

Was von Erdalkalichloraten ausgestellt war ( $\text{BaClO}_3$  u. a.), sowie einige Proben, die nach Hulin's Chloralkaliverfahren mit Bleikathode gewonnen waren, beansprucht vorerst kein technisches Interesse. Zwar hat Kershaw kürzlich von einem Fabrikationsbetriebe nach Hulin's Verfahren berichtet, doch befindet sich dasselbe nach zuverlässigen Informationen vor der Hand noch durchaus im Versuchsstadium.

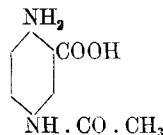
*[Schluss folgt.]*

### Bericht über die Neuerungen auf dem Gebiete der Theerfarbenchemie.

Von Dr. A. Buntrock, Elberfeld.

#### Ausgangsmaterialien und Zwischenprodukte.

Es liegt eine Anzahl von Patenten vor, welche die Darstellung gewisser für die Azofarbenfabrikation geeigneter Amine zum Gegenstand haben. Es handelt sich meist um monoacetylierte p-Diamine, die diazotiert und mit geeigneten Componenten zu Monoazofarbstoffen verbunden werden. Aus den letzteren können dann durch Verseifen, Weiterdiazotieren und Kuppeln auch Dis- und Polyazofarbstoffe hergestellt werden. So erhalten die Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. (D.R.P. 104 495) durch Nitrieren der m-Acetamidobenzoësäure in schwefelsaurer Lösung eine Nitroacetamidobenzoësäure, die bei der Reduction in Acetyl-p-phenylen diamine carbonsäure



übergeht. Der Eintritt der  $\text{NO}_2$ -Gruppe in Parastellung zur Acetamidogruppe ist insofern interessant, als sonst beim Nitrieren von m-Acetamidobenzoësäure mit conc. Salpetersäure vom spec. Gew. 1,54 die Nitrogruppe in Orthostellung zur Acetamidogruppe eingreift. Die gleiche Firma (D.R.P. 109 609) stellt ferner aus 1 . 4-Naphtylendiaminsulfosäuren, beispielsweise aus 1 . 4-Naphtylendiamin-6-sulfosäure (welche auch als 1 . 4-Naphtylendiamin-7-sulfosäure bezeichnet werden kann) durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf die wässrige Lösung des Natriumsalzes der genannten Diaminsulfosäure bei 40—50° Monoacetylnaphtylendiaminsulfosäuren dar, welche ebenfalls als Ausgangsmaterialien für die Erzeugung von Azofarbstoffen verwendet werden sollen. Bei Anwendung eines Überschusses an Acetylierungsmittel entsteht ein Gemisch von Mono- und Diacetylverbindung.

Essigsäureanhydrid ist tatsächlich ein ausgezeichnetes energisches Acetylierungsmittel. Die Bildung der Acetylverbindungen tritt meist fast unmittelbar nach dem Zusammengießen ein, und zwar bevor noch eine Mischung und Reaction des Anhydrids mit Wasser stattfindet. Die Affinität zwischen Essigsäureanhydrid und der Amidogruppe ist meist erheblich grösser als die Aufnahmefähigkeit des Anhydrids für Wasser. Bei rein basischen Amidoverbindungen ist diese Affinität leicht erklärlich, bei Aminen, welche saure Gruppen enthalten, war sie vielleicht weniger vorauszusehen. Indessen hat die Bildung der Acetylverbindungen der Naphtylendiaminsulfosäuren mit der theoretischen Menge Essigsäureanhydrid nach dem obigen Verfahren durchaus keine Schwierigkeiten.

In dieser Beziehung ist auch das Verfahren der Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning (franz. Pat. 291 148) zur Darstellung von Acetylverbindungen aromatischer Amidosulfosäuren und Amidocarbonsäuren, bez. Diamidosulfo- und carbonsäuren mittels Essigsäureanhydrid interessant.

J. Levinstein und R. Herz (franz. Pat. 284 591) acetyliren die 1 . 4-Naphtylendiamin-6-sulfosäure, welche sie in bekannter Weise durch Reduction der Monoazofarbstoffe aus Diazoverbindungen und den Cleve'schen Säuren, 1 . 6 und 1 . 7-Naphtylaminsulfosäure, erhalten, mit Hilfe von Essigsäure.

Die so gewonnenen Monoacetylnaphtylen-diaminsulfosäuren verwenden sie zur Darstellung solcher Monoazofarbstoffe, die weiter diazotirbare Amine enthalten und in Folge dessen als Ausgangsmaterialien für die Gewinnung secundärer, nach der Verseifung auch auf der Faser diazotirbarer Disazofarbstoffe dienen können.

