Reaction allmählich auf 50°. Nach 1- bis 2stündigem Rühren und Belassen auf dieser Temperatur ist kein unverändertes Dinitronaphtalin mehr vorhanden. — Die rothe Lösung wird filtrirt und kalt mit 500 k einer etwa 38proc. Natriumbisulfitlösung versetzt. Die intensiv rothe Lösung geht rasch in gelbbraun über. Nach etwa 12stündigem Stehen ist sie blau geworden, wird mit 120 k Salzsäure versetzt und auf 60 bis 80° erhitzt. Der Farbstoff scheidet sich als blauer Niederschlag ab, der abfiltrirt und gewaschen wird. In Lösung bleibt in geringer Menge ein blauvioletter Farbstoff, der ausserordentlich leicht löslich und durch Kochsalz nicht fällbar ist. Die mit diesem Farbstoff erzielten Färbungen sind sehr beständig.

Heute liefern besonders die Elberfelder Farbenfabriken in ihren bez. Katigen-Farbstoffen, Casella mit ihren Immedial-Farben, die Basler Fabrik mit ihren Pyrogen-Farbstoffen — mit Ausnahme von Roth und Scharlach — fast alle Färbungen, welche sich durch Echtheit auszeichnen und schon jetzt von grosser Wichtigkeit sind (vgl. Färberei). Die chemische Constitution dieser Farbstoffe ist noch unbekannt.

Sonstige organische Farbstoffe.

Die Gallussäure wird zur Herstellung von verschiedenen Farbstoffen verwendet (vgl. J. 1891, 725), so von Gallocyanin (S. 96), Galleïn, Cöruleïn und Galloflavin (vgl. J. 1890, 723).

Zur Darstellung gelber und gelbbrauner Farbstoffe werden nach Bad. Anilinfabr. (J. 1897) 100 k Gallussäure in 1600 k Schwefelsäure von 66° B. aufgelöst und diese Lösung auf 0° bis + 5° abgekühlt. Man trägt nun langsam unter Rühren 126 k Benzoïn ein und rührt noch 24 Stunden lang. Alsdann wird die Masse in 80 hl Wasser gegossen und der als Niederschlag sich ausscheidende Farbstoff abfiltrirt und ausgewaschen.

Galleïn, $C_{20}H_{10}O_7$ oder $C\begin{cases} C_6H_2.OH.O \\ O \\ C_6H_2.OH.O \\ C_6H_4.CO.O \end{cases}$, entsteht bei der Einwirkung des Phtalsäureanhydrides auf Pyrogallol in derselben Weise, wie Phtalsäureanhydrid mit Resorcin sich zu Fluoresceïn verbindet (vgl. S. 79). Zu seiner Darstellung erhitzt man nach Baeyer's Vorschrift 1 Th. Phtalsäureanhydrid mit 2 Th. Pyrogallol während

einiger Stunden auf 190 bis 200°, bis die Schmelze dick wird. Die erkaltete Schmelze wird in Alkohol gelöst, mit Wasser gefällt und das ausgeschiedene Galleïn durch wiederholtes Umlösen und Ausfällen gereinigt. In der Technik geht man nicht vom Pyrogallol aus, sondern man erhitzt ein Gemisch von Gallussäure und Phtalsäureanhydrid auf 190 bis 200°. Bei dieser Temperatur zerfällt die Gallussäure in Pyrogallol und Kohlensäure; letztere entweicht, während das erstere sich mit dem Phtalsäureanhydrid zu Galleïn verbindet. Der Farbstoff wird auch Alizarinviolett oder Anthracenviolett genannt.

Cöruleïn, $C_{20}H_8O_6$, bildet sich, wenn man Galleïn in concentrirter Schwefelsäure löst und auf 190 bis 200° erhitzt; Galleïn verliert 1 Mol. Wasser und gibt den auch Alizaringrün und Anthracengrün genannten Farbstoff.

