

240. C. Liebermann: Zur Kenntniss der Beizfärberei.

(Vorgetragen in der Sitzung vom Verfasser.)

Auf der vorjährigen Naturforscherversammlung hielt Hr. E. Nölting in der Section für Chemie einen Vortrag über einige auf oxydische Beizen ziehende Farbstoffe, dessen wesentlichen Inhalt ich, da der Vortrag im Druck noch nicht vorliegt, hier zunächst kurz wiedergeben möchte.

Im grossen Ganzen erkennt Nölting die von v. Kostanecki und mir zuerst in der Oxyanthrachinonreihe für derartige Farbstoffe aufgestellte Regel an, wonach für diese Art der Färberei zwei in *o*-Stellung befindliche Hydroxyle (ev. auch Carboxyl- und Hydroxyl-Gruppen) gefordert werden. Andererseits weist er aber auf einige, mit der Theorie nicht in Einklang stehende Ausnahmen hin. Während Nölting beim Hystazarin (dem 2.3-*o*-Dioxyanthrachinon) die von mir selbst aus dessen geringem Färbevermögen hervorgehobene Schwierigkeit beseitigt, indem er es für factisch beizenfärbend erklärt, weist er beim Chinizarin (dem *p*-Dioxyanthrachinon), dessen schwaches Beizfärbevermögen ich einer steten begleitenden Verunreinigung durch kleine Mengen Oxychinizarin zugeschrieben habe, darauf hin, dass dasselbe doch ein ziemlich kräftiges Färbevermögen besitze, und dass Letzteres auch für das Anthrachryson, das 1.3.5.7-Oxyanthrachinon, und namentlich für dessen Nitroproducte der Fall sei, welche der Theorie nach nicht färben sollten. Als ganz besonders der Theorie widersprechend betrachtet Nölting noch das Beizfärbevermögen einiger von ihm dargestellter Azoverbindungen aus Resorcin, also der specifischen 1.3-Hydroxylverbindung, und sogar aus β -Naphтол und Diazoanthranilsäure.

In Anknüpfung an diesen Vortrag hob ich hervor, dass eine Revision des vorhandenen und Herbeischaffung neuen Materials für die Frage der Beizfärberei nur erwünscht sein könne, und ich selbst mit Arbeiten über den Gegenstand beschäftigt sei. Als leitende Gesichtspunkte bei diesen Arbeiten schienen mir besonders die folgenden von Wichtigkeit:

1. Dass derartige Untersuchungen jedes Mal nicht mit dem gemeinhin sobenannten, z. B. Handels-Product, angestellt würden, sondern stets nur mit dem chemisch-reinen Farbstoff, damit man nicht durch kleine Mengen von Nebenproducten, hier ev. Nebenfarbstoffen, irre geführt werde.

2. Dass bei den benutzten oxydischen Beizen jedes Mal specieller darauf Rücksicht genommen würde, um welches der beizenden Oxyde es sich handle. Meine früheren Angaben über das Anfärben von Beizen bezögen sich sämmtlich auf die beiden damals technisch

fast ausschliesslich benutzten Beizen Eisenoxyd und Thonerde (bezw. deren Mischungen) — ich werde diese künftighin als die gewöhnlichen Beizen bezeichnen —, während in den letzten Jahren auch noch mit zahlreichen anderen beizenden Oxyden, selbst den Oxyden der seltenen Erden, bedruckte Beizproben in den Versuchslaboratorien der Farbenfabriken benutzt würden, von denen sich allerdings bis heute lediglich nur das Chromoxyd auch in die eigentliche Färberei Eingang verschafft hätte.

3. Dass auch der Grad des Färbevermögens Berücksichtigung fände. Meine früheren Angaben hätten stets einen technisch einigermaassen nennenswerthen Effect des Anfärbens im Auge gehabt, während nur spurenweises, technisch völlig unbrauchbares Anfärben nicht berücksichtigt worden sei. Diese Unterscheidung beider Färbegrade sei übrigens praktisch, selbst bei geringer Uebung, meist ausserordentlich leicht.