Während die einseitige Diazotirung der im Vorstehenden aufgeführten, acetylierten p-Diamine glatt ausgeführt werden kann, eben weil die eine Amidogruppe durch den Eintritt des Restes der Essigsäure geschützt ist, gelingt eine derartige Diazotirung bei beiderseitig freien p-Diaminen nicht in technisch befriedigender und verwerthbarer Weise. Die einseitige Diazotirung von p-Diaminen ist immer noch ein Problem, das der Lösung harrt, obwohl Anzeichen genug vorhanden sind, welche die Ausführung nicht unmöglich erscheinen lassen. Bei den bisherigen Vorschlägen bleibt es indessen immer noch zweifelhaft, ob die einseitige Diazotirung von p-Diaminen technisch durchführbar ist.

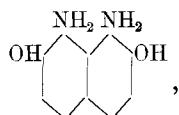
So will die Levinstein Limited (D.R.P. 102 160) 1 . 4-Naphtylendiamin - 2-sulfosäure einseitig zu einer Diazoamidosäure diazotiren, welche sich mit Aminen und Phenolen zu

Monoazofarbstoffen kuppeln lassen soll, um dann erst die zweite, noch freie Amidogruppe des Diamins zu diazotiren und so beliebige gemischte Tetrazofarbstoffe zu erzeugen. In essigsaurer Lösung gelingt diese einseitige Diazotirung noch am besten.

Auch Kalle & Co. (franz. Pat. 283 181) geben, von der aus Nitro-o-chlorbenzoësäure und p-Phenyldiamin durch Condensation und nachfolgende Reduction entstehenden p-Diamidodiphenylaminmonocarbonsäure an, dass sie sich einseitig diazotiren lasse.

Für die von den Farbwerken vorm. Meister Lucius & Brüning (franz. Pat. 286 701) aus p-Nitrochlorbenzol-o-sulfosäure und Acetyl-p-phenyldiamin durch Condensation bei 150° und nachfolgende Reduction gewonnene Acetyl-p-diamidodiphenylaminmonosulfosäure trifft selbstverständlich die Diazotirbarkeit und Kupplungsfähigkeit zu Monoazofarbstoffen wieder zu. Die erhaltenen Monoazofarbstoffe lassen sich verseifen und in complicirtere Azofarbstoffe überführen.

Im Anschluss an diesen Abschnitt sei hier noch das 1 . 8-Diamido-2 . 7-dioxynaphthalin



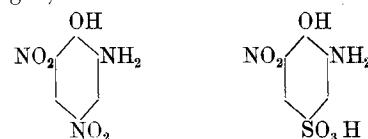
dessen Darstellung von L. Cassella & Co. (D.R.P. 108 166) angegeben worden ist, aufgeführt. Es wird erhalten durch Reduction der primären Disazofarbstoffe des 2 . 7-Dioxy-naphthalins, indem man am zweckmässigsten von den Disazofarbstoffen aus 2 Mol. diazotirter Naphtionsäure und 1 Mol. 2 . 7-Dioxy-naphthalin ausgeht. Bei der Reduction dieses Disazofarbstoffes mit Zink und Salzsäure entsteht 1 . 8-Diamido-2 . 7-dioxynaphthalin; gleichzeitig wird die Naphtionsäure als solche wiedergewonnen. Die Trennung des Diamido-dioxynaphthalins von Naphtionsäure bietet keine Schwierigkeiten, da das erstere ein leicht lösliches salzaures Salz bildet, während Naphtionsäure in verdünnter Salzsäure nahezu unlöslich ist.

1 . 8-Diamido-2 . 7-dioxynaphthalin hat die Eigenschaft, auf Wolle mit Hülfe von Chrombeizen wasch- und walkechte schwarze Färbungen zu erzeugen. Kocht man die mit Chrom gebeizte Faser in einem Bade, das 1 . 8-Diamido-2 . 7-dioxynaphthalin enthält, so wird diese nach und nach tiefblauschwarz gefärbt.

Einige weitere Ausgangsmaterialien und Zwischenproducte für die Farbenfabrikation sind weiter unten bei der Besprechung der einzelnen Farbstoffe aufgeführt worden.