Die bräunlich-rothen Tinten des Galleïns lassen sich ebenso leicht, aber schöner und echter mit Alizarin erzeugen, dagegen sind die prächtigen Olivetöne des Cöruleïns durch ihre grosse Licht- und Seifenechtheit, sowie durch die Leichtigkeit und Sicherheit ihrer Anwendung dem Kattundrucker geradezu unentbehrlich geworden. Galleïn und Cöruleïn werden ähnlich dem Gallocyanin am besten mit Chromsalzen befestigt. Die wasserlösliche Bisulfitverbindung des Cöruleïns wird weniger häufig angewandt, als das pastenförmige Cöruleïn des Handels, dem man Bisulfit zusetzt, um in der Druckfarbe selbst die wasserlösliche Doppelverbindung zu erzeugen.

Galloflavin, $C_{13}H_6O_9$, entsteht durch Oxydation von Gallussäure in alkalischer Lösung durch atmosphärische Luft. Nach Angabe der Bad. Anilinfabr. (J. 1887) werden 5 Th. Gallussäure in 80 Th. Alkohol von 96° Tr. und 100 Th. Wasser gelöst. Die auf 5 bis 10° abgekühlte Lösung wird dann mit 17 Th. Kalilauge von 30° B. langsam und unter gutem Umrühren vermischt und bei einer 10° nicht übersteigenden Temperatur der Einwirkung der atmosphärischen Luft ausgesetzt. Zu diesem Zweck leitet man entweder einen kräftigen Luftstrom durch die alkalische Lösung oder man setzt dieselbe in dünnen Schichten der Luft aus, indem man durch Anwendung passend construirter Apparate oder Rührvorrichtungen für stetige Erneuerung der Oberfläche sorgt. Das Fortschreiten der Oxydation gibt sich durch die zunehmende olive- bis grünbraune Färbung der Lösung und durch die allmählich erfolgende Abscheidung eines krystallinischen Niederschlages, des Kaliumsalzes der neuen Farbstoffsäure zu erkennen. Zur Controle der Operation nimmt man von Zeit zu Zeit eine Probe, filtrirt dieselbe, schüttelt das Filtrat mit Luft und beobachtet, ob sich nach einiger Zeit noch ein in verdünnter Salzsäure unlöslicher Niederschlag des Kaliumsalzes ausscheidet. Findet keine fernere Krystallabscheidung mehr statt, so unterbricht man die Behandlung, um eine weitergehende Oxydation und Zerstörung des entstandenen Farbstoffes zu vermeiden. Der Krystallbrei wird dann schnell filtrirt, abgepresst und zum Zweck fernerer Reinigung in warmem Wasser gelöst. Die Lösung wird bei etwa 50° mit Salzsäure oder Schwefelsäure schwach übersättigt und aufgekocht, bis die ausgeschiedene Farbstoffsäure sich in ein Haufwerk flimmernder, hellgrüngelber Krystallblättchen umgesetzt hat, welche von der rothbraunen Lösung durch Filtriren getrennt werden. Nach Auswaschen mit lauwarmem Wasser ist der Farbstoff zum Färben und Drucken direct verwendbar.

Styrogallol. Zimmtsäure und Gallussäure vereinigen sich bei Gegenwart eines wasserentziehenden Mittels nach der Gleichung:

$$C_6H_5 . CH : CH . COOH + C_6H_2(OH)_3COOH = C_{16}H_{10}O_5 + 2\,H_2O.$$

Unter denselben Umständen gibt auch Tannin (Digallussäure) das gleiche Condensationsproduct. 10 Th. (1 Mol.) Zimmtsäure und 17 Th. (1 Mol.) Gallussäure werden mit 150 Th. concentrirter Schwefelsäure 2 bis 3 Stunden im Wasserbade auf 45 bis 55° erhitzt. Die Schmelze wird hierauf in viel kaltes Wasser eingegossen, wobei sich das Styrogallol als blassgrün gefärbtes, aus mikroskopischen Nädelchen

bestehendes Pulver abscheidet, das man anhaltend mit kochendem, etwas essigsäurehaltigem Wasser wäscht. Das Styrogallol ist ein Farbstoff, welcher ähnlich dem Nitroalizarin gelb- bis schwarzbraune Töne mit Beizen erzeugt. Die Färbungen sind seifenecht. Das Styrogallol lässt sich durch Erwärmen mit rauchender Schwefelsäure u. s. w. in eine gelb gefärbte, in kaltem Wasser schwer, in kochendem leicht lösliche Sulfosäure überführen, die Wolle hellgelb färbt (J. 1887).