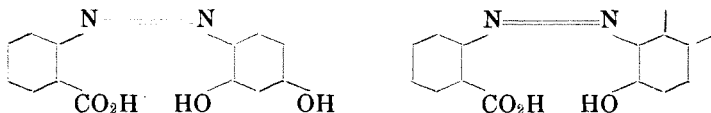
Solche Färbegrade, sowohl rücksichtlich der Verschiedenheit der Beizen als der Intensität des Färbens, waren übrigens nach meiner Erklärung des Vorganges bei der Beizfärberei ¹⁾ vorauszusehen. Danach beruht nämlich die Beizfärberei auf der Bildung solcher unlöslicher gefärbter Metallsalze des Farbstoffes auf dem Stoffe, welche noch genügende Beständigkeit (Undissociirbarkeit) besitzen, um die Operationen des Färbens, Waschens, Seifens etc. auf dem Stoffe unzersetzt auszuhalten. Das den *o*-Dihydroxyl- (etc.) Verbindungen speciell zukommende Beizfärbevermögen erklärte ich dann dadurch, dass bei diesen bei der Salzbildung mit mehrwerthigem Metall möglicherweise 5—6-gliedrige, also relativ feste, Ringe zu Stande kommen, in denen das Metall eines der Ringglieder bildet ²⁾. Dieser Erklärung des Beizfärbevermögens gemäss muss aber auch sowohl die Art des Metalles einen gewissen Einfluss auf die Beständigkeit, also auf das Beizfärbevermögen, haben, als sich andererseits ausnahmsweise auch solche Fälle denken lassen, bei denen selbst nicht *o*-ständige Hydroxyle durch anderweitige Begünstigungen so unlösliche und beständige Salze bilden können, dass die Färbebedingungen bis zu einem gewissen Grade erfüllt werden.

¹⁾ Diese Berichte 26, 1576 [1893].

²⁾ Vielleicht beruht auf ähnlichen Verhältnissen der Ring- oder Nichtring-Bildung auch vieles Andere, was wir bezüglich der Löslichkeit der Salze wissen, z. B. die Löslichkeit der offene Ketten bildenden Alkali- und Ammonium-Salze gegenüber der schwereren Löslichkeit der Salze mit mehrwerthigen Metallen. Vielleicht erklärt sich auch so die Schwer- (bezw. Un-)Löslichkeit der meisten oxalsauren und malonsauren Salze mit mehrwerthiger Basis gegenüber der leichteren Löslichkeit der gleichen Salze der Bernsteinsäure, u. v. A. — Hierauf beabsichtige ich demnächst ausführlicher zurückzukommen.

Dass sich im Ganzen die Theorie der *o*-hydroxylierten Farbstoffe als beizziehender bewährt hat, ergibt sich schon daraus, dass von den seither neuaufgekommenen sauren Beizfarbstoffen für Baumwollenfärberei, soweit ihre Constitution bekannt ist, wohl alle der orthoständigen Klasse angehören.

Einige entgegenstehende Ausnahmen sind wohl auch nur scheinbare, worauf ich bereits diese Berichte 34, 1564 [1901] aufmerksam gemacht habe. Auch Nölting's oben citirte Erfahrungen über das Beizfärbvermögen des Anthranilsäureazoresorcins und Anthranilsäureazo- β -naphtols lassen sich wohl dahin erklären, dass es sich bei ersterer Verbindung garnicht um die 1.3-Hydroxylstellung des Resorcins handelt, sondern nur um das eine der Hydroxyle, und dass in beiden Verbindungen:



die Carboxylgruppe des Anthranilsäurerestes und eines der Hydroxyle die fragliche salzbildende Function ausüben. Kommt hierbei mit dem Metall auch kein 5- oder 6-gliedriger Ring zu Stande, so dürfte sich doch vielleicht, der oben angedeuteten Configuration nach, ein Ring mit relativ nicht allzugrosser Spannung ergeben, der noch eine gewisse Beizfärberei gestattet.