### Azofarbstoffe.

In dem Berichtsjahre ist eine besonders grosse Zahl von Azofarbstoffen aus Pikraminsäure und Nitroamidophenolsulfosäuren, die ersteren hauptsächlich von den Farbwerken vorm. Meister Lucius & Brüning, die letzteren fast ausschliesslich von der Badischen Anilin- und Soda-fabrik beschrieben worden. Einige von ihnen befinden sich bekanntlich als Azosäureschwarz- und Palatinchromschwarz-Marken im Handel. Die Verwendbarkeit dieser Farbstoffe aus Pikraminsäure und Nitro-o-amidophenolsulfosäuren sowohl auf chromirter Wolle als auch auf ungebeizter Wolle im sauren Bade, wobei auch hier der werthvolle Charakter der Farbstoffe erst beim Nachchromiren voll zur Geltung kommt, gründet sich offenbar auf die Orthoständigkeit der Hydroxyl- und Amidogruppe im Molecul der als Ausgangsmaterial dienenden Amidoverbindungen, z. B.:



Es scheint, dass über diese Art interessanter Farbstoffe von verschiedenen Seiten gleichzeitig gearbeitet worden ist. Allgemeiner bekannt wurden sie vielleicht durch das amerikan. Pat. 583 439 vom Jahre 1897 der Actiengesellschaft für Anilinfabrikation, nach welchem ein mit bemerkenswerthen Echtheitseigenschaften begabter, jedoch nicht besonders decaturechter durchfärbender schwarzer Wollfarbstoff: Pikraminsäure → 1 . 6-Naphtylaminsulfosäure → β-Naphtol erhalten wurde. Verfasser selbst hat zu Ende des Jahres 1896 eine Reihe der im Nachfolgenden beschriebenen Farbstoffe hergestellt und ein pikraminsäurehaltiger Wollfarbstoff wurde bereits vor mehr denn 3 Jahren von den Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. in den Handel gebracht.

### Monoazofarbstoffe.

Die einfachen Monoazofarbstoffe aus diazotirter Pikraminsäure, nämlich die Combination mit m-Phenyldiamin und m-Toluylendiamin, beanspruchen zunächst die Actiengesellschaft für Anilinfabrikation (D.R.P. 112 819) und die Farbwerke vorm. Meister Lucius und Brüning (franz. Pat. 284 723). Diese Producte färben auf chromirter Wolle intensive braune Nüancen von guter Licht- und Walkechtheit. Ihre Echtheitseigenschaften würden sie gewiss befähigen, ausgedehnte Anwendung in der Färberei zu finden, wenn sie nicht den Nachtheil zeigten, sich schwer im Färbebade zu lösen und nur mittelmässig

zu egalisiren, derart, dass ihre Anwendung in der Stückfärberei Schwierigkeiten begegnen dürfte.

Bessere Erfolge schon erzielt man mit den in den Patenten der Farbwirke vorm. Meister Lucius und Brüning (franz. Pat. 284 723) und der Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. (franz. Pat. 288 348) aufgeführten Farbstoffen aus diazotirter Pikraminsäure und m-Phenylendiaminsulfosäure oder m-Toluylendiaminsulfosäure. Diese Farbstoffe färben chromirte Wolle gleichfalls in braunen Tönen walk- und lichtecht an; sie egalisiren indessen leichter als die aus Pikraminsäure und den unsulfirten m-Diaminen entstehenden Combinationsproducte.

Ganz ähnliche, gleichfalls genügend egalisirende Farbstoffe erhalten die Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. (franz. Pat. 290 205) durch Kupplung von Pikraminsäure mit den Glycinen des m-Phenylendiamins:



und m-Toluylendiamins oder den Glycinen der m-Phenylendiaminsulfosäure und m-Toluylendiaminsulfosäure, ferner den Diglycinen der m-Diamine und den Alkylderivaten der m-Diaminsulfosäuren. Man erhält die Glycine durch Einwirkung von Monochloressigsäure (1 oder 2 Mol.) auf das entsprechende Diamin (1 Mol.), die Alkylderivate der m-Diaminsulfosäuren hingegen aus Jodmethyl und m-Phenyl- oder m-Toluylendiaminsulfosäure.

Diese Farbstoffe liefern ebenfalls braune walk- und lichtechte Lacke auf der thierischen Faser.

