

fahrungsgemäss den gewöhnlichen Schmelzpunktdifferenzen zwischen Aniliden und Toluididen entspricht.

Die Darstellung des Monochloracetanilids aus dem Monochloracetamid dürfte ebenfalls ohne Schwierigkeiten gelingen.

### 357. A. W. Hofmann: Ueber einen neuen Farbstoff.

(Aus dem Berl. Univ.-Laborat. CCCXXXVI.)

Gelegentlich einer vor einigen Monaten der Gesellschaft mitgetheilten Notiz über Zusammensetzung und Bildungsweise des Chrysoïdins habe ich bereits darauf hingewiesen, wie gross die Vortheile sind, welche die Farbenindustrie aus den Arbeiten von Griess zu ziehen vermag.

Durch den Nachweis, welchen wir seinen Forschungen verdanken, dass die Diazokörper Amine, Amide und selbst Phenole zu fixiren im Stande sind, ist der Weg zur Erzeugung einer fast endlosen Reihe neuer Körper gegeben, und da sich viele von den auf diese Weise entstehenden Verbindungen als Farbstoffe erweisen, — z. B. das Azodiphenyldiamin (Anilingelb) der HH. Griess und Martius, und das Chrysoïdin der HH. Caro und Witt, — so war in der That der Industrie ein Gebiet erschlossen, dessen Grenzen sich noch nicht übersehen lassen. Dass dieses Gebiet bereits mit Eifer bebaut wird, erhellt aus einigen Versuchen, die ich der Gesellschaft kurz mittheilen will.

Vor einigen Tagen übergab mir Hr. Martius, dessen Freundschaft mich stets *au courant* aller neuen Erscheinungen im Bereiche der tinctorialen Industrien erhält, mehrere noch unerforschte Farbstoffe, welche neuerdings in den Handel gebracht werden.

Einer dieser Körper stellt, wie ich ihn erhielt, ein hellroth gefärbtes, schwach krystallinisches Pulver dar, dessen Tinte an den feurigen Glanz des Jodquecksilbers erinnert; ein anderer, entschieden krystallinischer, besitzt eine glänzend violette Farbe, so dass man ohne nähere Untersuchung hätte glauben können, das pflrsichblüthfarbige Chromchlorid vor sich zu haben.

Die rothe Substanz ist das Natronsalz einer organischen Säure, welchem nicht unerhebliche Mengen von Thonerde beigemischt sind. Sie löst sich ziemlich reichlich in heissem Wasser, weniger leicht in heissem Alkohol mit tief braunrother Farbe; die Lösungen, welche ein schönes ins Rothe spielendes Orange färben, krystallisiren beim Erkalten. In Aether ist das Salz unlöslich. Das Salz verträgt eine ziemlich hohe Temperatur ohne sich zu zersetzen. Beim stärkeren Erhitzen bläht es sich gewaltig auf — fast wie die Phraoschlangen — und hinterlässt schliesslich eine äusserst schwer verbrennliche Kohle.

Um die Säure zu gewinnen, wurde das Handelsproduct in siedendem Alkohol gelöst und die Flüssigkeit mit concentrirter Salzsäure

versetzt. Aus der tief violett gefärbten Lösung schieden sich beim Erkalten haarfeine, rothe Nadeln ab, denen hartnäckig eine Quantität Mineralsubstanz anhaftete. Nur durch oftmaliges Umkrystallisiren aus Alkohol und Salzsäure gelang es schliesslich, die letzte Spur von feuerbeständiger Materie hinwegzuschaffen.

Der reine Farbstoff stellt schön braunrothe Nadeln dar, welche sich in Wasser ziemlich leicht, noch leichter in Alkohol lösen; in Aether ist er unlöslich. Die freien Alkalien sowohl wie das Ammoniak lösen ihn leicht mit brauner Farbe. Aus der letztgenannten Lösung wird der Farbstoff durch Säuren wieder in krystallinischem Zustande ausgeschieden. Die Flüssigkeit nimmt in diesem Falle eine tief violette Färbung an. Der Farbstoff enthält Stickstoff und Schwefel. Die Analyse der bei 100° getrockneten Substanz führte zu Zahlen, welche sich, unter Mitberücksichtigung der bei der Untersuchung des Silber- und Bariumsalses gewonnenen Werthe durch die Formel



ausdrücken lassen.

	Theorie.		Versuch.	
C <sub>16</sub>	192	58.53	58.36	—
H <sub>12</sub>	12	3.66	4.15	—
N <sub>2</sub>	28	8.54	—	—
S	32	9.76	—	9.52
O <sub>4</sub>	64	19.51	—	—
	328	100.00.		

Die wässrige Lösung des Farbstoffs liefert auf Zusatz von Silbernitrat ein in schönen ziegelrothen Nadeln krystallisirendes Silbersalz. Fällt man die ammoniakalische Lösung, so entsteht ein anderer Niederschlag von braunrother Farbe, der keine krystallinische Structur zeigt.

Die Analyse des bei 100° getrockneten rothen Silbersalzes führte zu der Formel



welcher folgende Werthe entsprechen:

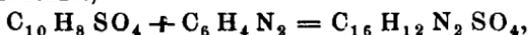
	Theorie.		Versuch.				
			I.	II.	III.	IV.	V.
C <sub>16</sub>	192	44.14	44.35	44.75	—	—	—
H <sub>11</sub>	11	2.53	3.11	3.32	—	—	—
Ag	108	24.83	—	—	—	24.95	25.41
N <sub>2</sub>	28	6.43	—	—	6.59	—	—
S	32	7.36	—	—	—	—	—
O <sub>4</sub>	64	14.71	—	—	—	—	—
	435	100.00.					