Besondere Beachtung für unsere Frage verdienen die neuen Beizen. Schon vor mehreren Jahren erhielt ich mit mehreren neuen neben den alten Beizen bedruckte Stoffe von der Badischen Anilinfabrik und von den Elberfelder Farbwerken. Die umfassendste Scala solcher Beizen hat aber zweifelsohne die altbewährte Fabrik der HHrn. Scheurer, Lauth & Co. in Thann hergestellt, indem sie in parallelen Streifen neben einander die Oxyde von:

Ce, Th, Zr, Y, Be, Al, Co, Ni, Ur, Cr, Cu, Zn, Cd, Mn, Sb,
Bi, Pb, Sn, Fe

auf Kattun gedruckt hat ¹⁾. Jeder, der mit der Technik des Beizen-druckes bekannt ist, wird verstehen, dass es sich hierbei nicht nur um eine gewissenhafte Beschaffung der selteneren Materialien handelt, sondern, dass hier auch ganz hervorragende Schwierigkeiten, welche mit der Fixirung der Beizen verbunden sind, überwunden werden mussten. Dies um so mehr, als wie ich hier gleich hervorheben möchte, die Scheurer'schen Beizen — so will ich dieselben hier künftig der Kürze wegen nennen — zum Theil in sehr concentrirter Form sich auf dem Zeuge befinden. Der letztere Umstand verdient an dieser

¹⁾ Für die geschenkweise Ueberlassung solchen gebeizten Stoffes bin ich Hrn. Alb. Scheurer zu grossem Dank verpflichtet.

Stelle um so mehr hervorgehoben zu werden, als er ein sehr geringes Anfärbevermögen der Farbstoffe noch erkennbar macht, da natürlich bei weitgehender Dissociation des gefärbten Körpers *ceteris paribus* mehr unzerstörte, d. h. gefärbte Antheile da zurückbleiben werden, wo sie ursprünglich in grösserer, als wo sie in geringerer Menge vorhanden waren. Hiernach stellen die Scheurer'schen Beizen, mit deren Herstellung sich die Scheurer'sche Fabrik ein für die Farbstoffchemie nicht zu unterschätzendes Verdienst erworben hat, ein gegen die früheren (gewöhnlichen) Beizen ungemein verändertes, erweitertes und verfeinertes Reagens auf Beizfarbstoffe dar. Diesen Umstand scheint mir Nölting nicht genügend erkannt oder berücksichtigt zu haben.

Bei meinen im Folgenden besprochenen Färbeversuchen ist immer so verfahren worden, dass je eine mit gewöhnlichen Beizen und eine mit Scheurer'schen Beizen bedruckte Kattunprobe gemeinsam in derselben Färbeflüssigkeit (Farbbrühe) gekocht wurden. Die Farblösung wurde so hergestellt, dass in einem weiten Reagensglase die erforderliche kleine Menge Farbstoff — aber stets mehr als zum Ausfärben der vorhandenen Gesamtbeizen nothwendig wäre — in einigen Cubikcentimetern Alkohol ganz oder theilweise gelöst und das Reagensglas bis zu einem Drittel mit Wasser gefüllt wurde. Dann wurden die gebeizten Proben zugegeben und in demselben Glase durch einhalbstündiges Sieden ausgefärbt. Um zahlreiche, so beschickte Reagensgläser neben einander im Kochen erhalten zu können, bediene ich mich einer einfachen kleinen Kochvorrichtung, die auch gelegentlich sonst gute Dienste leisten kann, und die ich als Kochkörbchen¹⁾ bezeichne. Dasselbe besteht aus einem abgestumpften Kegelmantel aus Eisenblech von etwa 0.8—0.9 cm Höhe, dessen engere Schnittfläche durch ein Drahtnetz geschlossen ist, während die weitere längs des Innenrandes nebeneinander 6—7 Ringé aus Eisenblech trägt, durch welche die Reagensgläser geschoben auf dem unteren Drahtnetz aufstehen und in ihrer Stellung erhalten werden. Die ganze Vorrichtung lässt sich in den Ring jedes beliebigen Stativs einsetzen und durch eine untergeschobene Flamme erhitzen, wobei in Folge der guten Wärmeleitung am Boden und an den Metallwänden des Körbchens die Temperatur sich so constant erhält, dass der Inhalt der Reagensgläser sich dauernd im oder dicht am Sieden erhalten lässt und keiner weiteren Beaufsichtigung bedarf. In jedem Körbchen lassen sich so 6 Versuche gleichzeitig ausführen.