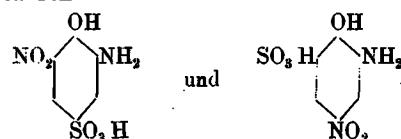
Die Farbwirke vorm. Meister Lucius & Brüning haben dann in ihren Patenten: franz. Patente 280 329, 278 116, Zusatz vom 29. Juli 1898 zu 278 116, 284 723, 285 253; amerikan. Patente 624 256, 627 783 und 646 711 noch folgende Componenten zur Darstellung von Pikraminsäuremonoazofarbstoffen beansprucht: 1. 4-Naphtolsulfosäure, 2. 3. 6-Naphtoldisulfosäure, 1. 3. 6-Naphtoldisulfosäure, 1. 3. 8-Naphtoldisulfosäure, 1. 8. 4-Dioxynaphthalinsulfosäure, 2. 8. 6-Dioxynaphthalinsulfosäure, 2. 8. 6-Amidonaphtolmonosulfosäure, 2. 3. 7-Amidonaphtolmonosulfosäure, 1. 5. 7-Amidonaphtolmonosulfosäure, 2. 5. 7-Amidonaphtolmonosulfosäure, 1. 8. 4-Amidonaphtolmonosulfosäure, 2. 5. 7-Äthylamidonapholsulfosäure, 2. 5. 7-Methylamidonapholsulfosäure, 1. 8. 3. 6-Amidonaphitoldisulfosäure, 1. 8. 4. 6-Amidonaphtoldisulfosäure, 2. 8. 3. 6-Amidonaphtoldisulfosäure, 1. 8. 3. 6-Äthylamidonaphtoldisulfosäure, 1. 8. 3. 6-Acetylaminonaphtoldisulfosäure, 1. 8. 4. 6-Acetylaminonaphtoldisulfosäure, Alkylaminonaphitoldisulfosäuren, Alphylamido-

naphtosulfosäuren, 1. 5. 2. 7-Diamidonaphtolmonosulfosäure, 1. 3. 6. 8-Diamidonaphtolmonosulfosäure.

Alle diese Farbstoffe lassen sich im sauren Bade auf Wolle auffärben und liefern bei der Behandlung mit Chromsalzen meist sehr gut licht- und walkechte, braune bis schwarze und grüne Töne auf der Faser (franz. Pat. 280 329). Zu bemerken ist noch, dass die Farbstoffe aus 1. 8. 3. 6- und 1. 8. 4. 6-Acetylaminonaphtoldisulfosäure sich vor den entsprechenden Farbstoffen aus den nicht acetylierten Säuren durch grössere Echtheitseigenschaften auszeichnen.

Auch das Farbwerk Griesheim a. M. Nötzel, Istel & Co. (D.R.P. No. 111 330) erhält einen schwarzen Beizenfarbstoff aus diazotirter Pikraminsäure, indem es diese mit  $\beta$ -Oxynaphthoësäure vom Schmelzpunkt 216° kuppiert.

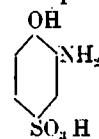
In gleicher Weise wie die Pikraminsäure haben sich auch die beiden Nitroamidophenolsulfosäuren



als werthvoll für die Darstellung von beizenfärbindenden Monoazofarbstoffen erwiesen. Nach der Badischen Anilin- und Soda-fabrik (franz. Pat. 284 741) und den Farbwerken vorm. Meister Lucius und Brüning (franz. Pat. 284 723) liefern sowohl diazotirte o-Nitro-o-amidophenol-p-sulfosäure als auch p-Nitro-o-amidophenol-o-sulfosäure mit m-Phenylendiamin und m-Toluylendiamin braune Wollfarbstoffe, die im sauren Bade gefärbt und mit Chromsalzen auf der Faser entwickelt, walk- und lichtechte braune Lacke entstehen lassen. Die aus p-Nitro-o-amidophenol-o-sulfosäure entstehenden Farbstoffe unterscheiden sich von den aus o-Nitro-o-amidophenol-p-sulfosäure erhaltenen durch eine etwas gelbstichigere Nuance.

Die betreffenden Nitroamidophenolsulfosäuren werden entweder durch Nitrirung der Amidophenolsulfosäuren oder durch Sulfirung der Nitroamidophenole oder endlich durch partielle Reduction der Dinitrophenolsulfosäuren erhalten.

Übrigens werden auch aus der nicht nitritierten o-Amidophenol-p-sulfosäure



und m-Diaminen der Benzolreihe verhältnismässig recht echte braune Beizenfarbstoffe er-

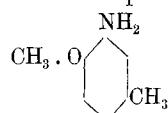
halten (Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning; franz. Pat. 284 723).

