

und der der ordentlichen Gerichte hergestellt sei. Diese Verbindung ist zum Heil des Ganzen notwendig. Die höchste Instanz der ordentlichen Gerichte ist gleichzeitig die höchste Instanz für das Patentamt. Es wird damit einer gegenseitigen Entfremdung in den Anschauungen vorgebeugt, das Reichsgericht kann seine von der einen Seite erworbenen Kenntnisse in den Entscheidungen nach der anderen Seite hin verwerten, und es erwächst daraus eine allseitige und einheitliche Befruchtung mit Rechtsgedanken aller Art. Es kann nicht oft genug bezeugt werden, wieviel das Patentamt dem Reichsgericht in dieser Hinsicht schuldet, und zwar sowohl in der Aufnahme überlegener Auffassung wie auch in der tieferen Begründung der eigenen Auffassung, wenn diese für die richtigere erkannt und aufrecht erhalten wird.“ Dem ist unbedingt zuzustimmen, so weit wirklich Rechtsfragen in den Entscheidungen behandelt werden; ohne die Mitwirkung des Reichsgerichts als Berufungsinstanz hätten wir sicher nicht viele feststehende Leitlinien unseres Patentrechtes erhalten. Aber bei der Nachprüfung der Entscheidungen des Patentamtes kommt es sehr häufig gar nicht auf eine Rechtsfrage, sondern auf eine technische Frage hinaus, und da scheint es mir doch — unter Bezugnahme auf die Protokolle des Leipziger Kongresses u. a. — wünschenswert, daß solche Fragen, die in erster Instanz in überwiegender Mehrheit von Technikern entschieden werden, in zweiter Instanz nicht ausschließlich von Juristen beurteilt werden sollten. Zwar hat das Reichsgericht die Befugnis (§ 9 der Verordnung, betreffend das Berufungsverfahren beim Reichsgericht in Patentsachen), Sachverständige nicht nur anzuhören, sondern sogar zur Beratung mit heranzuziehen, aber vielfach ist es vorgekommen, daß technische Fragen vom Reichsgericht selbst erledigt worden sind, und zwar abweichend von der Entscheidung des Patentamtes.

Vor wenigen Monaten erlebte ich einen ähnlichen Fall beim Reichsgericht, der doch zu denken gibt. Das Patentamt hatte ein Patent für nichtig erklärt, weil nach der von den Nichtigkeitsklägern herangezogenen Literatur das Verfahren des Patentbesizers für den Fachmann nicht mehr neu erscheinen könnte; auf die Prüfung der weiteren Angriffe brauche daher nicht eingegangen zu werden. Die drei Techniker (in diesem Falle darunter ein hervorragender, anerkannter Spezialfachmann) der Nichtigkeitsabteilung waren also der Ansicht, daß der Fachmann alles das, was Gegenstand des betreffenden Patentbesizers war, aus der Literatur entnehmen oder folgern konnte. Das Reichsgericht hat die Entscheidung aufgehoben mit der Begründung, daß die entgegengehaltenen Druckschriften der Neuheit der geschützten Erfindung nicht im Wege ständen, das Verfahren sei dem Fachmanne nicht so nahegelegt gewesen, daß ihm der Charakter einer Erfindung abgesprochen werden könnte.

Diese Entscheidung des Reichsgerichts — die übrigen Punkte kommen hier nicht in Betracht — scheint mir deswegen bedenklich, weil hier die Ansicht von Juristen darüber, was der Fachmann aus gewissen Literaturstellen entnehmen oder folgern kann, die Ansicht von Fachmännern selbst einfach umstößt. Man sollte doch wohl annehmen, daß letztere eher in der Lage sind, zu werten, was in jenen Literaturstellen bereits für den Fachmann enthüllt oder nahegelegt ist, als reine Juristen, selbst wenn sie dem I. Zivilsenat des Reichsgerichts angehören. Eine einheitliche Rechtsprechung, die wir doch vor allem erstreben, wird zweifellos so nicht erzielt.

Weiterhin aber bringe ich diese Sache hier zur Sprache, weil mir von verschiedenen Seiten Mitteilungen zugegangen sind, die über ähnliche Erfahrungen berichten, bei denen also das Reichsgericht rein technische Fragen ganz anders beurteilt hat, als die Nichtigkeitsabteilung des Patentamtes.

Im Nichtigkeitsverfahren herrscht die *Offizialmaxime*; das Patentamt ist (auf Antrag) verpflichtet, von Amts wegen alle Schritte zu tun, die zur Aufklärung darüber beitragen, ob das Patent zu Unrecht erteilt worden ist. Es wird sich also immer um eine Nachprüfung von etwaigen, die Patentfähigkeit ausschließenden Tatsachen, meist technischer Natur, handeln. Hat man diese in erster Instanz einem aus Juristen und Technikern zusammengesetzten Gerichtshof

überwiesen, so ist füglich nicht einzusehen, warum in zweiter, in der Berufungsinstanz, in der dasselbe Verfahren, dieselbe Nachprüfung nochmals stattfindet, ein Gerichtshof zuständig ist, der nur aus Juristen besteht. Ich glaube, daß die Industrie, namentlich aber die chemische Industrie, ein Interesse daran hat, auch in der Berufungsinstanz für Nichtigkeitsachen technische Richter zu haben. Wenn ich recht unterrichtet bin, würde man auch in Reichsgerichtskreisen eine Überweisung der Berufungen in Nichtigkeitsachen an das Patentamt in irgendeiner Form nicht ungern sehen.

Da wir nun doch gründlich reformieren wollen, könnte dieser Punkt in dem neuen Patentgesetz mit berücksichtigt werden. Ich würde empfehlen, die Berufung gegen die Entscheidungen der Nichtigkeitsabteilung des Patentamtes an einen erweiterten oder Berufungssenat des Patentamtes gehen zu lassen, in dem vielleicht (entsprechend den 7 Richtern des Reichsgerichts) 3 Juristen und 4 Techniker sitzen; jedenfalls müßten die Techniker überwiegen.