Purpurogallin durch Behandeln von Pyrogallol mit Kaliumferrocyanid (J. 1888).

Beizenfärbende Oxyketonfarbstoffe erhält man durch Schmelzen von Pyrogallol und Benzoësäure mit Chlorzink (J. 1889 u. 1890). — Beizenfärbende basische Farbstoffe erhält man aus Pyrogallol und Amidobenzophenon (J. 1891).

Coerulignon (aus Holztheer) liefert mit aromatischen Aminen blaue Farbstoffe (J. 1897, 689).

Tartrazin. Das Natronsalz der Disulfo-diphenylizin-dioxyweinsäure erhält man durch Einwirkung von Phenylhydrazinmonosulfosäure (aus Diazoamidobenzol) auf Dioxyweinsäure (J. 1887 u. 1891). Es werden z. B. 10 Th. dioxyweinsaures Natron in 30 Th. Wasser vertheilt und mit 35 Th. Salzsäure von 20° B. versetzt. Zu der so entstandenen klaren Lösung setzt man dann eine Lösung von 12,8 Th. Phenylhydrazinchlorhydrat in 100 Th. Wasser und erwärmt gelinde. Es scheidet sich ein gelber voluminöser Niederschlag aus; nach 12stündigem Stehen wird dieser auf einem Filter gesammelt und getrocknet. Der so erhaltene lichtgelbe Farbstoff ist in Alkalien und Alkohol leicht und vollständig, in Wasser schwer und unvollständig löslich. — Nach einer zweiten Vorschrift werden 10 Th. dioxyweinsaures Natron mit 16 Th. Wasser angerührt und auf etwa 40° erwärmt; bei dieser Temperatur werden die zur Lösung des Salzes erforderlichen 13 Th. Salzsäure zugegeben. Die Lösung wird filtrirt und mit einer klaren Lösung von 20 Th. Phenylhydrazinsulfosäure (aus Sulfanilsäure) in 60 Th. Wasser und 10 Th. 30proc. Natronlauge gemischt. Man erwärmt eine Zeit lang auf etwa 80°. Nach dem Erkalten wird der ausgeschiedene gelbe Farbstoff filtrirt, gepresst und getrocknet; derselbe ist leicht in Wasser löslich, unlöslich in Alkohol und gibt reines lichtbeständiges Gelb auf thierischer Faser.

In entsprechender Weise wird aus Phenylhydrazin-p-sulfosäure mit Isatin das Isatingelb erhalten (J. 1887, 733); Isatin mit Piperidin gibt Isatinblau (J. 1891, 730); fernere Piperidinfarbstoffe (J. 1889, 757).

Bernsteinsäure-Rhodamin. 5 k Bernsteinsäure oder Bernsteinsäureanhydrid werden mit 12 k m-Oxydimethylanilin und 2 k Chlorzink während 3 Stunden auf 170° im Oelbade erhitzt. Die Schmelze wird nach dem Erkalten fein gepulvert und in heisser Salzsäure gelöst. Beim Abkühlen des Filtrats scheidet sich das salzsaure Salz des Bernsteinsäurerhodamins in schönen braunen Nadeln aus (J. 1890 u. 1891). — Nach fernerer Angabe (J. 1893) wurden 18 k Tetramethylbernsteinsäurerhodamin (salzsaures Salz) mit einer Lösung von 1 k Chlormethyl in 4 k Holzgeist unter Zusatz von 25 *l* Natronlauge von 32° B. in einem emaillirten Autoclaven im kochenden Salzbad 12 Stunden lang erhitzt. Man destillirt den Holzgeist ab, löst in heissem Wasser, eventuell unter Zusatz von etwas Salzsäure, filtrirt, salzt mit Kochsalz und eventuell etwas Chlorzink aus, löst den abgeschiedenen und abfiltrirten Farbstoff abermals in heissem Wasser, fällt wieder in gleicher Weise, filtrirt, presst und trocknet.