Bei meinen Versuchen hat sich nun bezüglich des Anfärbevermögens der einzelnen Beizoxyde Folgendes ergeben. Wie sich schon früher bei den gewöhnlichen Beizen constatiren liess, dass Eisenoxyd

¹⁾ Zu beziehen durch die Firma Kähler & Martini.

und Thonerde keineswegs und immer relativ gleich grosses Anfärbevermögen besitzen, so verhält es sich auch — wie übrigens kaum anders zu erwarten — mit allen übrigen Beizoxyden. Dies kommt besonders schön bei den Scheurer'schen Beizen zum Ausdruck, und würde sich wahrscheinlich noch weit besser markiren, wenn alle Beizen, wie es leider nicht der Fall ist, im Aequivalentverhältniss, also annähernd gleich stark, aufgedruckt wären. Ein besonders hohes Anfallvermögen — allerdings auch nicht gleichmässig gegen alle Beizfarbstoffe — scheint¹⁾ im Allgemeinen den Elementen: Y, Be, Th, Ce, Zr, Cu zuzukommen, während Zn, Cd, Mn, Sb, Bi, Pb, Sn, Tl ein ziemlich minderwerthiges und Fe, Al, Cr, Ur ein mittleres zu besitzen scheinen. Aehnliches hat vielleicht schon Scheurer beobachtet, wie ich aus der von ihm auf dem Zeuge gewählten Reihenfolge der Beizen schliessen möchte. Aus diesem Grunde färben einzelne der Beizen, z. B. CuO , auch da noch, wo die übrigen bereits versagen.

Diese besondere Anfallfähigkeit einiger Beizen hat mir sogar Anlass zu dem Gedanken gegeben, ob dieselben, z. B. das CuO , beim Färben nicht vielleicht, ausser als salzbildende Oxyde, zugleich als Oxydationsmittel wirkten, so neue Hydroxyle dem Farbstoffe einfügten und dadurch einen an sich nicht beizenfärbenden in einen beizenfärbenden Farbstoff verwandelten. Diese Frage habe ich am Chrysaziu zu entscheiden versucht, welches die gewöhnlichen Beizen nicht färbt, dagegen u. a. mit dem Kupferoxyd der Scheurer'schen Beizen eine ziemlich gute, orangerothe Färbung giebt. Zu dem Zweck wurde Chrysazin in Alkohol gelöst mit einer wässrigen Aufschlammung von frischgefälltem Kupferoxyd gekocht, wobei dasselbe unlösliche, schön orange Kupfersalz wie vorher auf dem Zeuge entstand. Der aus diesem Kupfersalz isolirte Farbstoff erwies sich aber als unverändertes Chrysazin, welches auch wieder ganz die früheren Färbeeigenschaften zeigte. Eine Oxydation durch die Beize hat also in diesem Fall sicher nicht stattgefunden, und das Färbeverhalten des Chrysazins muss als das ihm specifisch eigenthümliche angesehen werden. Sein Anfärbevermögen für Kupferoxyd rührt von der nachgewiesenen grossen Beständigkeit seines Kupfersalzes her.

Im Allgemeinen führen meine Färbeversuche zu folgenden Schlussfolgerungen. Es giebt:

1. Farbstoffe, welche die gewöhnlichen Beizen leicht, schnell (in wenigen Minuten) und tief anfärben.

¹⁾ Ich bin genöthigt, mich hier etwas vorsichtig auszudrücken, weil bei der Neuheit vieler dieser Beizen es keineswegs feststeht, ob hier jedes Mal schon die Form der Beize getroffen ist, in der sie ihr volles Färbevermögen entwickeln kann.

