

die denselben Schmelzpunkt wie oben zeigten. Eine Probe Ätio-  
allo-cholansäure aus 3-Keto-ätio-allo-cholansäure<sup>1)</sup> sowie die Misch-  
proben schmolzen genau gleich. Dagegen wurde mit Ätio-cholansäure  
eine starke Schmelzpunkts-Erniedrigung erhalten.

Methylester. 10 mg der reinen, aus (X) bereiteten Säure (XI) wurden mit äthe-  
rischer Diazomethanolösung methyliert. Nach dem Neutralwaschen und Trocknen wurde  
eingedampft, in Pentan gelöst, über 300 mg Aluminiumoxyd filtriert und so lange mit  
Pentan nachgewaschen, bis das Filtrat keinen Rückstand mehr hinterliess, wozu ca.  
40 cm<sup>3</sup> nötig waren. Die vereinigten Eindampfrückstände des Filtrates wurden zwei-  
mal aus 0,5 cm<sup>3</sup> Methanol bei 0° umkrystallisiert. Es wurden farblose Nadeln erhalten,  
die bei 143—144° korr. schmolzen. Aus feuchtem Methanol wurden gelegentlich Blättchen  
erhalten, die aber denselben Schmelzpunkt zeigten. *R. Tschesche*<sup>2)</sup> gibt den Smp. 140  
bis 142° an, während Ätio-cholansäure-methylester<sup>3)</sup> schon bei 99° schmilzt.

Die Mikroanalysen wurden von Herrn Dr. *A. Schoeller*, Berlin, ausgeführt.

Pharmazeutische Anstalt der Universität Basel.

---

## 141. Über die Substantivität einiger Azofarbstoffe mit J-Säure als Kupplungskomponente

(21. Mitteilung über Azofarbstoffe und ihre Zwischenprodukte<sup>4)</sup>)

von **Paul Ruggli** und **Oskar Leupin**.

(25. VIII. 39.)

In den Lehrbüchern der Farbstoffchemie finden sich allgemeine  
Hinweise, dass die 2-Amino-5-naphtol-7-sulfosäure oder J-Säure (I)  
und ihre Derivate als Komponenten von Azofarbstoffen substantive  
Eigenschaften hervorrufen, d. h. dass diese Farbstoffe Baumwolle  
direkt anfärben. Auf Grund von Fragen, die sich bei der Diskussion  
mit Fachkollegen ergaben, schien es uns nützlich, unter Anwendung  
quantitativer Methoden nochmals experimentell die Fragen zu  
behandeln: Sind Mono-azofarbstoffe mit gewöhnlicher J-Säure  
wirklich substantiv? Oder tritt die Substantivität erst bei Eintritt  
von geeigneten Substituenten (Phenyl, Benzoyl usw.) in die Molekel  
der J-Säure auf? Wie verhalten sich diese Mono-azofarbstoffe in  
ihren Eigenschaften, verglichen mit den als substantiv bekannten  
Disazofarbstoffen? Kann man eine stufenweise „Entwicklung“ der  
Substantivität in Abhängigkeit von der Konstitution beobachten?

Bei Durchsicht der Farbstofftabellen von *G. Schultz*<sup>5)</sup> zeigt es  
sich, dass die wertvollen substantiven Farbstoffe mit (gewöhnlicher)

---

<sup>1)</sup> *M. Steiger, T. Reichstein, Helv. 20, 1040 (1937).*

<sup>2)</sup> *B. 68, 7 (1935).*

<sup>3)</sup> *H. Wieland, O. Schlichting, R. Jacobi, Z. physiol. Ch. 161, 80 (1926).*

<sup>4)</sup> Letzte Mitteilung *Helv. 21, 711 (1938).*

<sup>5)</sup> 7. Auflage, bearbeitet von *L. Lehmann*, Leipzig 1931.