Von geschätzter Seite werde ich bei der Drucklegung dieser Anregung darauf aufmerksam gemacht, daß es doch vielleicht — namentlich zur Sicherung einer einheitlichen Rechtsprechung — empfehlenswert sei, für die Entscheidung reiner Rechtsfragen das Reichsgericht auch in Nichtigkeitsklagen als Revisionsinstanz beizubehalten, dagegen die materiellen Fragen in I. Instanz durch die Nichtigkeitsabteilung und in II. Instanz durch einen Berufungssenat im Patentamt entscheiden zu lassen. Zu dem Zwecke könnte die I. Instanz (entsprechend den Landgerichten) aus 2 technischen und einem juristischen, der Berufungssenat (entsprechend den Oberlandesgerichten) aus 3 technischen und 2 juristischen Mitgliedern zusammengesetzt sein. Der Gedanke, für die Rechtsfragen das Reichsgericht als Revisionsinstanz auch im Patentrechtsverfahren zu haben, hat etwas Bestechendes, namentlich mit Hinsicht auf die anerkannte Entwicklung von Leitlinien für unser Patentrecht durch das Reichsgericht und auf die Erhaltung der Sicherheit und Einheitlichkeit unserer Rechtsprechung. Demgegenüber ist aber zu bedenken, daß das Patentamt kein ordentliches Gericht ist, daß das patentamtliche Verfahren ganz andere Grundlagen hat als das Verfahren vor den ordentlichen Gerichten, und endlich, daß wir auch in unserem Patentamt Juristen gehabt haben und noch haben, die auf dem Gebiete des Patentrechtes Tüchtiges geleistet haben, die also auch für die richtige Entscheidung der Rechtsfragen und die weitere Entwicklung unseres Patentrechtes eine Gewähr bieten. Ich kann mich daher diesem Vorschlage nicht ohne weiteres anschließen.

Vorstehende Ausführungen sollen nur den Zweck haben, die Aufmerksamkeit der chemischen Industrie auf einen im neuen Gesetzentwurf nicht berücksichtigten Punkt besonders zu lenken, in dem eine Verbesserung wünschenswert und möglich erscheint. Ich behalte mir vor, später darauf zurückzukommen. [A. 13.]

Über neue Derivate des Indigos und anderer indigoider Farbstoffe.

Von G. ENGI.

Vortrag, gehalten vor der Chemischen Gesellschaft Basel-Freiburg-Mülhausen-Strasbourg am 29./11. 1913.

(Eingeg. 7./2. 1914.)

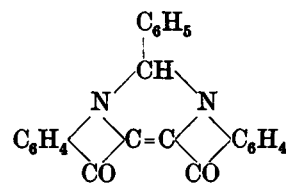
„M. H.! Wie Ihnen vielleicht aus der Literatur bekannt sein wird, haben Engi und Fröhlich vor einigen Jahren durch Einwirkung von Benzoylchlorid auf Indigo und gewisse Derivate desselben in Gegenwart von Kondensations- und Lösungsmitteln (z. B. Kupfer bzw. Nitrobenzol) eine Reihe neuer, gelber Küpenfarbstoffe dargestellt, die aus theoretischen und praktischen Gründen ein erhebliches Interesse beanspruchen; in theoretischer Beziehung, da in den neuen Farbstoffen die ersten Repräsentanten von aus Indigo selbst dargestellten indigoiden Farbstoffen vorlagen, die eine vom Ausgangsmaterial völlig verschiedene Nuance

aufwiesen; in praktischer Beziehung, weil die genannten Produkte die ersten gelben Küpenfarbstoffe für Wolle waren, mit deren Hilfe zum erstenmal die Möglichkeit gegeben war, auf Wolle aus der Küpe vollkommen echte und dabei sehr reine, gelbe und in Kombination mit blauen und anderen Küpenfarbstoffen grüne und graue (feldgraue) Nuancen herzustellen, was speziell für die Militärtauchfabrikation zur Herstellung feldgrüner und feldgrauer Uniformstoffe von großer Bedeutung war. Auf Baumwolle liefern die Farbstoffe aus der Küpe ebenfalls sehr reine und echte gelbe Färbungen.

Über den Verlauf der Reaktion, welcher die neuen Farbstoffe der Indigogelbgruppe ihre Entstehung verdanken, ist man sich nach wie vor nicht völlig im Klaren.

Nach den Resultaten der Elementaranalyse und der Molekulargewichtsbestimmung (letztere von Herrn Professor Fiechter in dankenswerter Weise ausgeführt) kommt

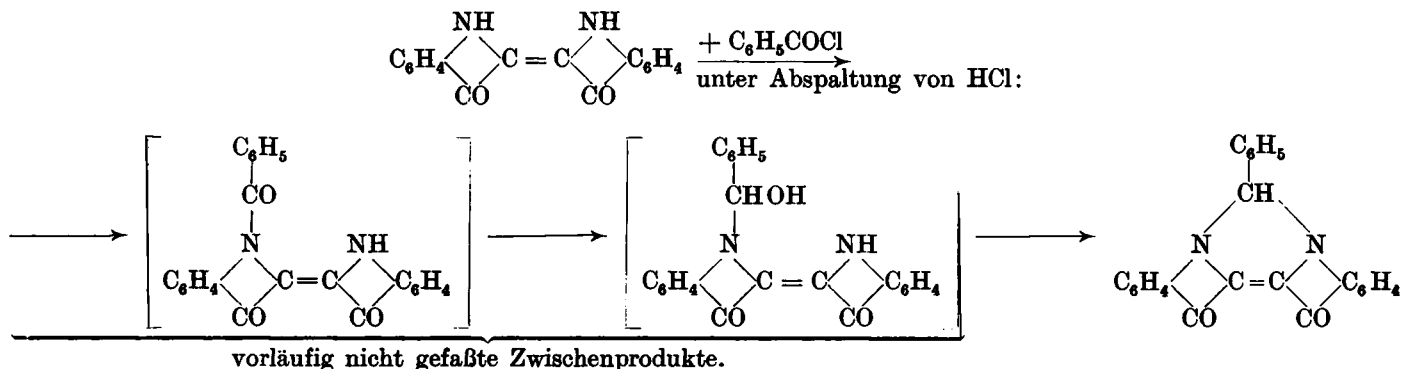
dem einfachsten Vertreter der Gruppe, dem Indigogelb 3 G Ciba, die folgende Konstitution zu:



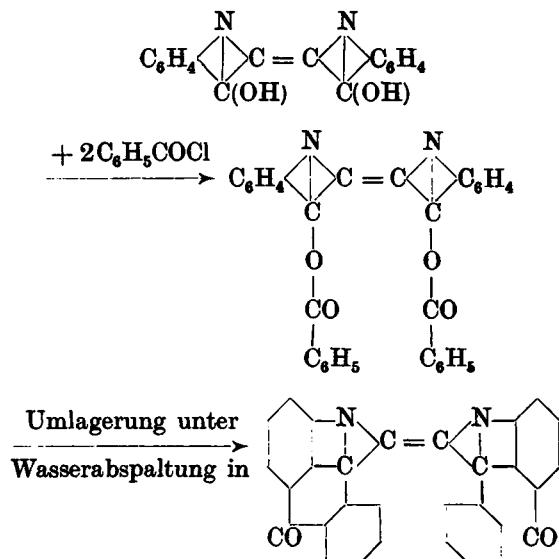
Ber.: 78,8% C, 4% H, 8% N, M.-G. 350

Gef.: 78,33% C, 4,1% H, 7,53% N, M.-G. 349 (als Mittel von 5 Werten).

Die Bildung desselben aus Indigo dürfte sich in folgendem Sinne vollziehen:



Von anderer Seite wird die Möglichkeit der Bildung gemischter Anthrachinonindigoderivate herangezogen, z. B. nach folgendem Schema:



Ber.: 82,9% C, 3,22% H, 6,45% N, M.-G. 434.

Für diese Annahme wird als Hauptstütze die tiefe Farbe der Indigogelbküpe (tiefrotviolett) ins Feld geführt; die Analysenresultate stehen aber mit den von der Theorie für einen Körper der vorstehenden Konstitution geforderten Werten nicht im Einklang.

Die definitive Entscheidung über Konstitution und Reaktionsverlauf muß weiteren Untersuchungen vorbehalten werden.

Anschließend seien noch einige Literaturangaben über Indigogelb erwähnt: D. R. P. 259 145, P. A. G. 32 683, franz. P. 434 828, engl. P. 29 368/1910, amer. P. 994 988 und 1 026 574 (G. Engi, J. Fröhlich a to Ges. f. Chem. Ind.), ferner B. Wuth, Färber-Ztg. (Lehne) 1911, 343, Chem.-Ztg. 1911, 667.

Durch Halogenisierung spez. Bromierung des vorstehend erwähnten Indigogelb 3 G Ciba wurde dann noch ein

weiterer Farbstoff, Cibagelb G, dargestellt, der sich gegenüber dem nicht bromierten Farbstoff auf den verschiedenen Textilfasern durch eine etwas rotstichigere, reingelbe Färbung und überdies, namentlich auf Baumwolle, noch bessere Eigenschaften auszeichnet. In dem genannten Farbstoff dürfte anerkanntermaßen auch heute noch der echteste und schönste gelbe Küpenfarbstoff des Handels für Wolle vorliegen.

Über die Darstellung von Cibagelb G vgl. D. R. P. 246 837, franz. Pat. 437 181, engl. Pat. 8900/1911, amer. P. 997 766 (G. Engi, J. Fröhlich a to Ges. f. chem. Ind.).

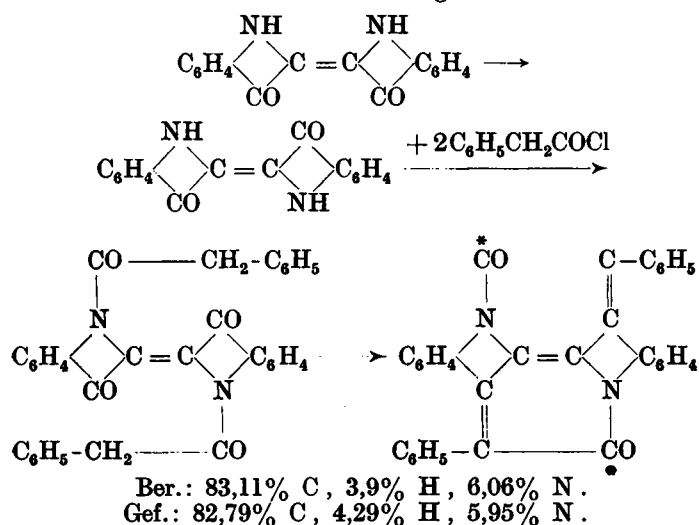
Durch Einwirkung gewisser Reduktionsmittel, z. B. Natriumsulphhydrat oder Natriumhydrosulfit auf die halogenierten Farbstoffe der Indigogelbgruppe in Gegenwart indifferenten, mit Wasser mischbarer Lösungsmittel, z. B. Alkohol und in Anwesenheit von kaustischem Alkali, wurden weiterhin Farbstoffe dargestellt, deren Nuancen ganz erheblich nach Rot verschoben sind. Es entstehen unter den genannten Bedingungen nach bisher noch nicht aufgeklärtem Reaktionsverlauf rotstichig gelbe bis ausgesprochen orangefärbende Küpenfarbstoffe von ebenfalls vorzüglichen Echtheitseigenschaften (Cibagelb 5 R); vgl. D. R. P. 257 973, engl. Pat. 9940/1912, amer. Pat. 1 074 850 (G. Engi a to Ges. f. Chem. Ind.).

