

Beide Fractionen lieferten bei der sauren Reduction je ein schwer lösliches und ein leicht lösliches, salzsaures Amin.

Mit der Untersuchung dieser Amine, wie auch der Nitroverbindungen, aus welchen sie entstehen, bin ich noch beschäftigt und gedenke später zusammenhängend über die Ergebnisse zu berichten.

Technologisches Institut der Universität Berlin.

**471. Ernst Täuber und Franz Walder:
Ueber Bismarckbraun. III.**

(Eingegangen am 9. October.)

Unseren früheren beiden Mittheilungen über den gleichen Gegenstand¹⁾ wollen wir heute noch einige Angaben über die quantitative Zusammensetzung verschiedener Vesuvine und über die tinctoriellen Eigenschaften der einzelnen Bestandtheile des Farbstoffs hinzufügen.

Die Bestimmungen wurden durch fractionirte Extraction der betreffenden Farbstoffbasen mittels Benzol im Soxhlet'schen Apparate und Krystallisation der einzelnen Fractionen bewirkt. Das am leichtesten lösliche Triamidoazobenzol ging zuerst in Lösung und krystallisirte daraus in grösseren Krystallen, die sich durch Auslesen von dem Phenylendisazo-*m*-phenylendiamin trennen liessen. Später ging reine Disazobase in Lösung.

Da die im Extractionsapparate bleibende Base sich nach einiger Zeit zusammenballte, so wurde sie immer nach Verlauf eines Tages wieder getrocknet und fein zerrieben, um dann von Neuem extrahirt zu werden. Schliesslich wurde sie, um sie noch mehr zu lockern und dadurch dem Lösungsmittel leichter zugänglich zu machen, durch Salzsäure so weit wie möglich wieder in Lösung gebracht, aus der erkalteten Lösung mit Soda gefällt, abgesaugt, im Vacuum getrocknet und nun weiter erschöpfend mit Benzol extrahirt. Ein Theil blieb ungelöst. Auch die Salzsäure liess, wie angedeutet, eine gewisse Menge in Benzol unlöslicher Substanz zurück, sodass also neben Triamidoazobenzol und Phenylendisazo-*m*-phenylendiamin noch eine benzolunlösliche, basische und eine benzolunlösliche, nicht ausgesprochen basische Substanz in dem rohen Bismarckbraun aufgefunden wurden.

Beide benzolunlöslichen Bestandtheile konnten nicht in krystallisirten Zustand gebracht werden, weshalb wir über ihre Zusammensetzung keine bestimmten Angaben machen können. Einige Analysen der basischen Substanz zeigen, dass diese nur wenig Sauerstoff ent-

¹⁾ Diese Berichte 30, 2111 und 2899.

hält (C 62.6, 63.1, H 5.2, 4.8, N 29.5, 27.1); es dürfte daher im Wesentlichen die nichtbasische Substanz sein, welche aus der mit ausgesprochener Stickstoffentwicklung verbundenen Nebenreaction bei der Farbstoffdarstellung resultirt. Diese nichtbasische oder wenigstens sehr schwach basische Substanz wird durch den Farbstoff selbst in nicht unbeträchtlicher Menge in Lösung gehalten; denn sie findet sich auch in derjenigen Rohbase, welche aus einer filtrirten Farbstofflösung gefällt wird.

Zweifellos ist diese Substanz auch nicht ohne Einfluss auf die mit Bismarckbraun hervorgebrachten Färbungen. Wahrscheinlich ist ihr Einfluss ein ungünstiger, und die Bildung der Substanz bei der Farbstoffdarstellung daher möglichst zu vermeiden.

Einige gute Handelsmarken von Bismarckbraun lieferten uns bei einer Reihe von Bestimmungen folgende Zahlen:

Je 100 g Rohbase enthielten

Triamidoazobenzol . . .	kleine Menge	8.0	kleine Mengen		
	(nicht gewogen)		(nicht gewogen)		
Phenylendisazo- <i>m</i> -phenylen-					
diamin	70.5	65.3	63.6	67.4	68.4
Benzolunlösliche Farbbase .	15.4	17.3	19.7	19.6	19.0
Säureunlösliche und theer-					
artige Rückstände . . .	kleine Menge	7.0	kleine Menge	5.5	7.0
	(nicht gewogen)		(nicht gewogen).		