J-Säure als Kupplungskomponente der Disazo-Klasse oder höheren Klassen angehören. Da der beschriebene Farbstofftyp<sup>1)</sup> aber auch mit andern Komponenten substantiv wäre, ist der Einfluss der J-Säure schwer abzuschätzen.

Die Frage, ob J-Säure als Diazo-Komponente oder Kupplungskomponente wirksamer ist, wurde von *G. R. Levi*<sup>2)</sup> dahin beantwortet, dass sie als Kupplungskomponente bessere Substantivität erzeugt. Er stellte eine Reihe von Azofarbstoffen durch Permutation der Reihenfolge von J-, M- und  $\gamma$ -Säure<sup>3)</sup> dar und schätzte den Wert der zugrunde liegenden Amino-naphtol-sulfosäuren für die Substantivität im Sinne der Reihenfolge

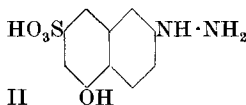
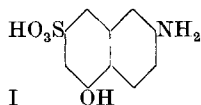


Aus einzelnen Angaben geht hervor, dass der Farbstoff  $\text{M} \rightarrow \text{M}^4$ ) Baumwolle ziemlich stark anfärbt, wenn auch nicht so stark wie der Farbstoff  $\text{J} \rightarrow \text{J}$ . Als Kriterium diene das Aussehen der Färbung.

Bald darauf entwickelte *P. Ruggli*<sup>5)</sup> seine Definition der Substantivität im Sinne der Gleichung

$$\begin{aligned} \text{Substantivität} &= \text{Aufziehvermögen minus Abziehbarkeit} \\ &\text{oder „Adsorption minus Desorption“,} \end{aligned}$$

wobei für diese beiden Grössen bestimmte Messmethoden eingeführt wurden<sup>6)</sup>. Auf dieser Grundlage kann jede Substantivität in Zahlen zwischen 0 und 100 ausgedrückt werden. Unter anderm untersuchten *P. Ruggli* und *A. Zimmermann*<sup>7)</sup> je einen Mono-, Dis-, Tris- und Tetrakis-Azofarbstoff aus hintereinander gekuppelten J-Säure-Molekeln (kurz bezeichnet als 2 J, 3 J, 4 J, 5 J) und fanden, dass die Substantivität beim Farbstoff 3 J ein Maximum durchläuft, dass diese Farbstoffe aber alle an der unteren Grenze einer praktischen Substantivität liegen, also ziemlich schlechte Substantivität zeigen<sup>8)</sup>. Es wurden auch einige andere Kombinationen untersucht.



<sup>1)</sup> Oxaminviolett z. B. ist ein Benzidinfarbstoff; *Schultz'* Tab. Nr. 397.

<sup>2)</sup> *Gior. Chim. ind. applicata* **3**, 460 (1921).

<sup>3)</sup> M-Säure = 1-Amino-5-naphtol-7-sulfosäure;  $\gamma$ -Säure = 2-Amino-8-naphtol-6-sulfosäure.

<sup>4)</sup> Der Pfeil bedeutet: M-Säure diazotiert und mit einer alkalischen Lösung einer zweiten Molekel M-Säure gekuppelt.

<sup>5)</sup> *P. Ruggli* und Mitarbeiter, *Helv.* **9**, 368 (1926); **14**, 101, 127 (1931); **16**, 873 (1933); **19**, 996 (1936); *Koll.-Z.* **63**, 129 (1933); *Melliand's Textilber.* **14**, 600 (1933); **15**, 68, 361 (1934); *J. Soc. Dyers Colourists, Jubilee Issue* **1934**, 77; *Bl. [5]* **3**, 2165 (1936); *Kleppzig's Textil-Z.* **40**, 271 (1937).

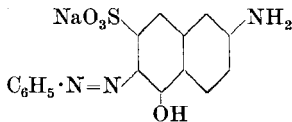
<sup>6)</sup> Beschreibung vgl. namentlich *Melliand's Textilber.* **15**, 68 (1934).

<sup>7)</sup> *Helv.* **14**, 127 (1931).