In weiterer Verfolgung der grundlegenden Reaktion, Einwirkung von Säurehalogeniden auf Indigo und andere indigoide Farbstoffe, gelang es, in der Folge noch eine Serie weiterer Farbstoffe darzustellen, deren Entstehung zum Teil interessanten Reaktionen zu verdanken ist, und die zum Teil auch ein gewisses technisches Interesse beanspruchen dürfen. Durch Einwirkung von Phenyllessigsäurechlorid (an Stelle von Benzoylchlorid, und zwar ohne Kondensationsmittel) auf Indigo und seine Derivate (Alkyl- und Halogenderivate) wurde eine Reihe von Farbstoffen dargestellt, die infolge Fehlens der für indigoide Küpenfarbstoffe charakteristischen und offenbar erforderlichen Atomgruppierung $R-CO-C=C$ (wobei R einen Arylrest bedeutet) nicht mehr den Charakter von Küpenfarbstoffen besitzen, sich aber zum Teil als Pigmentfarbstoffe infolge ihrer großen Schönheit und teilweise hervorragenden Echtheitseigenschaften, namentlich Lichtechtheit, als sehr brauchbar erwiesen haben, und deren Nuancenskala je nach dem Ausgangsmaterial (Indigo, 7,7-Dimethylindigo, Mono- bis Hexahalogenindigo) vom

leuchtenden Rot bis zum rotstichigen Blau variiert. Wird Indigo mit Phenyllessigsäurechlorid ohne oder mit einem geeigneten Lösungsmittel (Nitrobenzol, α -Chlornaphthalin, Xylol usw.; z. B. 5 Tl. Indigo, 25 Tl. Nitrobenzol, 12 Tl. Phenyllessigsäurechlorid) auf höhere Temperatur erhitzt, so erfolgt unter Abspaltung von Salzsäure Bildung einer tiefroten Reaktionsmasse, aus welcher sich beim Erkalten wohl ausgebildete, glänzende, rote Kryställchen¹⁾ abscheiden. Dieselben lösen sich in organischen Lösungsmitteln wie Xylol, Benzol, Nitrobenzol in der Kälte schwer, in der Wärme ziemlich leicht mit carminroter Farbe und intensiver orangegelber Fluoreszenz. Beim Erhitzen sublimiert der Farbstoff in carminroten Dämpfen. Konz. Schwefelsäure löst mit gelboranger Farbe und schwacher gelber Fluoreszenz; beim Verdünnen der schwefelsauren Lösung mit Wasser erfolgt Ausscheidung leuchtend roter Flocken, welche nach dem Filtrieren und Waschen einen reinen, blautichig roten Farbstoffteig ergeben, welcher mit den in der Lackfarbenindustrie gebräuchlichen Substraten reine, rote Pigmente liefert, die an Schönheit die besten mit Alizarin erhaltenen Lacke (Krapplacke) noch übertreffen und ihnen in Lichtechtheit mindestens gleichkommen. Die Produkte, z. B. Lackrot Ciba B, eignen sich deshalb vorzüglich zur Herstellung von Steindruck-(Lithographen-), Anstrich-, Maler-, Kalkfarben usw., und zwar als Selbstfarbe wie auch in Kombination mit Mennige, Zinnober usw. vom reinen blautichigen bis gelbstichigen Rot von hervorragender Schönheit und Echtheit. Ferner können die Produkte im Kattundruck als Albuminfarben zur Herstellung sehr lebhafter und lichtechter direkter oder Reservedrucke verwendet werden.

Wird der Farbstoff mit rauchender Schwefelsäure, worin er sich mit intensiv oranger Farbe löst, schwach erwärmt, so erfolgt Sulfurierung; beim Ausgießen in Wasser erfolgt Bildung einer tiefrot gefärbten Lösung, aus welcher die Farbstoffsulfosäure z. B. mit Kochsalz abgeschieden werden kann. Dieselbe färbt Wolle und Seide aus saurem Bade in sehr reinen carminroten Nuancen von guten Echtheitseigenschaften an.

Zur Erklärung des mutmaßlichen Reaktionsverlaufes ziehen wir die Umlagerung des Indigos in seine stereoisomere (unsymmetrische) Form heran, wie sie z. B. auch G. F a l k und J. M. N e l s o n (J. Am. Chem. Soc. 29, 1739, Chem. Zentralbl. 1908, I, 647) zur Erklärung der Existenz zweier isomerer Diacetylindigweiß angenommen haben. Unter Zugrundelegung dieser Annahme ergibt sich zwanglos folgender Reaktionsverlauf: Zunächst erfolgt Umlagerung des normalen Indigos eventuell unter dem Einfluß des Phenyllessigsäurechlorids, in seine stereoisomere Form; dann unter Salzsäureabspaltung Substitution der beiden Imidwasserstoffatome durch den Phenyllessigsäurerest und schließlich unter Wasseraustritt zweifacher Ringschluß:



Die Tatsache, daß die erhaltenen Farbstoffe keine alkalilöslichen Leukoverbindungen mehr liefern, mithin keinen

Küpenfarbstoffcharakter mehr besitzen, ist jedenfalls darauf zurückzuführen, daß keine der die Küpenfarbstoffeigenschaften des Indigos bedingenden, ursprünglichen CO-Gruppen mehr als solche im Molekül enthalten sind, und daß die beiden neu ins Molekül eingetretenen CO-Gruppen (*), die unter sich durch ein System konjugierter C-Doppelbindungen verbunden sind, ihrerseits nicht direkt mit den Benzol-(Aryl-)resten, sondern erst durch Vermittlung von je einem N-Atom mit den letzteren in Verbindung stehen, eine Konstitution ($\text{R} - \text{N} - \text{CO} - \text{C} = \text{C} - \text{C} = \text{C} - \text{C} = \text{C} - \text{CO} - \text{N} - \text{R}$), die offenbar die Bildung alkalilöslicher Leukoverbindungen ausschließt.