Dies sind die früher von mir als beizenfärbend bezeichneten, zu deren typischen Beispielen das Alizarin, die Purpurine, das Rhamnetin, Brasileïn, Hämateïn, die Dioxyfluoresceïne u. a. gehören (Klasse I).

2) Solche Farbstoffe, welche die gewöhnlichen Beizen nicht oder nur äusserst schwach anfärben, dagegen auf einer Anzahl der Scheurer'schen Beizen noch mehr oder minder stark zur Geltung kommen. Dahin gehören Chrysazin, Anthrarufin, Benzbioxyanthrachinon, Anthrachryson, Chrysophansäure u. a. der bisher als nicht beizenziehend bezeichneten Farbstoffe (Klasse II).

Die Farbstoffe der Klasse I besitzen das Maximalfärbevermögen, sie färben ausnahmslos auch den grössten Theil der Scheurer'schen Beizen sehr kräftig an. Der Unterschied der Farbstoffe der Klasse I von denen der Klasse II ist so schlagend, dass eine Verwechslung im allgemeinen nicht möglich ist. Die Farbstoffe der Klasse I wird auch der Färber als solche anerkennen, die der Klasse II unbedingt zurückweisen. Die Beizfärbung der Klasse II gelangt im Allgemeinen erst zur Erkennung durch die Scheurer'schen Beizen, in denen wir ein neues, höchst verfeinertes Reagens für diese Erkennung haben.

Nur in ganz seltenen Fällen findet man unter den Oxyanthrachinonen solche, welche keine einzige der Scheurer'schen Beizen auch nur spurenweise anfärbten. Dies kann aber, wegen der oben erörterten Schwierigkeiten der Beizertheilung auch noch immerhin insofern ein Zufall sein, als vielleicht brauchbarere Beizen noch aufgefunden werden könnten. Meiner Meinung nach kann man daher orläufig von der Aufstellung einer dritten Klasse, von Beizen absolut nicht färbender Oxyfarbstoffe, absehen.

Selbstverständlich war mein ganz besonderes Interesse auf das Verhalten der drei Farbstoffe Hystazarin, Chinizarin und Anthrachryson, sowie die demselben zukommende Deutung gerichtet.

Da es auf absolute Reinheit der Farbstoffe ankam, wurden dieselben in grösserem Maassstabe neu dargestellt. Ueber diese mit Hrn. Dr. W. Hohenemser ausgeführte Arbeit, welche namentlich bezüglich des Hystazarins einige neue Ergebnisse geliefert hat, wird in einer demnächstigen Abhandlung berichtet werden; aus derselben soll hier nur der die Färberei betreffende Theil besprochen werden.

Hystazarin wurde sowohl nach meiner¹⁾ ursprünglichen Methode aus Phtalsäureanhydrid und Brenzcatechin wie nach der später von Lagodzinski²⁾ angegebenen aus Veratrol dargestellt. Nach genügender Reinigung, worüber bei späterer Gelegenheit noch Einiges mitzutheilen bleibt, darf das nach beiden Methoden erhaltene Hystazarin als identisch angesehen werden.

¹⁾ Diese Berichte 21, 2501 [1888]. ²⁾ Diese Berichte 28, 118 [1895].

Bei Schöller's und meiner Entdeckung des Hystazarins (1888) habe ich über das Beizfärbvermögen desselben folgende Angaben gemacht: »Dieses neue Isomere färbt nun zwar Beizen, namentlich Thonerdebeizen, ein wenig (übrigens mit anderen Tönen als Alizarin) aber doch so schwach an, dass praktisch gesprochen diese Nachbarsstellung der Hydroxyle allein zum Färben nicht genügt.«

Meine neueren Erfahrungen haben diese Ansicht nur bestätigt. Das Färben der gewöhnlichen Beizen ist hier allerdings mehr als ein nur spurenweises, wodurch das Hystazarin eine Art Zwischenstellung zwischen den obigen Klassen I und II einnimmt, aber das Färbvermögen beträgt doch nur etwa $\frac{1}{8}$ — $\frac{1}{8}$ von dem des Alizarins. Der Farbenton neigt dem des Anthragallols zu, mit dem es auch die Stellung zweier Hydroxyle theilt. Gegen die Scheurer'schen Beizen aber zeigt es sich, den Angaben von Nölting entsprechend, im Allgemeinen doch beträchtlich wirksamer, als man es mit Rücksicht auf das Verhalten gegen die gewöhnlichen Beizen erwarten sollte.

