

satzteil heran, steigen in den Zwischenräumen zwischen den Spiralen empor und werden dort allenthalben zu Flüssigkeit verdichtet. Die minimalen Abstände zwischen Mantel und Spirale werden mit Flüssigkeit gefüllt, und nachdrängender Dampf wird gezwungen, sämtlichen Windungen der Spirale zu folgen, da ein gerades Hochsteigen unmöglich ist. Die Abdichtung erfolgt nun nicht erst nach einiger Zeit, sondern, wie ein Versuch lehrt, sobald die ersten Spuren des Dampfes den Kühlteil erreichen.

Dieser Kühler, der ein Prinzip benutzt, welches bisher noch nie angewandt worden ist, wirkt praktisch wenigstens ebensogut wie der vorhin erwähnte.

Er vereinigt alle Vorteile der Schlangenkühler, ohne deren Nachteile aufzuweisen. Er läßt sich leicht auseinandernehmen und mechanisch reinigen. Er bietet eine größere Kühloberfläche, ist bedeutend leichter, da das Kühlwasser in den Spiralen läuft, nutzt das Kühlwasser besser aus und nimmt nur wenig davon auf einmal auf, so daß das angewärmte Wasser den Kühler bald verläßt.

Der Kühler ist beim Rückfluß wie Abfluß, besonders vorteilhaft aber bei Dampf- und Vakuumdestillationen zu benutzen.

Der Einsatz kann ohne den Mantel als Einhängenkühler im Kolbenhals und als Kondensationsapparat für leichtflüchtige Flüssigkeiten (analog Fig. 2 u. 3) gute Dienste leisten. Preis 36 cm lang 2,75 M.

Beim dritten Kühler (Fig. 5) ist die Wirkung des ebenerwähnten noch dadurch gesteigert, daß auch der Mantel mit Wasser gekühlt wird.

Das Wasser tritt beim Stutzen a rechts unten in den äußeren Zylinder ein, steigt in diesem empor, tritt zum Stutzen b links oben aus und läuft dann durch eine Glasverbindung in die Spirale des Einsatzteiles, der genau so konstruiert ist wie der des vorhin beschriebenen Kühlers.

Dieser Kühler wirkt noch intensiver, ist ebenfalls leicht auseinanderzunehmen und kann als gut wirkende Kolonne benutzt werden (Fig. 6), wenn man die Temperatur der eingeleiteten Kühlflüssigkeit konstant erhält. Um dies zu ermöglichen, konstruierte Verf. einen Druckrührer, der die Flüssigkeit in kontinuierlichem Strome aus einem Thermobade durch den Kühler drückt. Die heiße Flüssigkeit läuft wieder ins Thermobad zurück.

Will man z. B. wässrigen Alkohol fraktionieren, so leitet man Kühlwasser von etwa 80° durch den Kühler a. Alle höher siedenden wässrigen Teile fließen zurück, und hochprozentiger Alkohol tritt oben (bei b) aus und wird in c kondensiert. Indem man statt Wasser höhersiedende Flüssigkeiten zum Kühlen verwendet, kann man jede beliebige Flüssigkeit fraktionieren. Diese Fraktionierung geht sehr rasch von statten, weil die Dämpfe nicht durch Glasperlen, Platindrahtnetze, Bimssteinstücke u. s. f. in ihrem Gange aufgehalten werden, und sich nicht ein großer Teil der Flüssigkeit, die einen richtigen Siedepunkt aufweist, wieder und wieder kondensieren kann.

Die Einsatzteile der beschriebenen drei Kühler haben dieselbe Größe und können beliebig ausgetauscht werden. Ebenso sind alle im Handel erhältlichen Mäntel gleich groß, so daß man zu den

Einsatzteilen von Zylinderkühler und Kolonnenkühler ein und denselben Mantel verwenden kann. Die Kühler sind gesetzlich geschützt und werden von der Glasinstrumentenfabrik Robert Goetze in Leipzig, Härtelstr. 4, unter der Bezeichnung Stoltzenberg-Zylinderkühler, Stoltzenberg-Kolonnenkühler, Stoltzenberg-Kolonnenkühler mit Wassermantel, angefertigt.