Die beiden oben aufgeführten Nitroamido-phenolsulfosäuren verwendet die Badische Anilin- und Soda-fabrik (franz. Pat. 292 431) ferner in Combination mit Amidonaphthol-monosulfosäuren zur Darstellung rothvioletter bis blauer Monoazofarbstoffe. Von Amidonaphtholmonosulfosäuren führt die genannte Firma folgende namentlich auf: 1 . 5-Amidonaphtol-7-sulfosäure, 2 . 5-Amidonaphtol-7-sulfosäure, 2 . 5-Äthylamidonaphtol-7-sulfosäure und 2 . 8-Amidonaphtol-6-sulfosäure. Die aus ihnen mit diazotirten Nitroamido-phenolsulfosäuren erhaltenen Monoazofarbstoffe färben Wolle im sauren Bade blau, roth, violett bis braun violett und geben beim Nachchromiren blaugrüne bis blaue und schwarze Töne. Die auf der Faser erzeugten Lacke sind gut walk- und lichtecht. Auch das Egalisirungsvermögen der Farbstoffe ist gut.

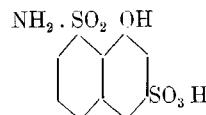
Das o-Chlor-p-nitranilin wird von L. Cassella & Co. (D.R.P. 112 281) zur Darstellung von Monoazofarbstoffen verwendet. Die aus der Diazoverbindung des o-Chlor-p-nitranilins in Combination mit Naphtolsulfosäuren, Naphtylaminsulfosäuren, Amidonaphtholsulfosäuren und Dioxynaphtalinsulfosäuren resultirenden Azofarbstoffe zeichnen sich vor den bekannten analogen Producten aus p-Nitranilin selbst durch meist bedeutend blauere Nüancen und zum Theil auch durch grössere Säure- und Lichtechtheit aus. Durch Reduction mit Schwefelnatrium werden die Nitroazofarbstoffe in neue Farbstoffproducte, chlorirte Amidoazofarbstoffe, übergeführt.

Man erhält das o-Chlor-p-nitranilin (L. Cassella & Co.; D.R.P. 109 189) durch Einwirkung von 2 Atomen Chlor auf 1 Mol. p-Nitranilin in mineralsaurer Lösung bei niedriger Temperatur. Zweckmässig leitet man Chlorgas in eine concentrirte salzsäure Lösung der Nitrobase unter guter Kühlung (ca. 5°), oder trägt in die auf 0° abgekühlte Lösung in Salzsäure unterchlorigsaures Natrium langsam ein. Die Base schmilzt bei 105°. Auch die Homologen des p-Nitranilins können in gleicher Weise in Chlorderivate übergeführt werden.

Einen durch tadellose Egalisirungsfähigkeit ausgezeichneten rothen Monoazofarbstoff erhält die Actiengesellschaft für Anilinfabrikation (amer. Pat. 617 963) durch Kupplung von diazotirtem m-Amido-p-kresolmethyläther



mit 1 . 8-Naphtolsulfamid-3-sulfosäure:



Zur Darstellung der Naphtolsulfamidsulfosäure wird 1 . 8-Naphtsulton-3-sulfosäure in Ammoniak gelöst und nach mehrstündigem Stehen in der Kälte mit verdünnter Salzsäure gefällt. Die Verbindung entsteht also durch Anlagerung von NH<sub>3</sub> an Naphtsultonsulfosäure ε.

Der aus Kresidin und der obigen Naphtolsulfamidsulfosäure gewonnene Farbstoff geht beim Erwärmen in sodaalkalischer Lösung in einen Farbstoff über, der Wolle erheblich blauer färbt, als das Ausgangsmaterial. Beim Erwärmen mit Ammoniak erhält man ein Wolle mit schöner röthlich blauer, jedoch vollkommen alkaliunechter Nüance färbendes Produkt.

Gleichfalls gut egalisirende rothe Monoazofarbstoffe erhält die Chemische Fabrik vorm. Sandoz (franz. Pat. 294 325) durch Kupplung diazotirter Amine mit 1.8-Alphylsulfamidnaphtolsulfosäuren. Die letzteren Verbindungen entstehen bei der Einwirkung von Benzolsulfochlorid, o- und p-Toluolsulfochlorid oder Xylo-sulfochlorid auf 1.8-Amidonaphtolmono- und -disulfosäuren. Und zwar haben sich für die Darstellung dieser Alphylsulfamidnaphtolsulfosäuren als besonders werthvoll erwiesen die 1 . 8-Amidonaphtol-3 . 6 - disulfosäure, die 1 . 8-Amidonaphtol-2 . 4- und 4 . 6-disulfosäure und die 1 . 8-Amidonaphtol-4- und -5-monosulfosäure. Als Diazoverbindungen werden verwendet jene des Anilins, Toluidins, Xylidins, Cumidins, Chloranilins, Dichloranilins, Acetyl-p-phenylen-diamins, Anisidins, Phenetidins, Amidokresoläthers, Nitranilins und der Anilinsulfon- und -carbonsäuren. Die aus diazotirten p-Diaminen und Alphylsulfamidnaphtolsulfosäuren sich ableitenden Farbstoffe bieten kein Interesse.