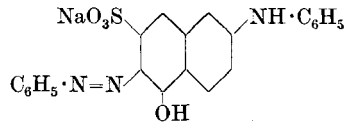
<sup>8)</sup> Als untere Grenze einer „praktischen Substantivität“ wurde in der Skala von 0—100 die Substantivität 15 im Versuch mit Glaubersalz angesehen. Auch *G. R. Levi* hatte den Farbstoff 3 J dargestellt und ihn als etwas besser als 2 J geschätzt.

M. Battegay und A. Wolff untersuchten Derivate der J-Säure<sup>1)</sup> und verwendeten sie als Kupplungskomponente. Während die (farblose) J-Säure an sich keine Substantivität aufweist, ziehen die Hydrazone aus Phenanthrenchinon bzw. Isatin und dem J-Säurehydrazin (II) direkt auf Baumwolle auf, ebenso das Pyrazolon aus J-Säurehydrazin und Acetessigester (nach dem Aussehen beurteilt). Wenn die Forscher mitteilen, dass der Mono-azofarbstoff m-Xylidin → J-Säure Baumwolle stark anfärbt, so dürfte dies mehr der Leuchtkraft des Farbstoffs zuzuschreiben sein; denn wir fanden z. B. für das Adsorptionsvermögen (ohne Glaubersalz) nur die Zahl 10.

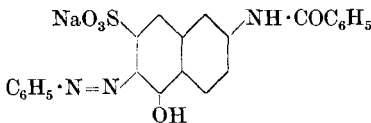
In der vorliegenden Arbeit vergleichen wir die Substantivität von Farbstoffen, in denen J-Säure und ihre Derivate als Kupplungskomponenten dienen. Als Diazokomponente wurde in allen Fällen einheitlich das Anilin gewählt, da dieses ein kleines Molekulargewicht und keinerlei substantivierende Wirkung hat, so dass der Einfluss der J-Säure-Kupplungskomponente möglichst rein hervortritt. Neben fünf Mono-azofarbstoffen wurden noch zwei Disazofarbstoffe untersucht. Die Farbstoffe wurden bis zur Salzfremdheit gereinigt und ihr Reingehalt an wasserfreiem Farbstoff bestimmt.



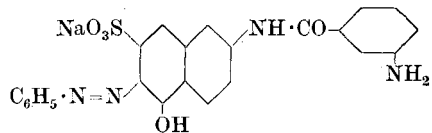
A) Anilin → J-Säure  
in Wasser: hellorange<sup>2)</sup>,  
in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>: dunkelorange.



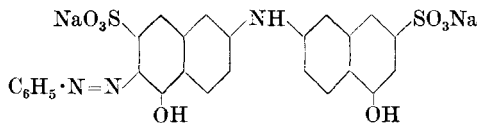
B) Anilin → Phenyl-J-Säure  
in Wasser: hellrot,  
in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>: braunstichig rot.



C) Anilin → Benzoyl-J-Säure  
in Wasser: dunkel-orange,  
in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>: braunstichig rot.



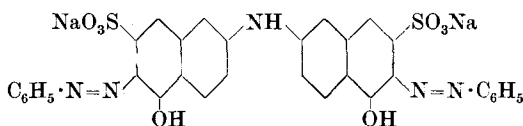
D) Anilin → m-Aminobenzoyl-J-Säure  
in Wasser: gelb,  
in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>: rot.



E) 1 Anilin → J-Säure-imin  
in Wasser: bordeaux, in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>: braunrot.

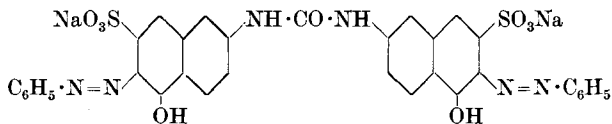
<sup>1)</sup> Bl. [4] 33, 1506 (1923); auch W. König und H. Haller hatten schon Derivate dargestellt, J. pr. [2] 101, 38 (1921).