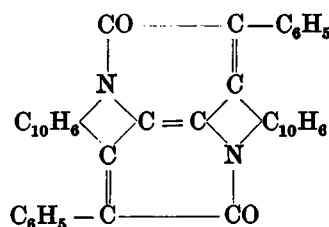
Die Kombination der verschiedenen Ringsysteme in dem neuen Molekül erklärt jedenfalls auch die große Beständigkeit der neuen Farbstoffe.

Wird bei der vorstehend beschriebenen Reaktion an Stelle von Indigo 7, 7'-Dimethylindigo (o-Tolylindigo) verwendet, wobei die Anwendung von Xylol als Verdünnungsmittel die besten Resultate liefert, so erfolgt unter ganz analogen Erscheinungen die Bildung eines merklich gelbstichigeren roten Farbstoffes, dessen Entstehung sich offenbar nach denselben Formelbildern erklären läßt und der im übrigen ganz ähnliche Eigenschaften besitzt, wie das aus Indigo gewonnene Produkt, nur, daß die mit ersterem Farbstoff dargestellten Pigmente etwas gelbstichigere rote Nuancen besitzen. Bei Verwendung von 5, 5'-Dibromindigo wird ein erheblich blautichigerer roter Farbstoff erhalten; aus Tetrabromindigo entsteht ein rotvioletter und aus Hexabromindigo ein violettblauer Pigmentfarbstoff. Interessanterweise nimmt die Lichtechtheit der erhaltenen Pigmentfarbstoffe mit steigendem Halogengehalt rapide ab, so daß z. B. bei den Farbstoffen aus Hexabromindigo die Lichtechtheit bereits als eine sehr schlechte zu bezeichnen ist, indem wenige Stunden der Belichtung zur völligen Zerstörung der Pigmente genügen, während die entsprechenden Pigmente der z. B. aus Indigo oder Dimethylindigo erhaltenen Farbstoffe mehrmonatliche, sehr intensive Belichtung ohne nennenswerte Nuancenänderung oder Intensitätsabnahme aushalten. Diese Erscheinung steht völlig im Gegensatz zu den bisherigen Erfahrungen bei der Einführung von Halogen in das Molekül indigoide und anderer Küpenfarbstoffe, welche bisher ausnahmslos eine wesentliche Steigerung der Echtheitseigenschaften, namentlich auch der Lichtechtheit im Gefolge hatte.

Die Darstellung von Halogenderivaten der neuen Produkte kann, statt ausgehend von Halogenderivaten des Indigos, auch durch direkte Halogenierung der roten Kondensationsprodukte aus Indigo, Dimethylindigo usw. nach den verschiedensten, bisher bekannt gewordenen Halogenierungsmethoden erfolgen. Auch hier ist die Tatsache zu bemerken, daß mit steigendem Halogengehalt blauere Farbstoffe von immer abnehmender Lichtechtheit erhalten werden.

Die Darstellung der beschriebenen, neuen Kondensationsprodukte aus Indigo und seinen Derivaten ist niedergelegt in den D. R. P. 260 243 und 254 684 (Anwendung), franz. Pat. 442 948, engl. Pat. 8421/1912, amer. Pat. 1 043 682 (G. Engi a to Ges. f. Chem. Ind.) usw. Die Halogenierung der Kondensationsprodukte ist beschrieben im D. R. P. 254 622, franz. Pat. 442 948 usw.

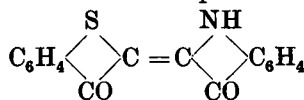
Der grüne β -Naphthindigo, die Stammsubstanz des Ciba-grüns, liefert, in analoger Weise mit Phenyllessigsäurechlorid kondensiert, ebenfalls einen roten Pigmentfarbstoff, dem voraussichtlich folgende Konstitution zukommt:



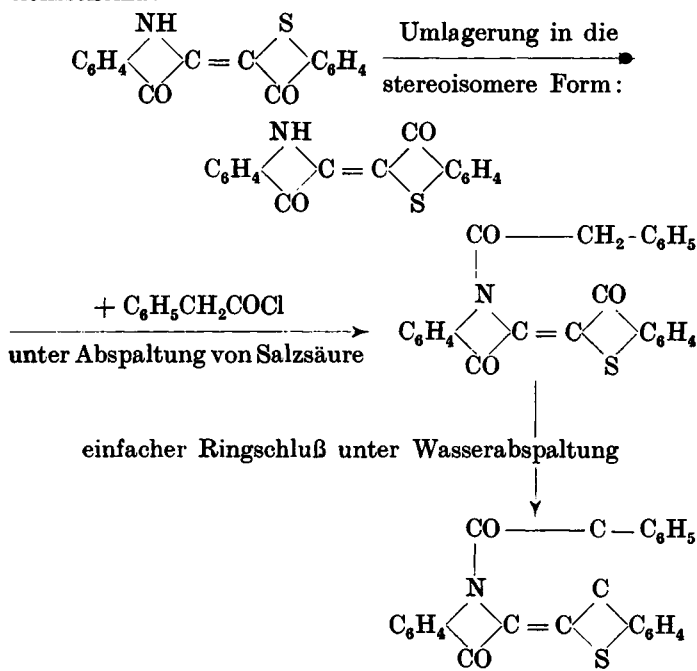
Von den in weiterer Ausdehnung der genannten Grundreaktion auf andere indigoide Farbstoffe weiterhin dargestellten neuen Kondensationsprodukten seien im folgenden noch einige Repräsentanten erwähnt:

¹⁾ Die ganze Gruppe der im folgenden noch zu beschreibenden neuen Farbstoffe ist fast durchwegs durch ein vorzügliches Krystallisationsvermögen ausgezeichnet.