## Über neue schwarze Polyazofarbstoffe aus Tetrazodiphenyl und Resorcin.

Von LUDWIG PAUL, Straßburg i. E.

(Eingeg. 25./5. 1908.)

Es ist eine schon häufig beobachtete Tatsache, daß bei der Herstellung von Azofarbstoffen, je nach der Wahl des Alkalis, die gleichen Komponenten verschiedene Resultate hinsichtlich der Nuance des erhaltenen Farbstoffs ergeben.

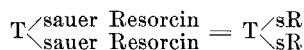
Dieses Verhalten wird durch keinen Farbstoff besser illustriert, als durch den schon seit ca. 1883 bekannten Benzidinfarbstoff: Tetrazodiphenyl-A-2-Mol. Resorcin. Wenngleich dieser Farbstoff zu den ältesten Benzidinfarbstoffen gehört, so macht die Darstellung desselben doch Schwierigkeiten, sobald es sich um reine konstante Nuancen, bei größtmöglicher Ausbeute und Anwendung der Komponenten in molekularen Mengen handelt.

Versucht man mittels essigsäurem Natrium zunächst das Zwischenprodukt darzustellen, so erhält man eine unlösliche, reaktionslose Substanz. Wählt man statt dessen Soda oder Natronlauge als Alkali, so erhält man nur bei großem Resorcinüberschuß eine einigermaßen brauchbare Nuance. Während die mit Soda erhaltene Kombination bei etwas fahler Nuance zur Unlöslichkeit neigt, fällt die Kombination mittels Natronlauge leicht zu trüb aus.

Es ist mir nun gelungen verschiedene Phasen bei der Einwirkung von Tetrazodiphenyl auf Resorcin festzustellen, die leicht ihre Erklärung dadurch finden, daß selbst der normale Resorcinfarbstoff noch fähig ist bei Anwendung starker Alkalität weitere Mengen Tetrazodiphenyl aufzunehmen. Etwas ähnliches ist schon früher bei der  $\gamma$ -Amidonaphtholsulfosäure beobachtet worden, die imstande ist große Mengen Tetrazodiphenyl über das normale Maß hinaus aufzunehmen.

### Versuche.

Versetzt man 100 ccm einer Lösung von Tetrazodiphenyl aus 1,9 g Benzidin erhalten, mit 2,5 g Resorcin (äqu. 2 Mol.), so geseht die Mischung nach 18—24 Stunden zu einem Brei, der sich hellbraun ausscheidenden Farbstoffsäure, deren Zusammensetzung und Bildungsweise sich durch das Schema:



ausdrücken läßt.

Diese Reaktion erfolgt bis auf ganz kleine Mengen quantitativ; die Ausbeute beträgt dementsprechend 3,8 bis 4 g.

Wird die Paste in Natronlauge 1:5 (200 g von 37—40° Bé. auf 1 l) gelöst, so scheidet sich aus

der lebhaft violett gefärbten Lösung nach einiger Zeit — je nach der Konzentration — oft erst auf Zusatz von Salzwasser, kleine violettgefärbte Blättchen aus, welche das neutrale Natriumsalz darstellen; bei starker Verdünnung mit Wasser wird das neutrale Salz als bräunlichgelber Niederschlag — vielleicht ein saures Salz — gefällt.

Gute Färberesultate erhält man bei Anwendung der natronalkalischen Lösung, die zu dem Zweck mit wenig Wasser und mit etwas Kochsalzlösung so weit verdünnt wird, ohne daß eine Abscheidung erfolgt. Es entstehen auf diese Weise sehr klare Färbungen schon in der Kälte, die bei Anwendung konz. Lösungen eine braune Nuance zeigen. Nach 10—12stündigem Stehen sind die Bäder nahezu ausgezogen.

Durch seine Bildungsweise aber hat der Farbstoff insofern ein besonderes Interesse gewonnen, als es möglich erscheint, die weitere Einwirkung von Tetrazodiphenyl in alkalischer Lösung zu bewirken.

Die Versuche haben dies bestätigt.