<sup>2)</sup> Die Farbe einer 0,15-proz. wässrigen Lösung ist angegeben. Die Farbe in konz. Schwefelsäure wurde nach Auflösen einiger Kryställchen in 5 cm<sup>3</sup> Säure im Reagenzglas im durchfallenden Licht beobachtet.



F) 2 Anilin → J-Säure-imin

in Wasser: bordeaux, in  $H_2SO_4$ : tief braunrot.



G) 2 Anilin → J-Säure-harnstoff

in Wasser: dunkelorange, in  $H_2SO_4$ : bordeaux.

Löslichkeit. Da eine exakte Löslichkeitsbestimmung nach früheren Erfahrungen<sup>1)</sup> manchen Fehlerquellen ausgesetzt ist, geben wir nur wenige Daten, wie sie sich aus der präparativen Darstellung ergaben. Der Farbstoff Anilin → J-Säure (A) scheint in Wasser am leichtesten löslich zu sein. Die Farbstoffe Anilin → J-Säure-imin und 2 Anilin → J-Säure-imin (E und F) zeigen unter sich ungefähr gleiche Löslichkeit und sind in heissem Wasser leicht, in 75-proz. Alkohol schwer löslich. Die Farbstoffe Anilin → Phenyl-J-Säure (B) und Anilin → Benzoyl-J-Säure (C) sind in Wasser schwerer löslich. Am schwersten löslich ist der Farbstoff Anilin → m-Aminobenzoyl-J-Säure (D), der auch in 0,15-proz. Lösung nach Erkalten und Stehen einen Bodensatz bildet.

### Diffusion.

Die Diffusionsgeschwindigkeit wurde in neutraler 2-proz. Gelatinegallerte bei Zimmertemperatur nach 24, 48 und 72 Stunden bestimmt. In Tabelle 1 ist in einer Kolonne („Weg“) der gesamte Diffusionsweg in Millimetern angegeben<sup>2)</sup>; in der andern Kolonne

**Tabelle 1.**  
Diffusion in mm.

|   | Farbstoff                         | 24 Std. |                | 48 Std. |                | 72 Std. |                |
|---|-----------------------------------|---------|----------------|---------|----------------|---------|----------------|
|   |                                   | Weg     | $\frac{1}{10}$ | Weg     | $\frac{1}{10}$ | Weg     | $\frac{1}{10}$ |
| A | Anilin → J . . . . .              | 28      | 15             | 38      | 20             | 44      | 24             |
| B | Anilin → Phenyl-J . . . . .       | 17      | 6              | 25      | 9              | 32      | 12             |
| C | Anilin → Benzoyl-J . . . . .      | 17      | 8              | 25      | 12             | 31      | 14             |
| D | Anilin → Aminobenzoyl-J . . . . . | 12      | 7              | 20      | 10             | 27      | 12             |
| E | Anilin → J-Imin . . . . .         | 7       | 4              | 11      | 6              | 15      | 7              |
| F | 2 Anilin → J-Imin . . . . .       | 7       | 5              | 10      | 7              | 15      | 8              |
| G | 2 Anilin → J-Harnstoff . . . . .  | 4       | 2              | 5       | 3              | 6       | 5              |

<sup>1)</sup> P. Ruggli und A. Zimmermann, Helv. 14, 116 (1931).

<sup>2)</sup> Vgl. P. Ruggli und O. Braun, Helv. 14, 788 (1933).

(„ $\frac{1}{10}$ “) ist nach einem Vorschlag von *R. Auerbach*<sup>1)</sup> die Diffusionsstrecke angegeben, an der die sichtbare Färbung der Gelatine auf ein Zehntel der ursprünglichen Farbstärke abgeschwächt ist.

Substantivität.