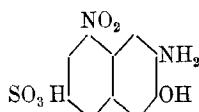
Die Gesellschaft für chemische Industrie (D.R.P. 101 286) erhält aus Amidonaphtholsulfosäuren durch Kochen mit nitrirten Halogenalphyl-derivaten bei Gegenwart von Natriumacetat, Nitroalphylamidonaphtholsulfosäuren, welche sie mit Diazo- und Tetrazo-verbindungen zur Herstellung gelbbrauner Farbstoffe verbinden will. Sie verwendet als Amidonaphtholsulfosäuren: 1.8-Amidonaphtol-3 . 6-, 4 . 6-, 2 . 3- und 3 . 5-disulfosäure, 1 . 5-Amidonaphitol-3 . 7-disulfosäure, 2 . 8-Amidonaphtol-6-sulfosäure, 1 . 8-Amidonaphtol-4-sulfosäure und als Nitrohalogenalphyl-derivate: Chlordinitrobenzol, Bromdinitrobenzol, Chlornitrobenzaldehyd, Pikrylchlorid und Chlornitrobenzolsulfosäure.

In dem älteren französischen Patente 265 446 der Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. (d. Zeitschr. 1898 S. 709) sind blaue alkali-, säure- und besonders lichtechte Farbstoffe beschrieben worden, welche dadurch entstehen, dass diazotirte 1 . 8-Amidonaphthol-3 . 6-disulfosäure auf Phenyl- oder Tolyl-1 . 8-naphtylaminsulfosäure zur Einwirkung gelangt. Das Farbwerk Mühlheim vorm. A. Leonhardt & Co. (D.R.P. 108 546) nun erhält in interessanter Reaction die gleichen Farbstoffe, indem es diazotirte 1 . 8-Amidonaphthol-3 . 6-disulfosäure auf 1 . 8-Naphtylaminsulfosäure einwirken lässt und dann den so erhaltenen Monoazofarbstoff mit Anilin oder Toluidin, zweckmässig bei Gegenwart von Salzsäure, gelinde erwärmt. Hierbei tritt eine nachträgliche Phenylirung bez. Tolylierung des 1 . 8-Naphtylaminsulfosäurerestes ein.

An Stelle der diazotirten 1 . 8-Amidonaphthol-3 . 6-disulfosäure können auch diazotirte 1 . 8-Amidonaphthol-3 . 5-, 4 . 6- und 4 . 7-disulfosäure mit 1 . 8-Naphtylaminsulfosäure gekuppelt werden. Auch bei diesen Producten gelingt die Phenylirung und Tolylierung verhältnismässig leicht.

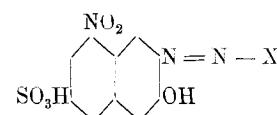
Die phenylierte und tolylierte 1 . 8-Naphtylaminsulfosäure verwenden die Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. (franz. Pat. 288 509) ferner für die Darstellung klarer blauer bis violetter walkechter Azofarbstoffe, indem sie diese mit diazotirter 1 . 4-Nitronaphthylamin-8-sulfosäure, welche durch Nitrierung von 1 . 5-Naphtylaminsulfosäure in schwefelsaurer Lösung bei 0—10° erhalten wird, vereinigen. Auch die in dem D.R.P. 73 502 beschriebenen 1 . 4-Nitronaphthylamin-6- und -7-sulfosäuren lassen sich zur Darstellung ähnlicher Farbstoffe benutzen. Ausser Phenyl- und Tolyl-1 . 8-naphtylaminsulfosäure kann ferner auch Äthyl- $\alpha$ -naphtylamin, 1 . 5-Amidonaphthol und 1 . 5-Amidonaphthol-6- und -7-sulfosäure als Kuppelungscomponente verwendet werden.