So liefert z. B. die Einwirkung von Phenyllessigsäurechlorid auf den blauen 2-Thionaphthen-2-Indolindigo²⁾:



(die durch Kondensation von 3 Oxy-1-Thionaphthen mit reaktionsfähigen α -Isatinderivaten, z. B. α -Isatinanilid, erhaltene Stammsubstanz der Cibaviolettgruppe) mit oder ohne gleichzeitige Verwendung von Lösungs- oder Verdünnungsmitteln in der Wärme einen neuen, roten, ebenfalls durch Schönheit und Echtheit ausgezeichneten Farbstoff, der nun wieder die typischen Eigenschaften eines Küpenfarbstoffes besitzt und deshalb wieder den verschiedensten Verwendungsmöglichkeiten als Küpen- und als Pigmentfarbstoff zugänglich ist. Werden z. B. 10 Tl. reiner 2-Thionaphthen-2-indolindigo mit 50 Tl. Xylol und 20–25 Tl. Phenyllessigsäurechlorid während 2 Stunden im Ölbad zum Sieden erhitzt, so entsteht unter Salzsäureentwicklung aus der anfänglich blauviolettten eine tiefrot gefärbte Reaktionsmasse, aus welcher nach dem Erkalten durch Filtrieren, Waschen mit Xylol und eventuell Umkrystallisieren aus Nitrobenzol der neue Farbstoff in Form leuchtend gelbroter Krystalle erhalten wird. Dieselben lösen sich in Benzol, Xylol usw. mit orangeroter Farbe und einer fast für die ganze Farbstoffgruppe typischen orangefarbenen, sehr intensiven Fluoreszenz; konz. Schwefelsäure löst mit tieforangebrauner Farbe; beim Verdünnen der Lösung mit Wasser erfolgt Ausscheidung des unveränderten Farbstoffes in Form lebhaft rotorange gefärbter Flocken. Oleum 24%ig, löst den Farbstoff mit violetter Farbe unter Sulfurierung; beim Ausgießen in Wasser entsteht eine rotorange gefärbte Lösung, aus welcher Wolle und Seide in reinen Orangetönen angefärbt werden. Wie schon erwähnt, liefert der neue Farbstoff mit alkalischen Reduktionsmitteln eine hellgelb gefärbte Küpe, aus welcher Baumwolle, Wolle und Seide in reinen orangeroten bis gelbstichig scharlachroten Nuancen von sehr guten Echtheitseigenschaften angefärbt werden. Hier ist wieder eine Abweichung von einer für indigoide Farbstoffe sonst allgemein gültigen Regel zu konstatieren, nämlich die Tatsache, daß die Färbungen des Farbstoffes auf Wolle merklich schlechtere Lichtechtheit besitzen als diejenigen auf Baumwolle, während sonst durchwegs das Umgekehrte der Fall ist. Die Bildung des neuen Farbstoffes erfolgt voraussichtlich nach folgendem Reaktionsschema:



Ber.: 76% C, 3,43% H, 3,69% N.
Gef.: 76,2% C, 3,7% H, 3,5% N.

²⁾ Vgl. D. R. P. 190 292 und 190 293, franz. P. 375 459, engl. P. 11 760/1906, amer. P. 836 309. (G. Engi a to Ges. f. Chem. Ind.), u. Chem.-Ztg. 1908, 1179.

Die Tatsache, daß dieser Farbstoff noch die typischen Eigenschaften eines Küpenfarbstoffes besitzt, erklärt sich jedenfalls daraus, daß wenigstens noch eine der die Küpenfarbstoffeigenschaften des Ausgangsmaterials bedingenden CO-Gruppen (*), im Molekül enthalten ist, welche der Bedingung genügt, daß sie einerseits mit der Kohlenstoffdoppelbindung und andererseits direkt mit dem Benzolkern in Verbindung steht ($\text{R} - \text{CO} - \text{C} = \text{C} -$), eine Bedingung, die offenbar für die Vermittlung küpenfärbender Eigenschaften bei indigoiden Farbstoffen unerlässlich, aber auch hinreichend ist.

Die Darstellung dieses Farbstoffes, sowie die Halogenierung desselben, welche zu Produkten von ähnlichen Eigenschaften führt, ist beschrieben in D. R. P. 263 470 und P. A. G. 37 468 (Anwendung als Küpenfarbstoff) sowie im Zusatz 17427 zum franz. Pat. 442 948, in welchem letzterem außerdem noch die Anwendung der Grundreaktion auf andere indigoide Farbstoffe beschrieben ist.