In der Gleichung „Aufziehvermögen minus Abziehbarkeit = Substantivität“ wurden in früheren Arbeiten die beiden ersteren Grössen, Aufziehvermögen und Abziehbarkeit, bestimmt. Da die Substantivität in der vorliegenden Farbstoffreihe schlecht bis mässig ist, gab die direkte Bestimmung des Aufziehvermögens zu wenig konstante Werte<sup>2)</sup>. Wir zogen daher die experimentelle Bestimmung der kleineren Werte Abziehbarkeit und Substantivität vor und ermittelten durch Addition das Aufziehvermögen. Die Einzelheiten des Verfahrens sind im experimentellen Teil beschrieben. Das Ergebnis zeigt Tabelle 2.

Tabelle 2.  
Substantivität.

|   | Farbstoff                  | ohne Salz       |               |                | mit 20% Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> <sup>3)</sup> |               |                |
|---|----------------------------|-----------------|---------------|----------------|---|---------------|----------------|
|   |                            | Aufziehvermögen | Abziehbarkeit | Substantivität | Aufziehvermögen                                       | Abziehbarkeit | Substantivität |
| A | Anilin → J . . . . .       | 10              | 5             | 5              | 19  | 10            | 9              |
| B | Anilin → Phenyl-J . . . .  | 12              | 5             | 7              | 18  | 8             | 10             |
| C | Anilin → Benzoyl-J . . . . | 15              | 10            | 5              | 31  | 22            | 9              |
| D | Anilin → Aminobenzoyl-J .  | 14              | 3             | 11             | 34  | 19            | 15             |
| E | Anilin → J-Imin . . . . .  | 18              | 5             | 13             | 52  | 33            | 19             |
| F | 2 Anilin → J-Imin . . . .  | 16              | 3             | 13             | 43  | 28            | 15             |
| G | 2 Anilin → J-Harnstoff . . | 21              | 6             | 15             | 46  | 19            | 27             |

Ergebnisse.

Zunächst können wir wieder die oft gemachte Beobachtung bestätigen, dass die Substantivität und das Diffusionsvermögen einander antipar sind; dies tritt am deutlichsten hervor, wenn wir die *Auerbach*'sche Diffusion („ $\frac{1}{10}$ “ in der Tabelle der Diffusionswerte) zugrunde legen. Über die Substantivität selber ist folgendes zu sagen.

Da wir bei unsern Bestimmungen das Aussehen einer Färbung nicht berücksichtigen und nur auf die zahlenmässige Substantivität abstellen, weicht das Ergebnis etwas von den bisherigen Anschauungen ab. Wenn wir entsprechend den technischen Färbebedingungen in erster Linie auf die Substantivität mit Glaubersalz abstellen, so haben wir — ebenso wie in früheren Arbeiten — die Substantivität 15

<sup>1)</sup> Koll. Z. **35**, 202 (1924); **37**, 379 (1925).

<sup>2)</sup> Dies beruht z. T. auf dem notwendigen (kalten) Spülen des gefärbten Stranges.

<sup>3)</sup> Prozent bezogen auf das Gewicht der Baumwolle.

als Schwellenwert bezeichnet, oberhalb dessen man erst von wirklicher Substantivität reden kann. In diesem Sinn sind also die untersuchten Mono-azofarbstoffe mit J-Säure als Kupplungskomponente nicht substantiv, d. h. ihre Substantivität liegt meist unterhalb des Wertes 15; nur der Farbstoff D (Anilin  $\rightarrow$  Aminobenzoyl-J-Säure) erreicht den Wert 15. Denselben zeigt auch der Disazofarbstoff F (2 Anilin  $\rightarrow$  J-Säure-imin). Der Farbstoff E (1 Anilin  $\rightarrow$  J-Säure-imin) geht mit dem Wert 19 ein wenig darüber hinaus. Nur der Disazofarbstoff G (2 Anilin  $\rightarrow$  J-Säure-harnstoff) erreicht mit 27 eine „ordentliche“ Substantivität, ohne aber auch nur entfernt die gute Substantivität des Kongorots (Wert 56) zu erreichen. Nebenbei sei bemerkt, dass der substantivste Farbstoff, den wir bis jetzt gemessen haben, ein (technisch nicht gebrauchter) sekundärer Disazofarbstoff der Formel Dehydro-thiotoluidin  $\rightarrow$  J-Säure  $\rightarrow$  J-Säure war.