Die wässrige Lösung des Farbstoffs giebt auch mit löslichen Barium- und Calciumsalzen krystallinische Niederschläge. Die Barium-

bestimmung in dem Bariumsalze ergab 16.85 pCt. Barium. Die Formel  
 $C_{32} H_{22} Ba N_4 S_2 O_8$   
 verlangt 17.32 pCt. Barium.

Die Interpretation der aus der Analyse des Farbstoffes abgeleiteten Formel bot keine Schwierigkeit. Es konnte nicht bezweifelt werden, dass hier ein ähnlich gebildeter Körper vorliege wie das Chrysoidin. Hr. Griess hat bereits nachgewiesen, dass die Diazokörper ihre Verbindungsfähigkeit durch die Sulfogruppe nicht einbüßen, dass sie auch, wie bereits bemerkt, ausser Aminen Phenole fixiren können. Die Diazobenzolverbindung des Phenols hat bereits Hr. Griess selber dargestellt und über ähnliche Verbindungen desselben mit Naphtol und einigen zweisäurigen Phenolen wird Herr P. G. W. Typke, welcher dieselben in letzter Zeit eifrig studirt hat, in der Kürze berichten.

Ein Körper von der oben angegebenen Formel konnte daher entstanden sein durch Vereinigung von 1 Mol. Naphtolsulfosäure mit 1 Mol. Diazobenzol,



und diese Substanz konnte in zwei Modificationen aufgetreten sein, je nachdem man von der Sulfosäure des Alphanaphtols oder Betanaphtols ausgegangen war.

Oder aber es konnte sich eine Azosulfanilsäure mit einem der Naphtole verbunden haben,



und es waren auch hier wieder mehrere Modificationen möglich.

Oder es konnte endlich Diazonaphtalin und eine der Phenolsulfosäuren,



oder Azonaphtylaminsulfosäure und Phenol



als Baumaterial verwendet worden sein.

Das zugänglichste Material schien das Diazobenzol und eine der Naphtolsulfosäuren zu sein und in der That hat denn auch der Versuch alsbald ergeben, dass man bei der Einwirkung des Diazobenzols auf die Alphanaphtolsulfosäure in der That das neue Orange erhält.

Die Alphanaphtolsulfosäure wurde auf dem von Hrn. Schäffer <sup>1)</sup> angegebenen Wege, durch Digestion von Naphtol mit englischer Schwefelsäure auf dem Wasserbade erhalten. Die Lösung des zunächst gebildeten Bleisalzes wurde mit Schwefelwasserstoff entbleit und die Lösung der freien Säure nach dem Concentriren mit Natriumcarbonat gesättigt. Als die Lösung dieses Salzes mit einer Lösung von Anilinnitrat und von Kaliumnitrit vermischt wurde, entstand alsbald ein tiefrother Niederschlag von bemerkenswerther tinctorialer Kraft aber noch unrein.

<sup>1)</sup> Schäffer, diese Berichte II, 93.

Um ihn zu reinigen, wurde er in Ammoniak gelöst, wobei harzige Materien zurückblieben. Mit Säuren wurde bereits eine reinere Substanz gefällt und nachdem man dieselbe mehrmals aus einer siedenden Mischung von Salzsäure und Alkohol umkrystallisirt hatte, wurden schliesslich die schönen haarfeinen Nadeln erhalten, welche aus dem Handelsproducte dargestellt worden waren.

Zum Ueberfluss wurden die Nadeln noch in das schön krystallisirte rothe Silbersalz verwandelt, dessen Analyse 24.96 pCt. Silber ergab; die Theorie verlangt 24.83.

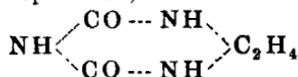
Ich will diese Notiz nicht schliessen, ohne zu erwähnen, wie sehr ich Hrn. Dr. Oscar Döbner, der sich mit Vorliebe dem Studium der tinctorialen Chemie gewidmet hat, für seine sachkundige Hilfe bei Ausföhrung der beschriebenen Versuche zu bestem Danke verpflichtet bin.

## Correspondenzen.

### 358. H. Schiff, aus Turin, 30. Juni 1877.

G. Dal Sie (Accad. dei Lincei, p. 151) hat den Pflanzentalg, Pinney-talg, untersucht, welcher erhalten wird, indem man die Früchte von *Vateria indica* (Malabar) mit Wasser auskocht. Dieser Talg bildet eine gelbgrüne Masse, welche bei 30° schmilzt und einen Harzgeruch verbreitet. Die Dichte beträgt 0.9102 bei 9.4°. Der Talg reagirt sauer und wird leicht verseift. Er besteht aus unverbundenen Fettsäuren und enthält 75 Th. Palmitinsäure auf 25 Th. Oelsäure. Schweflige Säure und andere zur Entfärbung von Fetten vorgeschlagene Mittel verändern den Talg nicht, nur Chlor bewirkt eine tiefer eingreifende Veränderung. Kurzes Kochen mit Salpeterlösung, welcher Schwefelsäure zugesetzt worden, bewirkt Entfärbung. Der Farbstoff verschwindet auch, wenn die zertheilte Masse an der Luft dem directen Sonnenlicht ausgesetzt wird. Die daraus verfertigten Kerzen brennen besser, als die aus gewöhnlichem Talg bestehenden und verbreiten beim Ausblasen keinen Geruch.

Gelegentlich meiner Untersuchungen über Harnstoffcondensationen mittelst Aldehydresidua hatte ich Liebig und Wöhler's Trigensäure, ihrer Bildungsweise entsprechend, als



betrachtet, d. h. als Tricyansäure, worin CO durch C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> ersetzt ist. Von jener Formel ausgehend hat Robert Schiff (Accad. dei Lincei, p. 144) versucht, Trigensäure durch directe Einwirkung von Aldehyd