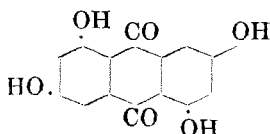
Das Verhalten des Hystazarins scheint mir hiernach geklärt zu sein. Es stellt einen in seiner beizfärbenden Wirkung geschwächten Farbstoff der Klasse I dar. Die Schwächung rührt hier offenbar davon her, dass die beiden Orthohydroxyle des Hystazarins von der Chinongruppe entfernt stehen.

Dem Chinizarin hatte ich stets ein gewisses, schwaches Färbvermögen auch der gewöhnlichen Beizen zugeschrieben, aber geglaubt, dass dasselbe zurückführbar sein dürfte auf kleine Mengen vorhandenen oder in dem relativ leicht oxydablen Farbstoff beim Färben sich bildenden Oxychinizarins (Purpurins?). Bei meinen diesmaligen Versuchen ging ich von einem in prachtvollen Blättern krystallisirten Chinizarin aus, welches ich den Elberfelder Farbwerken verdanke. Bei der Analyse ergab es scharfe Zahlen auf $C_{14}H_8O_4$. Nachdem es noch 15 Mal aus siedendem Toluol umkrystallisirt war, unter Belassung reichlicher Mengen in den jedesmaligen Mutterlaugen, war es in der Färbewirkung wie in der procentischen Zusammensetzung noch gänzlich unverändert geblieben. Ich muss daher annehmen, dass die beobachteten Eigenschaften der Substanz selbst angehören.

Es färbte wieder die gewöhnlichen Beizen langsam und nur schwach (etwa $\frac{1}{10}$ so stark wie Alizarin) an. Dagegen frappirt seine kräftige Wirkung gegen einige der Scheurer'schen Beizen, namentlich gegen Ce, Th, Y, Be, Zr, Co, Ni und Cu, deren besonderer Farbenton, wie auch schon Nölting hervorhob, dagegen spricht, dass es sich hier um oxydirtes Chinizarin (Purpurin) handele. An diesem Beispiel zeigt sich der Werth der neuen Beizen als eines diagnostischen Hilfsmittels in der Farbstoffgruppe von einer neuen Seite.

Als Beizfarbstoff nimmt auch das Chinizarin eine gewisse Mittelstellung zwischen den Gruppen I und II ein. Sicher ist es kein Farbstoff der Gruppe I, aber ein in seinen beizfärbenden Wirkungen besonders verstärkter der zweiten Klasse. Auch hier dürfte die Stellung der Hydroxyle zur Chinongruppe die Ursache der Färbewirkung sein, natürlich im umgekehrten Sinne wie beim Hystazarin, sodass die der Chinongruppe benachbarten Hydroxyle in ihrer beizfärbenden Wirkung verstärkt werden.

Anthrachryson färbt die gewöhnlichen Beizen sehr schwach, einige der Scheurer'schen aber leidlich an. Auch hier mag, der Constitution des Anthrachrysons:



gemäss, eine ähnliche Ursache wirksam sein, wie beim Chinizarin.

Als Ergänzung zu Nölting's oben citirter Beobachtung am Dinitro- und Tetranitro-Anthrachryson habe auch ich einige solcher Nitroproducte, das Tetranitrochrysozin (Chrysamminsäure) und die Tetranitrochrysohansäure untersucht, aber nur eine recht schwache Färbewirkung selbst gegen die Scheurer'schen Beizen wahrgenommen. Tetrabromchrysozin färbt die Beizen so gut wie nicht.

Unter Berücksichtigung des Vorstehenden möchte ich die Regel über die Beizfarbstoffe, speciell der Oxyanthrachinone, dahin ergänzen:

Die Orthohydroxyl- (etc.) - Verbindungen sind sehr kräftige und gegen alle Beizen äusserst wirksame Beizfarbstoffe. Sie gehören der obigen Klasse I an, und können als die eigentlichen Beizfarbstoffe gelten.