Wir sind also der Meinung, dass die oft betonten „substantiven“ Eigenschaften der J-Säure nicht so allgemein zur Geltung kommen, wie es vielfach angenommen wurde, sondern dass gewisse Substituenten sowie auch die Diazokomponente bzw. die ganze Kombination der Komponenten von grossem Einfluss ist. Nur der beste der von uns in dieser Arbeit gemessenen Farbstoffe (2 Anilin  $\rightarrow$  J-Säure-harnstoff) ist in *Schultz'* Tabellen genannt<sup>1)</sup>. Man verwendet sonst wenigstens eine Diazokomponente in Form von diazotiertem Acetyl-p-phenylen-diamin (Benzoechtscharlach bzw. Direktechtscharlach SE, *Schultz'* Tabellen Nr. 306).

Es ist geplant, ähnliche Reihen auch mit andern Amino-naphtol-sulfosäuren wie z. B.  $\gamma$ -Säure zu prüfen.

Der *Gesellschaft für Chemische Industrie* in Basel danken wir bestens für die Überlassung der Zwischenprodukte.

## Experimenteller Teil.

### Darstellung der Farbstoffe.

Die Diazolösung wurde jeweils aus 4,65 g (0,05 Mol) frisch destilliertem Anilin in der üblichen Weise hergestellt und bei 0—2° in die gleichfalls gekühlte soda-alkalische Kupplungslösung unter Rühren eingetropft, worauf man noch 4 Stunden in der Kälte und eine bis 8 Stunden bei Zimmertemperatur rührte. Zum Schluss erwärmte man langsam auf 50° und salzte mit 100 cm<sup>3</sup> gesättigter Kochsalzlösung aus. Der abgesaugte Farbstoff wurde gut gepresst und bei mässiger Wärme getrocknet, worauf die unten beschriebene Reinigung individuell verschieden vorgenommen wurde.

Farbstoff A (Anilin  $\rightarrow$  J-Säure). Die Kupplungslösung wurde aus 13,1 g 91-proz. J-Säure (0,05 Mol), 100 cm<sup>3</sup> Wasser und 25 g Natriumcarbonat<sup>2)</sup> bereitet. Nach 5-stündigem Rühren und Aussalzen erhielt man 18 g trockenes Rohprodukt, das wiederholt aus 72 cm<sup>3</sup> heissem Wasser bis zum Verschwinden der Chlorionenreaktion umkrystallisiert wurde. Nach Trocknen bei 110° ergab die Titration mit Titan-trichlorid 100-proz. Farbstoff. Orange Krystalle, färbt Baumwolle orange.

<sup>1)</sup> Direktechtorange SE der *Ciba*, Tabellen Nr. 305.

<sup>2)</sup> Alle Angaben beziehen sich auf wasserfreies Natriumcarbonat.

Farbstoff B (Anilin  $\rightarrow$  Phenyl-J-Säure). Die Kupplungslösung enthielt 20 g 79,5-proz. Phenyl-J-Säure (0,05 Mol), 100 cm<sup>3</sup> Wasser und 25 g Natriumcarbonat. Nach 6-stündigem Rühren und Aussalzen mit Kochsalzlösung wurde die gesamte Menge (23 g Rohprodukt) aus 150 cm<sup>3</sup> 50-proz. Alkohol wiederholt bis zur Salzfreiheit umkrystallisiert. Nach Trocknen bei 110° zeigten die dunkelvioletten Nadeln 99,5% Reingehalt (TiCl<sub>3</sub>). Färbt Baumwolle trüb-rot.