Russ wird hergestellt durch unvollständige Verbrennung von Harz, Gastheer u. dgl. Die Russöfen bestehen aus einem oder aus zwei schwach aufsteigenden Verbrennungsschächten *A* (Fig. 57 u. 58 S. 120), in welchen der zu verbrennende feste Rohstoff von vorn eingeworfen, der Theer oder die Oele aber aus den darüber stehenden Gefässen *a* mittels eiserner Röhren eingeleitet werden. Die Russgase treten von da in

das erste massive Kühlgewölbe *B* durch *b* in das darüber hinweglaufende lange Gewölbe *C*, dann in den durch Zwischenwand in zwei senkrechte Hälften getheilten

Fig. 57.

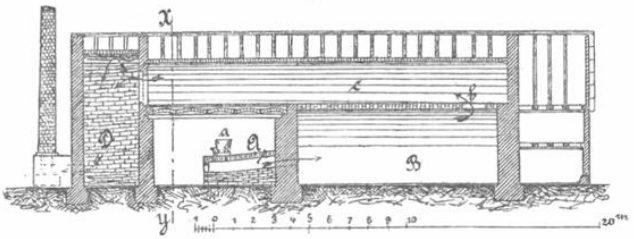


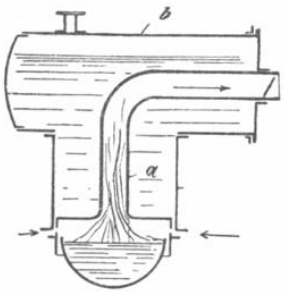
Fig. 58.

Thurm *D* und von hier durch einen Regulirschornstein in die Luft. Ein quer durch die Hälfte des Thurmes gespanntes grobmaschiges Tuch bezweckt die Zurückhaltung der letzten Russreste.

Jeden Dienstag früh wird mit dem Verbrennen der Materialien begonnen und solches bis Samstag Abend mit jedesmaliger Unterbrechung von abends 9 oder 10 Uhr bis morgens 4 oder 5 Uhr fortgesetzt. Sonntags kühlen die Oefen aus und Montags werden sie entleert. Aus 100 Th. Theer erhält man 25 Th., aus 100 Th. Harzrückständen 20 Th. Russ (J. 1886, 528).

Feinere Russsorten erhält man durch Verbrennen von Paraffinölen u. dgl. in Lampen; die Flamme schlägt gegen kalte Flächen, an denen sich der ausgeschiedene Kohlenstoff als Lampenruss niederschlägt. Nach Wegelin wird durch Abkühlen der Flamme eine Veränderung des specifischen Gewichtes des erhaltenen Russproductes erreicht. Soll die Verminderung der spec. Dichte des Russes sehr gross sein, so muss auch die Flamme entsprechend stark abgekühlt werden, und es empfiehlt sich dann, als die Hitze aufnehmenden Wärmeleiter, Wasser zu verwenden. Nach Fig. 59 tritt die Wärme direct von der Flamme durch den Ofenmantel *a* hindurch an die im Kessel *b* befindlichen Wassermengen. Soll das specifische Gewicht jedoch geringere Abweichungen erfahren, so darf die Abkühlung der Verbrennungsflamme auch keine so intensive sein, man schaltet daher vortheilhaft zwischen der Russflamme und dem als Wärmeleiter dienenden Wasser eine Schicht aus feuerfestem, die Wärme schlecht leitendem Material ein (J. 1899 u. 1900).

Fig. 59.



Vielfach wird auch Oelgas entsprechend verbrannt. Ferner soll Acetylen zersetzt werden (J. 1901).

Untersuchung der Farbstoffe. Bei der Untersuchung der Farbstoffe [1]) ist zu berücksichtigen, dass die in den Handel kommenden Farbstoffe oft Gemische sind.

Man bringt eine Spur von dem zu untersuchenden Farbstoffpulver auf ein Stückchen Filtrirpapier, dann hält man ein zweites Stückchen angefeuchtetes Filtrirpapier senkrecht im rechten Winkel gegen dasselbe und bläst auf den Farbstoff. Es werden dann die einzelnen Farbstoffkörner gegen das angefeuchtete Filtrirpapier geschleudert und lösen sich dort in Form strahliger

1) R. Gnehm und Lunge: Chemisch-technische Untersuchungsmethoden (Berlin 1900), Bd. 3, S. 737. — Vgl. Joffre (J. 1883, 610), O. N. Witt (J. 1886, 521), Goppelsröder (J. 1887, 779), Weingärtner (J. 1887, 781), Zetter (Zeitschrift f. chem. Ind. 1887, 2. 225).