Andere Hydroxyl- (etc.) - Stellungen geben nur sehr schwache oder auf einzelne begünstigte Beizen etwas stärker ziehende Farbstoffe. Sie gehören der Klasse II an.

Die färbende Wirkung kann in beiden Fällen durch die Stellung der Hydroxyle zur Chinongruppe verstärkt oder geschwächt werden. Durch Einführung von Nitrogruppen scheint auch bisweilen eine verstärkende Wirkung ausgeübt werden zu können. Wahrscheinlich giebt es auch Gruppen von schwächender Wirkung (NH_2 ?). Dadurch dann in einzelnen Fällen die Zugehörigkeit zur einen oder anderen Klasse etwas verwischt werden.

Das Vorstehende betrachte ich keineswegs als eine Widerlegung der früheren Ansichten von Kostanecki und mir, sondern vielmehr als eine naturgemässe Fortentwicklung derselben, wie sie in ähnlicher Weise auch andere Begriffe, z. B. die über die Säurewasserstoffe oder

über die Zahl der Ringglieder u. a. durchgemacht haben, ohne dass die ursprünglichen Anschauungen dabei ihren Werth verloren hätten. Auch in ihrem Werth für die Praxis der Färberei hat meiner Ansicht nach die Beizfärberegeln nichts eingebüsst.

Organ. Laborat. der Technischen Hochschule zu Berlin.

241. G. Book: Ueber die Reaction von Aceton gegen Nitroopiansäure.

(Eingegangen am 16. April 1902.)

Gelegentlich seiner Arbeiten über die Nitroopiansäure stellte C. Liebermann¹⁾ aus dieser auch einen Indigoabkömmling, die Tetramethoxyindigodicarbonsäure, dar. Da sich aber der »Opiandigo«, — wie die Tetramethoxyindigodicarbonsäure auf Vorschlag des Hrn. Prof. Liebermann künftig kurz benannt werden soll — bei dieser Reaction immer nur in recht untergeordneter Menge (5 pCt.) bildet, so beauftragte mich Hr. Prof. Liebermann, die Reaction, namentlich mit Bezug auf die sich bildenden Nebenproducte (bezw. das Hauptproduct), eingehender zu studiren. Die Aufklärung dieser Nebenproducte ist mir nun in der That gelungen.

Für die Opiandigodarstellung wird Nitroopiansäure in Aceton gelöst, die Lösung mit Wasser verdünnt und Barytwasser zugesetzt, bis die Lösung eine grünliche Farbe annimmt. Nach kurzem Stehen scheidet sich schon in der Kälte das Baryumsalz des Opiandigos aus. Die mit grünen Flöckchen erfüllte Flüssigkeit sättigte ich zur Fällung des Baryts mit Kohlensäure, verjagte durch Kochen die kleine Menge Aceton und säuerte nach dem Abkühlen die Lösung mit Salzsäure an. Hierbei scheidet sich der rohe Opiandigo sehr reichlich in voluminösen grünen Flocken aus, die abfiltrirt werden. Sie bestehen noch aus zwei verschiedenen Substanzen, die folgendermaassen getrennt wurden: Durch Vermischen mit nicht zu verdünnter Sodalösung verwandelt sich der Opiandigo in sein Natriumsalz, das aber bei Ueberschuss von Soda unlöslich ist und abfiltrirt werden kann. Man wäscht nun durch kaltes Wasser die überschüssige Soda nebst einigen Verunreinigungen weg, und zwar so lange, bis das Filtrat von in Lösung gehendem Opiandigosalz sich blau zu färben anfängt. Alsdann spritzt man den Filterinhalt mit kaltem Wasser in ein Becherglas, wobei nun das Natriumsalz mit schön indigoblauer Farbe in Lösung geht, während die zweite vorhandene Substanz unlöslich bleibt und

¹⁾ Diese Berichte 19, 352 [1886].