Farbstoff C (Anilin  $\rightarrow$  Benzoyl-J-Säure). Die Kupplungslösung enthielt 22,2 g 77,4-proz. Benzoyl-J-Säure (0,05 Mol), 100 cm<sup>3</sup> Wasser und 25 g Natriumcarbonat. Nach 7-stündigem Rühren ergab die Fällung mit Kochsalzlösung 23 g Farbstoff, der aus 150 cm<sup>3</sup> 50-proz. Alkohol bis zur Salzfreiheit umkrystallisiert wurde. Nach Trocknung ergab die Titration 102%<sup>1)</sup>. Rotes Pulver, färbt Baumwolle rot-orange.

Farbstoff D (Anilin  $\rightarrow$  m-Aminobenzoyl-J-Säure). Die Kupplungslösung bestand aus 19,3 g 93-proz. Aminobenzoyl-J-Säure (0,05 Mol), 200 cm<sup>3</sup> Wasser und 20 g Natriumcarbonat. Nach 7-stündigem Rühren wurde der an sich schon ziemlich schwerlösliche Farbstoff ausgesalzen; 25 g. Er wurde wiederholt aus 250 cm<sup>3</sup> 50-proz. Alkohol umkrystallisiert und nach Trocknen durch Titration als 100-proz. befunden. Orange-rote Blättchen, färbt Baumwolle hell-orange.

Farbstoff E (1 Mol Anilin  $\rightarrow$  J-Säure-imin). Die Kupplungslösung bestand aus 26,5 g 87-proz. J-Säure-imin (0,05 Mol), 100 cm<sup>3</sup> Wasser, 30 g kryst. Natriumacetat und 15 cm<sup>3</sup> 10-proz. Essigsäure, da dieser Farbstoff nach den Patentangaben<sup>2)</sup> in essigsaurer Lösung dargestellt werden muss. Nach 12-stündigem Rühren wurde mit konz. Sodalösung gegen Lackmus alkalisch gemacht und ausgesalzen. Ausbeute 23 g Farbstoff, der in 80 cm<sup>3</sup> kochendem Wasser gelöst und mit 200 cm<sup>3</sup> heissem Alkohol als violettes Pulver gefällt wurde. Titration: 103%. Färbt Baumwolle blautichig rot.

Farbstoff F (2 Mol Anilin  $\rightarrow$  J-Säure-imin). Die Kupplungslösung bestand hier aus nur 0,025 Mol J-Säure-imin (13,3 g eines 87-proz. Präparats) in 50 cm<sup>3</sup> Wasser und 25 g Natriumcarbonat. Nach 12-stündigem Rühren wurde ausgesalzen; Ausbeute 10 g. Zur Reinigung wurde wiederholt in 40 cm<sup>3</sup> heissem Wasser gelöst und mit 100 cm<sup>3</sup> heissem Alkohol gefällt. Nach Trocknen ergab die Titration 94,5%. Braunrotes Pulver, färbt Baumwolle blautichig rot.

Farbstoff G (2 Mol Anilin  $\rightarrow$  J-Säure-harnstoff). Die Kupplungslösung bestand aus 0,025 Mol Harnstoff der J-Säure (17,2 g eines 73,9-proz. Präparats), 50 cm<sup>3</sup> Wasser und 25 g Natriumcarbonat. Nach 12-stündigem Rühren wog der ausgesalzene Farbstoff 11 g. Er wurde aus 100 cm<sup>3</sup> 60-proz. Dioxan umkrystallisiert, wobei man in einer Thermoflasche erkalten liess, um ein krystallisiertes Produkt zu erhalten. Braunrotes Pulver von 96% Reingehalt. Färbt Baumwolle rot-orange.

### Bestimmung der Substantivität.

In der Gleichung „Aufziehvermögen minus Abziehbarkeit = Substantivität“ wurden in früheren Arbeiten<sup>3)</sup> die ersten beiden Grössen bestimmt, und zwar das Aufziehvermögen durch titanometrische Bestimmung der Restflotte und die Abziehbarkeit durch kolorimetrische Bestimmung der Abziehlösung nach einer Heisswasserbehandlung des gefärbten und kalt gespülten Stranges. Da es sich im vorliegenden Falle meist um schlechte Substantivitäten handelt, erwies es sich als praktischer, die Abziehbarkeit und die Substantivität direkt kolorimetrisch zu ermitteln und das Aufziehvermögen daraus durch Addition zu berechnen.