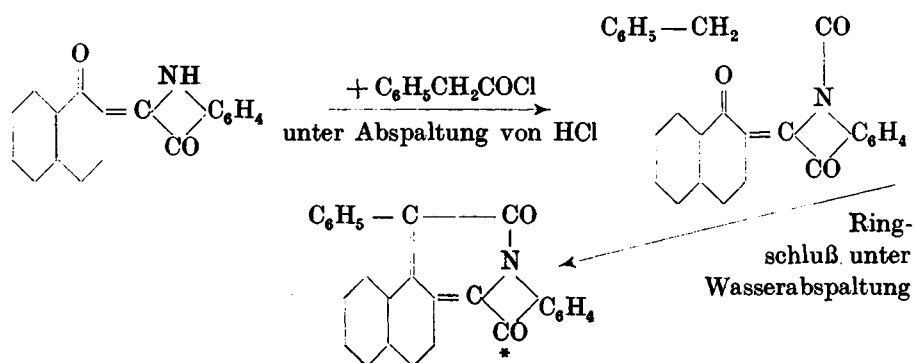
Auch die Einwirkung von Benzoylchlorid auf 2-Thionaphthen-2-indolindigo führt unter bestimmten Bedingungen zur Bildung eines roten Küpenfarbstoffes, über dessen Konstitution noch keine bestimmten Anhaltspunkte vorliegen. Die Darstellung des Farbstoffes erfolgt z. B. durch Kochen von 10 Tl. reinem 2-Thionaphthen-2-indolindigo mit 70 Tl. Benzoylchlorid während 3–7 Stunden am Rückflußkühler, wobei die ursprüngliche blauviolette Farbe der Reaktionsmasse in ein intensives Blaurot übergeht. Das beim Erkalten ausgeschiedene Reaktionsprodukt bildet glänzende, rotbraune Kryställchen, die sich in konz. Schwefelsäure mit violettblauer Farbe lösen. 24%iges Oleum löst mit rotvioletter Farbe; beim Ausgießen in Wasser erfolgt Bildung einer rotvioletten Lösung, aus welcher Wolle violett angefärbt wird. Benzol und Nitrobenzol lösen mit dunkelroter Farbe ohne Fluoreszenz. Aus der intensiv gelb gefärbten Küpe wird Wolle in tiefen bordeauxroten Nuancen von vorzüglichen Echtheitseigenschaften, Baumwolle in weniger intensiven blauroten Tönen von guter Echtheit angefärbt. Die Darstellung dieses Farbstoffes und analoger Produkte aus den Halogenderivaten des 2-Thionaphthen-2-indolindigos ist niedergelegt im D. R. P. 270 334.

Weiter sei noch folgender theoretisch interessante Fall herausgegriffen: Durch Erhitzen des von Friedländer durch Kondensation von α -Naphthol mit α -Isatinanilid dargestellten 2-Naphthalin-2-indolindigo (welcher Farbstoff auf Anregung von Prof. Paul Friedländer in den Kreis der vorliegenden Untersuchung einbezogen wurde) mit Phenyllessigsäurechlorid mit oder ohne Lösungsmittel (z. B. durch Kochen von 10 Tl. 2-Naphthalin-2-indolindigo mit 50 Tl. Phenyllessigsäurechlorid und 50 Tl. Xylol während 10–15 Min.) wird ein neuer roter Küpenfarbstoff in Form leuchtend roter Kryställchen erhalten, der sich in konz. Schwefelsäure mit rotbrauner bis kirschroter Farbe, in Oleum 24%ig mit blauer Farbe löst; Benzol, Nitrobenzol usw. lösen mit gelbroter Farbe und schwacher gelber Fluoreszenz. Beim Verküpen wird eine orangefarbene Küpe erhalten, aus welcher Wolle in sehr reinen, carmoisinroten Tönen angefärbt wird, die aber überraschenderweise äußerst schlechte Lichtechtheit besitzen. Die Bildung des Farbstoffes erfolgt voraussichtlich nach den Reaktionsserien S. 148.

Die Verküpbarkeit ist auf die Anwesenheit der mit * bezeichneten CO-Gruppe zurückzuführen.

Durch weitere Bearbeitung des Gebietes, durch Anwendung der verschiedensten indigoiden und anderer Farbstoffe einerseits und Verwendung der verschiedensten Säurehalogenide (aromatische, gemischt aromatisch-aliphatische und aliphatische Chloride usw.) andererseits haben wir bereits eine Anzahl weiterer neuer Farbstoffe dargestellt und hoffen, fernerhin noch weitere Vertreter der neuen Farbstoffklasse darstellen zu können.

Die genannten Arbeiten, bei welchen ich mich teilweise der wertvollen Mitarbeit der Herren Dr. J. Fröhlich und Dr. F. Grieshaber erfreute, wurden im wissenschaftlichen Laboratorium der Gesellschaft für Chemische Industrie in Basel ausgeführt. Es sei mir gestattet, den Herren Direktor Dr. J. Schmid und Dr. K. Jedlicka für ihr stetes Interesse und die wertvollen Ratschläge, womit



sie die vorliegenden Untersuchungen verfolgten, auch an dieser Stelle den herzlichsten Dank zu sagen.

Basel, Gesellschaft für Chem. Industrie,
im Januar 1914.

Das Blanchieren von Konserven.

Von RAGNAR BERG.

(Aus dem physiol.-chem. Laboratorium in Dr. Lahmanns Sanatorium, Weißer Hirsch.)

(Eingeg. 9./2. 1914.)

Auf Veranlassung von Hofrat Carl Röse¹⁾ hatte ich vor nun bald einem halben Mannesalter verschie-

¹⁾ Carl Röse, Erdsalzarmut und Entartung. Springer, Berlin 1909.

dene Versuche angestellt, um die beim Abbrühen von verschiedenen Gemüsen entstehenden Verluste zu bestimmen. Die Versuche, die in mannigfacher Weise variiert wurden, berücksichtigten hauptsächlich den Gehalt an Kalk, Magnesia und Phosphorsäure und ließen in Übereinstimmung mit den Resultaten amerikanischer Forscher²⁾ erkennen, daß höchst wesentliche Mengen Aschenbestandteile beim Abbrühen verloren gehen. Anlässlich der internationalen Hygieneausstellung in Dresden 1911 habe ich dann ausführlich die Verluste beim Abbrühen von Grünkohl, Rosenkohl, Spinat und Weißkraut untersucht; die Resultate folgen hier in der ersten Tabelle. Endlich habe ich in letzter Zeit bei meinen Untersuchungen über die Mineralbestandteile

²⁾ Snyder, Frisby, Bryant, U. S. Dep. of Agricult., Experim. Stat. Off., Bull. 43, 1897.