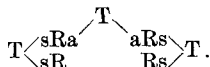
Fügt man zu einer oben beschriebenen alkalischen Lösung des Farbstoffs



nach und nach Tetrazodiphenyl, so daß die Mischung immer alkalisch bleibt, so wird die violette Lösung zunächst in Form eines rötlichbraunen Niederschlags, der sich später in einen schwarzen umwandelt, gefällt; das wasserhelle alkalische Filtrat enthält dann durch Resorcin nachweisbares Tetrazodiphenyl.

Es soll gleich vorausgeschickt werden, daß die Produkte der einzelnen Phasen, infolge von nachträglicher Tetrazodiphenyleinwirkung entstanden, nicht direkt auf ungebeizte Baumwolle zu fixieren sind.

Um das Rot der 1. Phase in das Braun der 2. Phase zu verwandeln, fügt man zu der anfangs erhaltenen Paste ca. 40 ccm Sodälösung 1 : 10 und 33 ccm Tetrazodiphenyllösung (1,9 g Benzidin auf 100 ccm). Nach einiger Zeit tritt lebhafte Reaktion ein, und die Masse verwandelt sich in einen schwarzbraunen, steifen Brei des neuen Farbstoffs der 2. Phase. Aus der abfiltrierten und gewaschenen Paste konnte mittels Natronlauge noch etwas Rot entzogen werden. Es wurde angenommen, daß die erneute Einwirkung von Tetrazodiphenyl auf 2 Mol. Rot erfolgte



Die Darstellung des Schwarz der 3. Phase geschieht weniger gut aus dem vorhergehenden Braun, vielmehr besser durch Einwirkung von Tetrazodiphenyl auf die natronalkalische Lösung des Rots. Dieselbe wird durch stets im Überschuß vorhandenes Tetrazodiphenyl schließlich in Form eines blauschwarzen, etwas flockig sich zusammenballenden Farbstoffs gefällt.

Das Rot kann ganz umgangen werden, wenn eine natronalkalische Resorcinlösung im Überschuß mit Tetrazodiphenyl versetzt wird.

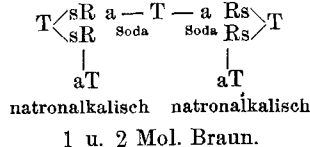
Auch die saure Mischung beider Komponenten kann zur Schwarzbildung verwendet werden, etwa nach folgendem Verhältnis :

2,2 g Resorcin auf 100 ccm }  
1,9 g Benzidin auf 100 ccm } davon

2,5 ccm R, 10 ccm T und 3—5 ccm Natronlauge 1 : 5.

Letzterer Ansatz sollte zur Färbung für 2 g ungebeizte Baumwolle Verwendung finden, was aber nicht gelang, da die vorhergenannten Farbstoffe — wie schon erwähnt — direkt nicht fixiert werden können.

Die Schwarzbildung kann man sich durch Einwirkung von 2 Mol. T. auf 2 oder 3 Mol. Braun der 2. Phase entstanden denken, so daß schließlich ein geschlossener Ring vorhanden ist



Um nun ein brauchbares Schwarz auf der Faser zu erzeugen, ist es notwendig, diese zunächst mit Rot vorzufärben, welches gewissermaßen als Beize für das später gebildete Schwarz dient und dieses nahezu vollständig kalt dem Bade entzieht. Dabei kann man auf verschiedene Weise verfahren.

Einmal mittels einer konz. natronalkalischen Lösung des Rots innerhalb 10—12 Stunden eine konz. Rotfärbung erzeugen und danach dem Bade ohne weiteres Tetrazodiphenyl im Überschuß zufügen. Besser noch, man behandelt den abgequetschten Strang mit konz. Tetrazodiphenyllösung im Überschuß (1,9 g Benzidin auf 100 ccm) unter Zusatz von Natronlauge 1 : 5.

Auf alle Fälle ist das Arbeiten in zu verd. Lösungen zu vermeiden, da sonst auf der Faser meistens nur das Braun der 2. Phase entsteht, welches erst durch Nachbehandlung mit konz. Tetrazodiphenyllösung in Schwarz übergeht.