Während die Nitrierung der Naphtylaminsulfosäuren besondere Schwierigkeiten nicht bietet, gelingt es weniger leicht, Amidonaphtholsulfosäuren in guter Ausbeute in Nitroderivate überzuführen. Meist tritt eine weitgehende Zersetzung der Amidonaphthole bei Behandlung mit Salpetersäure ein. Wie L. Cassella & Co. (D.R.P. 110 369 und 111 933) indessen gefunden haben, lässt sich die 2 . 3-Amidonaphthol-6-sulfosäure leicht und glatt in eine neue Mononitroverbindung überführen, welche wahrscheinlich die Constitution

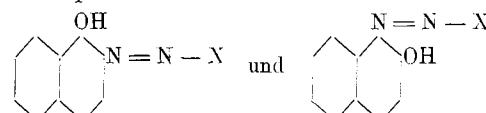


besitzt. Diese Nitroamidonaphtholsulfosäure nun liefert eine in Wasser leicht lösliche Diazoverbindung und lässt sich als solche mit Phenolen, Aminen, Amidophenolen und deren Sulfosäuren zu gut egalisirenden Farbstoffen vereinigen, welche durch Nachbehandlung mit Bichromaten auf der Faser walk- und lichtecht fixirt werden können. Mit Periamidonaphtholsulfosäuren entstehen violette, bei der Chromirung in Grün umschlagende Farbstoffe, dunkelbraune Farbstoffe dagegen mit den m-Diaminen der Benzolreihe.

Es liegen also in diesen Azocombinationen weitere Glieder einer besonderen Klasse von Naphtol-o-azofarbstoffen vor:



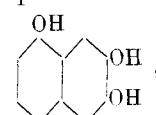
welche sich von den beiden bekannten Klassen von Naphtol-o-azoderivaten:



wesentlich durch die Stellung der OH- und -N=N-Gruppe unterscheiden.

Auch die aus diazotirter 2 . 3-Amidonaphthol-6-sulfosäure entstehenden Farbstoffe, die Anthracenchromschwarz - Marken der Firma L. Casella & Co., zählen zu der ersteren Klasse von Naphtol-o-azofarbstoffen.

Ein für die Darstellung beizenfärbender Azofarbstoffe dienendes Trioxynaphthalin, das 2 . 3 . 8-Trioxynaphthalin



erhalten L. Cassella & Co. (D.R.P. 112 098) durch Verschmelzen der 2-Naphtol-3 . 6 . 8-trisulfosäure mit Alkalien und Erhitzen der entstehenden 2 . 3 . 8-Trioxynaphthalin-6-sulfosäure mit Wasser oder verdünnten Mineralsäuren, wobei die Sulfogruppe eliminiert wird.

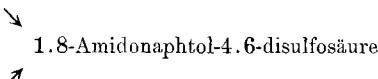
Dieses Trioxynaphthalin kann mit Diazoverbindungen derart verbunden werden (D.R.P. 110 618), dass die Azogruppe ausschliesslich in diejenige Hälfte des Naphthalinkerns eintritt, welche die beiden Hydroxylgruppen nicht enthält; dadurch bleiben die beiden in Ortho-Stellung stehenden  $\beta$ -Hydroxylgruppen an der chromophoren Bindung unbeteiligt und sind somit befähigt, mit Metallsalzen Lacke zu bilden. Wenn man beispielsweise Diazobenzol, am besten in schwach essigsaurer Lösung, auf das Trioxynaphthalin einwirken lässt, so erhält man einen schwer löslichen, auf Beizen ziehenden braunen Farbstoff.

stoff, dessen Echtheitseigenschaften an die der Alizarinfarbstoffe erinnern.

#### Primäre Disazofarbstoffe.

Nach Kalle & Co. (D.R.P. 110 711 und franz. Patent 291 316) enthalten die bisher aus Amidonaphtholdisulfosäuren dargestellten primären Disazofarbstoffe nur in dem Amidonaphtholkern auxochrome Gruppen; die bislang für die Darstellung derartiger Disazofarbstoffe verwendeten Diazoverbindungen leiten sich theils von unsubstituierten Aminen, theils von Amidoderivaten ab, in denen die Substitutionsgruppen indifferent oder ausschliesslich salzbildend sind. Die genannte Firma hat nun gefunden, dass sie für die Darstellung primärer Disazofarbstoffe aus 1 . 8 - Amidonaphthol-4 . 6-disulfosäure auch solche Diazoverbindungen anwenden kann, welche sich von auxochromhaltigen Aminen ableiten, wie Nitroamidophenol, Nitroamidophenolsulfosäuren und Pikraminsäure. Derartige Disazofarbstoffe, welche also ausser in dem Amidonaphtholkern auch in den Diazocomponenten auxochrome Gruppen enthalten, sind besonders befähigt, beim Nachchromiren Lacke zu liefern. Kalle & Co. beschreiben in ihren Patenten folgenden Farbstoff:

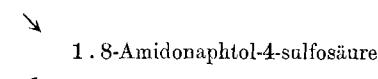
$\alpha$ -Naphtylamin



Pikraminsäure

und bemerken, dass an Stelle von Pikraminsäure auch Nitroamidophenol und Nitroamidophenolsulfosäuren verwendet werden können. Die Actiengesellschaft für Anilinfabrikation beschrieb schon früher (franz. Pat. 272 199) folgenden Farbstoff:

$\alpha$ -Naphtylamin



Pikraminsäure

und bemerkte, dass an Stelle von Pikraminsäure ausser Anderem auch Nitroamidophenol verwendet werden kann.

Die Farbstoffe Kalle & Co.'s unterscheiden sich mithin von den aufgeführten Disazofarbstoffen der Actiengesellschaft für Anilinfabrikation durch ein Mehr einer Sulfogruppe.

Wie im Vorstehenden, so sind es auch im Allgemeinen nur die 1 . 8 - Amidonaphthsulfosäuren, die für die Darstellung primärer Disazofarbstoffe aus Amidonapholsulfosäuren überhaupt technisch in Betracht kommen. L. Cassella & Co. (franz. Pat. 289 693) machen indessen darauf aufmerksam, dass auch die 2 . 3 - Amidonaphthol-6-sulfosäure mit 2 Mol. der gleichen oder zweier verschiedener Diazoverbindungen zu werthvollen schwarzen, alkali- und lichtechten primären Disazofarbstoffen verbunden werden kann. Als Diazocomponenten kommen hier nur  $\alpha$ -Naphtylamin und  $\alpha$ -Naphtylaminmonosulfosäuren in Frage; die aus anderen Diazoverbindungen und 2 . 3 - Amidonaphthol-6-sulfosäure resultirenden Disazofarbstoffe sind ohne Bedeutung. Für die Darstellung von primären Disazofarbstoffen aus Periamidonapholsulfosäuren sind bekanntlich die mannigfältigsten Diazoverbindungen verwendbar.

[Schluss folgt.]

#### Der Guttmann'sche Kugelthurm als Reactions- und Absorptionsthurm.

In meinen unter obigem Titel in Heft 6 der „Zeitschrift für angewandte Chemie“ abgedruckten Aufsatz hat sich leider ein Rechenfehler eingeschlichen, den zu berichtigten ich nicht unterlassen möchte. Auf Seite 133 zweite Spalte Zeile 22 bis 26 von oben ist zu lesen:

„nur  $\frac{1}{3}$  auf jede Kugel entfällt, also  $\frac{6.198}{3} = 396$  qmm und dies beträgt

für 625 Kugeln = 247 500 qmm  
hierzu die Oberfläche der Löcher = 196 350 ,

Zusammen 443 850 qmm

oder 2,26 mal so viel als der Querschnitt des 500 mm Eintrittsrohres.“

*Rudolf Heinz.*

## Sitzungsberichte.

### Sitzungen der Akademie der Wissenschaften in Wien. Mathem.-naturw. Klasse vom 24. Januar und 7. Februar 1901.

Sitzung vom 24. Januar. Prof. Goldschmidt legt eine im chemischen Laboratorium der deutschen Universität in Prag ausgeführte Arbeit von Hans Meyer: Über Säurechloride der Pyridinreihe vor, in welcher die bisher unzugänglichen Chloride der Picolinsäure, Nicotinsäure und Iso nicotinsäure, sowie der Cinchoninsäure beschrieben und eine ausserordentlich glatt verlaufende Reaction zu ihrer Darstellung angegeben werden. Der Ver-

fasser behält sich das weitere Studium der Pyridincarbonsäurechloride und ihrer Derivate vor.

Prof. Skraup legt folgende sieben Arbeiten aus dem chemischen Laboratorium der Grazer Universität vor. 1. Zur Kenntnis der Glycose, von Arlt, in der gezeigt wird, dass Phosphor pentachlorid auf Pentacetylglucose (Schmp. 111°) bei Gegenwart von Aluminiumchlorid glatt reagiert, wobei eine gut krystallisirende Verbindung entsteht, die mit der Acetochlorhydrone isomer oder vielleicht identisch ist. Bei den Versuchen, das Chlor gegen Wasserstoff auszutauschen, entstand