Tabelle 1. Abbrühversuche. Organische Stoffe¹⁾.

	Trockensubstanz		Rohprotein		Fett		Stärke		Zucker		Rohfaser		Freie Säure ²⁾	
	g	%	g	%	g	%	g	%	g	%	g	%	g	%
Spinat, gedämpft	11,5576	100,0	5,8969	100,0	0,1782	100,0	1,6072	100,0	1,4683	100,0	0,5619	100,0	0,3665	100,0
„ gebrüht	9,3346	80,8	4,7384	80,5	0,1687	94,7	1,1821	73,5	1,0032	68,3	0,5571	99,1	0,0308	8,4
„ Verlust	2,2230	19,2	1,1485	19,5	0,0095	5,3	0,4251	26,5	0,4651	31,7	0,0048	0,9	0,3357	91,6
Rosenkohl, gedämpft . . .	11,1731	100,0	6,4300	100,0	0,4115	100,0	1,6618	100,0	0,1559	100,0	1,3410	100,0	1,4572	100,0
„ gebrüht	8,4922	76,0	4,8844	76,0	0,2149	52,2	1,4070	84,7	0,0678	43,5	1,3297	99,2	0,9210	63,2
„ Verlust	2,6809	24,0	1,5456	24,0	0,1966	47,8	0,2548	15,3	0,0881	56,5	0,0113	0,8	0,5363	36,8
Grünkohl, gedämpft . . .	16,0188	100,0	7,3824	100,0	0,7775	100,0	2,0540	100,0	1,1644	100,0	1,5520	100,0	1,1553	100,0
„ gebrüht	10,5502	65,9	4,3990	59,6	0,3872	49,8	1,6899	82,3	0,2247	19,3	1,5406	99,3	0,6689	57,9
„ Verlust	5,4686	34,1	2,9834	40,4	0,3903	50,2	0,3641	17,7	0,9397	80,7	0,0114	0,7	0,4864	42,1
Weißkraut, gedämpft . . .	9,2577	100,0	2,8922	100,0	0,0551	100,0	5,1034	100,0	3,3270	100,0	0,5159	100,0	0,5174	100,0
„ gebrüht	4,8076	51,9	1,5562	53,8	0,0303	54,9	0,9283	18,2	0,9236	27,8	0,4635	89,8	0,2846	55,0
„ Verlust	4,4501	48,1	1,3360	46,2	0,0248	45,1	4,1751	81,8	2,4034	72,2	0,0524	10,2	0,2328	45,0

Mineralbestandteile.

	(NH ₄) ₂ O		K ₂ O		Na ₂ O		CaO		MgO		P ₂ O ₅		SO ₂		Cl	
	g	%	g	%	g	%	g	%	g	%	g	%	g	%	g	%
Spinat, gedämpft	0,0847	100,0	0,8939	100,0	0,0945	100,0	0,0831	100,0	0,0951	100,0	0,3762	100,0	0,2703	100,0	0,1271	100,0
„ gebrüht	0,0145	17,2	0,1866	20,9	0,0167	17,7	0,0565	68,0	0,0249	26,2	0,1401	37,2	0,1354	50,1	0,0372	29,3
„ Verlust	0,0702	82,8	0,7073	79,1	0,0778	82,3	0,0266	32,0	0,0702	73,8	0,2361	62,8	0,1349	49,9	0,0899	70,7
Rosenkohl, gedämpft . . .	0,0384	100,0	0,4521	100,0	0,0060	100,0	0,0351	100,0	0,0333	100,0	0,2913	100,0	0,5082	100,0	0,0402	100,0
„ gebrüht	0,0208	54,1	0,2091	46,2	0,0012	19,6	0,0309	88,1	0,0233	70,0	0,2023	69,4	0,1576	31,0	0,0208	51,7
„ Verlust	0,0176	45,9	0,2430	53,8	0,0048	80,4	0,0042	11,9	0,0100	30,0	0,0890	30,6	0,3506	69,0	0,0194	48,3
Grünkohl, gedämpft . . .	0,0768	100,0	0,5863	100,0	0,0065	100,0	0,1511	100,0	0,0515	100,0	0,2620	100,0	0,4534	100,0	0,0753	100,0
„ gebrüht	0,0073	9,5	0,0939	16,0	0,0007	11,2	0,1004	66,5	0,0257	50,0	0,1578	60,2	0,1419	31,3	0,0229	30,5
„ Verlust	0,0695	90,5	0,4924	84,0	0,0058	88,8	0,0507	33,5	0,0258	50,0	0,1042	39,8	0,3115	68,7	0,0524	69,5
Weißkraut, gedämpft . . .	0,0665	100,0	1,5722	100,0	0,0123	100,0	0,0697	100,0	0,0394	100,0	0,2155	100,0	0,1615	100,0	0,0370	100,0
„ gebrüht	0,0149	22,4	0,0989	6,3	0,0008	6,4	0,0161	23,1	0,0092	23,4	0,0593	27,5	0,0898	55,6	0,0134	36,2
„ Verlust	0,0516	77,6	1,4733	93,7	0,0115	93,6	0,0536	76,9	0,0302	76,6	0,1562	72,5	0,0717	44,4	0,0236	63,8

¹⁾ Alle Tabellen geben die Werte in g resp. m.-äqu. in 100 g feuchter Substanz an.

²⁾ Als Citronensäure berechnet; als Maß auf die Geschmacksentwertung bestimmt.