Am einfachsten gestaltet sich das Verfahren direkt aus den Komponenten wie folgt :

1. Baumwolle wird mit 10%iger Resorcinlösung getränkt und abgequetscht; 30—40 ccm konz. Tetrazodiphenyllösung erzeugen unter Zusatz von 15 ccm Natronlauge 1 : 5 eine konz. Rotfärbung auf der Faser. Die abgerungenen und ausgewaschenen, wiederholt gequetschten Stränge werden auf je 2 g Baumwolle mit 10 ccm T und 10 ccm NaOH 1 : 5 behandelt.

2. 2 g Baumwolle mit 2,5%iger Resorcinlösung wie vorher behandelt. Mittels 10—15 ccm T, 10 ccm NaOH 1 : 5 erhält man direkt Schwarz; das Bad ist vollständig ausgezogen.

Das Schwarz der 3. Phase zeigt immer — namentlich in der Übersicht — einen bräunlichen Ton. Schon aus diesem Grunde ist dem Verfahren wohl kaum ein technischer Wert beizumessen.

Bei Anwendung von Dianisidin an Stelle von Benzidin wurde kaum ein besseres Resultat erzielt. Das Rot der 1. Phase ist blaustichiger, das Schwarz aber nicht wesentlich von dem aus Benzidin erhaltenen verschieden.

Auch die Verwendung von

1. Meldolabase

2. Echtblaubase ( $T \begin{smallmatrix} \text{a} \\ \text{Naphthylamin} \end{smallmatrix}$ )

an Stelle von Benzidin, dann die Nachbehandlung mit anderen Diazoverbindungen — wie z. B. p-

Nitrodiazobenzol — zeigte, daß diese Reaktion zwar allgemeiner Natur ist, aber gegenüber der vorher beschriebenen keinen Vorteil bietet.

## Pharmazeutische Industrie und die Gesetzgebung über pharmazeutische Produkte in Frankreich.\*)

Von E. FOURNEAU.

Eingeg. 17.6. 1908.)

Das Gesetz, welches in Frankreich die Beziehungen zwischen Apotheker und Publikum regelt, datiert noch vom 11. April 1803. So sehr beliebt ein modernes Gesetz schon seit langem begehrt wird, ist dessen Ausarbeitung bislang immer noch an den verschiedenseitigen Interessen der einzelnen dabei in Betracht kommenden Syndikate und Körperschaften gescheitert.

Im Jahre 1905 wurde nun vom Parlament ein Gesetz zur Verhütung von Warenverfälschungen angenommen, welches sehr allgemein gehalten ist, ebenso z. B. auf die Erzeugnisse des Ackerbaues, wie auf sonstige Nährmittel, auf pharmazeutische Produkte sowie auch auf alle möglichen anderen Waren sich erstreckt und zu dessen Ergänzung vom Minister Verfügungen auf den einzelnen Gebieten erlassen werden können.

Dieses Gesetz könnte, besonders durch geeignete Erlasse, derart auf die pharmazeutischen Produkte in Anwendung gebracht werden, daß ein Spezialgesetz vielleicht ganz unnötig würde, und tatsächlich ist auch schon eine Kommission mit einer entsprechenden Aufgabe eingesetzt gewesen, die aber bei der Schwierigkeit der Materie nicht über die ersten zwei Paragraphen hinausgekommen ist, das Material vielmehr einer zweiten Kommission von Fachmännern überlassen hat, welche seit Oktober 1907 an der Arbeit ist, jedoch seither noch keinen Bericht herausgegeben hat. Die für uns nun besonders in Betracht kommenden Paragraphen dieses Gesetzes sind die folgenden:

### 1. Der Passus, welcher besagt:

Derjenige, welcher falsche Angaben macht oder zu machen versucht in bezug auf Menge, Nährwert, Zusammensetzung, Gehalt an wirksamen Bestandteilen, ferner über Gattung und Herkunft der Ware, wenn diese falsche Bezeichnung nach Übereinkommen oder Brauch (der im Augenblick des Verkaufs zwischen Käufer und Verkäufer entsteht), den Hauptgrund für ihren Absatz bildet, oder wer weniger oder nicht mit der kontraktlich lieferbaren Ware identische Produkte liefert.... wird mit Geldstrafe von 100—5000 Frs. und mit Gefängnis von 3 Monaten bis höchstens 1 Jahr oder mit einer dieser beiden Strafen belegt.