<sup>1)</sup> Der zu hohe Wert bei Farbstoff C und E beruht auf geringer Übertitration des schwer reduzierbaren Farbstoffs.

<sup>2)</sup> D.R.P. 114 841; Frdl. 6, 953.

<sup>3)</sup> Z. B. Helv. 14, 125 (1931).

Im folgenden sei nur die direkte Bestimmung der Substantivität beschrieben, da sie bisher noch nicht angewandt wurde. Als Material hierfür diene jeweils der Baumwollstrang von 5 g, der gefärbt, kalt gespült und der beschriebenen Abziehprobe<sup>1)</sup> mit heissem Wasser unterworfen war. Für die Substantivität ist die Menge Farbstoff massgebend, die nach dieser Behandlung noch auf dem Strang vorhanden ist. Sie kann durch quantitatives Abziehen des noch vorhandenen Farbstoffs und Kolorimetrieren der Lösung ermittelt werden.

Zur praktischen Ausführung diene folgende Vorrichtung: Man legt den Strang möglichst flach in einen Dreihalskolben, der mit einem Rückflusskühler, einem bis zum Boden reichenden Dampfeinleitungsrohr und einem ebenfalls zum Boden reichenden Heber aus Kapillarrohr versehen ist. Durch Einblasen von Wasserdampf wird der Farbstoff abgezogen, wobei man wiederholt durch kurzes Schliessen der Kühleröffnung und Abstellen des Kühlwassers den Heber in Gang setzt. Nachdem auf diese Weise etwa 700 cm<sup>3</sup> Abziehlösung gesammelt sind, ist der Farbstoff in vielen Fällen praktisch quantitativ abgezogen. In unserem Falle war dies bei den Farbstoffen A—D der Fall. Das Volum der Abziehlösung wird genau gemessen und der Gehalt kolorimetrisch bestimmt.

Falls (bei besserer Substantivität) der Farbstoff durch Ausdämpfen nicht quantitativ abgezogen wird, was in unserm Falle bei den Farbstoffen F und G zutraf, so kann man eine graphische oder rechnerische Behandlung zu Hilfe nehmen. Nach Ablauf von 100, 200, 300 usw. cm<sup>3</sup> Abziehflotte wird in einer kleinen Menge (für viele Kolorimeter genügen 1—2 cm<sup>3</sup>) die Farbstoffkonzentration an diesem Punkte kolorimetrisch bestimmt<sup>2)</sup>. Trägt man diese Konzentrationen auf der Ordinate, die an diesem Punkt bereits abgelaufene Menge Gesamt-Abziehflotte auf der Abszisse eines Koordinatensystems ein, so erhält man annähernd eine Exponentialkurve. Die von ihr und den Koordinatenachsen begrenzte Fläche entspricht der Substantivität.

Die praktischen Einzelheiten der Methode sollen demnächst noch genauer beschrieben werden.

Universität Basel, Anstalt für Organische Chemie.

---

<sup>1)</sup> P. Ruggli, *Melliand's Textilber.* **15**, 68 (1934); *Kleppig's Textil-Z.* **40**, 271 (1937).

<sup>2)</sup> Weltzien und Schultze (*Koll. Z.* **62**, 49, 52 (1933)) haben ebenfalls durch wiederholtes Auskochen mit je 100 cm<sup>3</sup> Wasser Abziehlösungen erhalten, die analytisch bestimmt wurden. Unser Verfahren ist insofern anders, als wir in einem „Differential“ der Lösung die Konzentration bestimmen und dadurch Punkte erhalten, die auf einer annähernden Exponentialkurve liegen.