und welliger Zeichnungen auf. War das Product ein einheitlicher Farbstoff, so sind alle von gleicher Farbe, lag aber ein Gemisch vor, so unterscheidet man deutlich jeden einzelnen Farbstoff und kann sogar einen Schluss ziehen auf die quantitative Zusammensetzung des Productes. Bei Azofarbstoffen hilft man sich mit der Eigenschaft dieser Farbstoffklasse, sich je nach ihrer Zusammensetzung mit verschiedener Farbe in Schwefelsäure zu lösen. Man gibt in ein rein weisses Porzellanschälchen concentrirte wasserhelle Schwefelsäure, streut vorsichtig einige Farbstoffkörner darauf und beobachtet die gebildeten Farbentöne. Auf diese Weise lässt sich ein Gemisch von Azofarbstoffen leicht erkennen, um so mehr, als dieses Verfahren sehr empfindlich ist. Ausser mechanischen Mischungen kommen auch innige Mischungen vor, wie z. B. durch gemeinsames Ausfällen zweier Farbstoffe erzeugt werden. In diesem Falle färbt man nach einander kleine Woll- oder Seidenstücke bis zur Erschöpfung des Bades aus, und vergleicht die erste Probe mit der letzten; sind diese stark verschieden, so lag jedenfalls kein einheitlicher Farbstoff vor. Ausser diesen Mischungen finden sich in den Farbstoffen gewöhnlich auch mineralische und organische Beimengungen. Es sind dies kohlensaures Kali und Natron, Kochsalz, Glaubersalz, Magnesiumsulfat und Dextrin. Kochsalz findet sich in fast jedem wasserlöslichen unkrystallisirten Farbstoff, meistentheils vom Fabrikationsprocess herrührend. Man verbrennt einen kleinen Theil des Farbstoffes und prüft auf Chlor. — Schwefelsaures Natron findet sich meistens in den Azofarbstoffen. Man löst den Farbstoff in Wasser, fällt denselben mit chemisch reiner Kochsalzlösung und prüft im nahezu farblosen Filtrat mit Chlorbaryum auf Schwefelsäure. — Schwefelsaure Magnesia wird nur in sehr seltenen Fällen anstatt schwefelsauren Natrons angewandt. — Kohlensaures Natrium bez. Kalium findet sich in den Phtaleïnen. Dextrin wird an seinem wanzenartigen Geruche beim Lösen des Farbstoffes in Wasser leicht erkannt. Man kann auch den Farbstoff mit concentrirtem Alkohol ausziehen, Dextrin bleibt ungelöst.

Auf den Nachweis der einzelnen Farbstoffe muss verwiesen werden; selbstverständlich beziehen sich die betr. Anweisungen nur auf die häufigeren älteren Farbstoffe.

Für den praktischen Gebrauch sind maassgebend die Probefärbungen:

Ein Streifen Baumwollstoff wird 10 bis 15 Minuten in einer mit wenig Seife, Soda oder Natriumphosphat versetzten Lösung des Farbstoffes gekocht, dann gespült; die Baumwolle ist gefärbt, das Bad mehr oder weniger erschöpft; directziehender Farbstoff.

In der Farbstofflösung entsteht durch Tannin und Natriumacetat ein Niederschlag; thierische Fasern werden in neutralem Bade gefärbt, Baumwolle nur schwach angefärbt; tannirte Baumwolle wird gefärbt; basische Farbstoffe.

In neutralem Bade wird Baumwolle nicht oder nur ganz leicht angefärbt, auch Wolle nicht; nach dem Ansäuern Wolle in der warmen Lösung leicht gefärbt; Säurefarbstoffe.

Werden Baumwolle und Wolle in saurem, basischem oder neutralem Bade nicht gefärbt, so liegt voraussichtlich ein Beizenfarbstoff vor. Man behandelt dann gebeizte Wolle oder Baumwolle 15 bis 30 Minuten in der warmen Farbstofflösung und wäscht.

Man verwendet auf eine bestimmte Menge Farbstoff — 0,1 bis 1 g — eine bestimmte Menge Faserstoff (5 g) und vergleicht die erhaltenen Färbungen. (Ein- und Ausfuhr am Schluss des Bandes.)