Diese Strafbestimmungen würden, auf den Verkehr mit Arzneimitteln bezogen, diejenigen treffen, welche

- a) Arzneimittel fälschen,
- b) gefälschte Arzneimittel ausstellen, feilbieten oder verkaufen.

Ist der Arzneistoff der Gesundheit von Menschen oder Tieren nachteilig, so muß auf Gefängnis von 3 Monaten bis 2 Jahren und auf Geldstrafe von 500—10 000 Frs. erkannt werden.

Mit Geldstrafe von 50—3000 Frs. und Haft von 6 Tagen bis 3 Monaten muß gegen denjenigen erkannt werden, in dessen Lager, Verkaufsraum, Werkstätte usw. gefälschte Arzneiwaren ohne ersichtlichen Grund vorgefunden werden. Sind die Substanzen für Menschen oder Tiere schädlich, so muß auf Gefängnis von 3 Monaten bis 1 Jahr oder auf Geldstrafe von 100—5000 Frs. erkannt werden.

2. Der Paragraph, welcher die Bezeichnungen festsetzt, die erforderlich sind, um dem Käufer die Identität der Ware in bezug auf Zusammensetzung, Herkunft oder Abstammung und Gewächsangabe (z. B. beim Wein) gegenüber dem Angebot zu gewährleisten.

3. Derjenige Passus, welcher die zur Probenentnahme und Untersuchung verdächtiger Präparate erforderlichen Formalitäten angibt.

4. Derjenige, welcher über die Methoden dieser Untersuchungen handelt.

5. Derjenige, welcher über die Befugnisse handelt, die dem Beamten einzuräumen sind, damit sie Verfehlungen gegen dieses Gesetz festhalten können und der die Vollmachten festlegt, mit denen sie ausgestattet werden müssen, um sich die nötigen Informationen bei Behörden und Transportverwaltungen zu verschaffen.

Der 2. Paragraph würde das ganze große Gebiet des Verkaufs von Geheimmitteln, pharmazeutischen Spezialitäten und der neuen chemischen Produkte umfassen.

Was versteht man nun (in Frankreich) in juristischem Sinne unter einem Geheimmittel?

Eine behördliche Erklärung, welche aus dem Jahre 1858 stammt, gibt folgende negative Definition:

„Als Geheimmittel gelten nicht solche neuen Mittel, welche von der Académie de Médecine als nützlich anerkannt worden sind und deren Zusammensetzung mit Einwilligung der Erfinder und Darsteller von Fachleuten bestätigt und vom Landwirtschafts- und Handelsminister veröffentlicht worden ist.“ Bis zur Aufnahme in das Arzneibuch können diese Präparate vom Apotheker freihändig verkauft werden.

Da nun die letzte Ausgabe des Arzneibuches aus dem Jahre 1884 und ein Nachtrag dazu von 1895 datiert, da ferner die Académie de Médecine aus Mangel an geeigneten Laboratorien und wissenschaftlich vorgebildeten Mitarbeitern gar nicht imstande ist, die ihr zustehenden Untersuchungen auszuführen, so sind alle seit dem Erscheinen der letzten Pharmakopöe resp. ihres Nachtrages neu erfundenen Arzneimittel als Geheimmittel anzusehen und den Gesetzen über den Verkauf derselben unterworfen, d. h. zurzeit verboten. Ausgenommen sind nur jene, älteren ca. 30 synthetischen Produkte wie Acetanilid, Phenacetin, Salol, Sulfonal, Saccharin, Aristol, Menthol, Cocain, Paraldehyd usw., die in den Nachtrag der Pharmakopöe von 1895 aufgenommen wurden. Tatsächlich hat auch das Oberappellationsgericht vom 8. Dezember 1906 entschieden, daß die Verabfolgung von Urotropin und Heroin auf ärztliche Verordnung hin den Verkauf von Geheimmitteln bedeutet.

\*) Vortrag, gehalten auf der Hauptversammlung des Vereins deutscher Chemiker zu Jena 1908.