Eine von uns selbst, unter Anwendung von 3 Mol. *m*-Phenyldiamin, 4 Mol. Salzsäure und der zur vollständigen Umwandlung des *m*-Phenyldiamins in Farbstoff gerade erforderlichen Menge Natriumnitrit, im Laboratorium hergestellte Bismarckbraunbase zeigte folgende Zusammensetzung:

Triamidoazobenzol 2.5 pCt.; Phenylendisazo-*m*-phenyldiamin 74 pCt.; benzolunlösliche Base 10.5 pCt.; säureunlöslicher Rückstand 6.7 pCt.

Ueberall macht somit das Phenylendisazo-*m*-phenyldiamin bei Weitem die Hauptmenge der Rohbase aus; es ist also, wie früher bereits ausgesprochen wurde, als der wesentlichste Bestandtheil des Farbstoffs anzusehen.

Verwendet man bei der Darstellung von Bismarckbraun das zweifach salzsaure *m*-Phenyldiamin, so resultirt ein Farbstoff, welcher gar kein Triamidoazobenzol enthält. Nebenbei gesagt ist die Ausbeute an Farbstoff in diesem Falle sehr viel schlechter als bei Anwendung von 4 Mol. Salzsäure auf 3 Mol. Diamin, und die Farbstoffbildung ist von einer ungewöhnlich starken Stickstoffentwicklung begleitet.

Wie man hieraus und noch mehr aus unserer kürzlich gemachten Mittheilung¹⁾ über die directe Nitrosirung des *m*-Phenylendiamins ersieht, ist der Reactionsverlauf bei der Darstellung des Bismarckbrauns in ganz aussergewöhnlichem Maasse von den Arbeitsbedingungen abhängig: Ein Ueberschuss an Salzsäure führt in erheblichem Grade Nebenreactionen herbei, und ein plötzliches Eintragen der Nitritlösung bei sonst gleichen Arbeitsbedingungen bewirkt, dass etwa der vierte Theil des verwendeten *m*-Phenylendiamins, statt in Farbstoff überzugehen, im Kerne nitrosirt wird.

Diese Nitrosirung findet höchst wahrscheinlich in beschränktem Maasse bei der Darstellung des Farbstoffs immer statt. So theilte uns Hr. R. Hirsch kürzlich mit, dass er bei der Fabrication von Bismarckbraun in einer englischen Fabrik das Nitroso-*m*-phenylendiamin als ein unbequemes Nebenproduct von unbekannter Natur regelmässig beobachtet habe.

Ein weiteres, wahrscheinlich regelmässig auftretendes Nebenproduct bei der technischen Darstellung des Farbstoffs ist das Azimidobenzol, welches seine Entstehung dem in dem technischen *m*-Phenylendiamin enthaltenen *o*-Phenylendiamin verdankt. Wir konnten aus den Mutterlaugen des Farbstoffs durch Ausschütteln mit Aether 2–4 pCt. des angewandten Diamins an ziemlich reinem, krystallisirten Azimidobenzol isoliren. Diese Beobachtung ist natürlich keineswegs überraschend, da man ja längst weiss, dass bei der Dinitrirung des Benzols nicht ausschliesslich die *m*-Verbindung, sondern auch kleine Mengen der Isomeren entstehen, und da die Reindarstellung der *m*-Verbindung aus ökonomischen Gründen unterbleiben muss.

Zum coloristischen Vergleich wurden die drei isolirten, basischen Bestandtheile des Bismarckbrauns in ihre salzsauren Salze umgewandelt und sowohl auf ungebeizte, wie auch auf tannin-brechweinstein-gebeizte Baumwolle gefärbt.

Das Triamidoazobenzol färbt ungebeizte Baumwolle fast garnicht, gebeizte in gelblich-braunen Tönen an; die beiden anderen Bestandtheile färben ungebeizte Baumwolle ziemlich kräftig braun, gebeizte röthlich-braun. Das Phenylendisazo-*m*-phenylendiamin erzeugt wesentlich reinere Töne, als der Farbstoff, welcher die benzolunlösliche Base enthält. Im Uebrigen aber zeigen diese beiden Farbstoffe grosse Aehnlichkeit unter einander.

Zweifellos ist das Phenylendisazo-*m*-phenylendiamin wegen seiner kräftigen Affinität zur Pflanzenfaser und wegen der Schönheit und Reinheit der damit erzeugten Färbungen der werthvollste Bestandtheil des technischen Bismarckbrauns.

Technologisches Institut der Universität Berlin.