

Bericht über Patente

von

Ulrich Sachse.

Berlin, 9. April 1890.

Apparate. Ed. C. Röttger und H. Baumgarth in Braunschweig. Apparat zum Reinigen von feinkörnigen oder faserigen, mit verunreinigenden Flüssigkeiten behafteten Körpern, besonders von Krystallbrei. (D. P. 51026 vom 3. Juli 1889, Kl. 12.) Die zu reinigenden Substanzen werden in angemessenen dünnen Schichten ausgebreitet, vermittelst mehrerer endloser Tücher dicht unter Düsenreihen vor- und zurück- oder wiederholt vorbeigeführt, während aus den Düsen Ströme von Waschflüssigkeit treten, die heiss oder kalt, je nach dem Lösungsverhältniss der Körper, sein können. Unmittelbar auf die Waschflüssigkeit folgend, treten Gas- oder Dampfströme aus ähnlichen Düsen aus und blasen die noch anhaftende Waschflüssigkeit fort, trocknen die gewaschenen Krystalle und bewahren sie vor weiterer Auflösung. Durch Wiederholung der Operation auf unter oder neben einander liegenden endlosen Tüchern und hierdurch bedingtes Umschütten der Krystalle werden fast alle Flächen derselben den Wasch- und Trockenströmen ausgesetzt, während gleichzeitig die wünschenswerthe Arbeitstemperatur durch Dampfströme oder durch Luft- oder Gasströme, welche durch Expansion abgekühlt werden können, aus unterliegenden Düsen-systemen erhalten wird.

Metalle. Actiengesellschaft für Glasindustrie vorm. Friedr. Siemens in Dresden. Einrichtung belgischer Zinkdestilliröfen bei Benutzung des Siemens'schen Heizverfahrens mit freier Flammenentfaltung. (D. P. 50917 vom 3. September 1889, Kl. 40.) Um die freie Flammenentfaltung der in verticaler Bahn sich bewegenden Heizflamme zu gestatten, sind die Destillirrohre in Gruppen angeordnet, zwischen welchen sich die Flammenföhse sowie die Abzüge für die Verbrennungsproducte befinden.

Thonwaaren und plastische Massen. F. J. Stiel in Cöln a/Rh. Wetterfeste Verblendsteine und Form zur Herstellung derselben. (D. P. 50621 vom 29. November 1888, Kl. 80.) In die das Profil der vorderen Fläche des Verblenders als Boden besitzende zerlegbare Form wird soviel flüssiges Email gegossen, dass der Boden etwa 6—8 mm hoch bedeckt ist, und dann der vorher nahezu auf Rothgluth erhitzte Ziegelstein kräftig in die Form eingedrückt. Das Email verbindet sich fest mit dem Stein, welcher nach erfolgter Abkühlung und nach dem Auseinanderklappen der Form von der Bodenplatte abgehoben wird.

H. Gebhardt in Schopfheim, Baden. Gluthmesser (Pyrometer). (D. P. 50888 vom 27. August 1889, Kl. 42.) Dieser Gluthmesser dient dazu, dem Brenner von Thonwaaren auf einer ausserhalb des Brennofens angebrachten Scala mit Zeiger anzuzeigen, wenn die Glasur zu schmelzen beginnt und wie sich im Innern des Ofens die Gluth allmählich steigert. Derselbe besteht aus einem mit Schmelzmasse gefüllten, in dem Einsetzraum des Ofens eingestellten Tiegel, welcher mittelst eines Verbindungsrohres an ein durch die Ofendecke hindurchgehendes Rohr angehängt ist. Durch letzteres werden auf die Schmelzmasse im Tiegel Thonstäbe übereinander aufgesetzt, welche der Temperatur gemäss entsprechend tief in die flüssige Schmelzmasse einsinken. Diese verticale Bewegung der Thonstäbe wird in geeigneter Weise auf ein Zeigerwerk übertragen.

W. Grüne in Berlin. Verfahren zur Herstellung von formbaren Massen und Farbstiften. (D. P. 50932 vom 16. October 1888, Kl. 39.) Zu einer concentrirten, mit Casein gesättigten Lösung von Harz- oder Fettseifen setzt man als Füllmasse gepulverte Erde, Erdfarben, Kohle oder Faserstoffe mit oder ohne Zusatz von Farbstoffen und bringt in der Lösung durch Zusatz von Erdmetall- oder Metallsalzen, welche unlösliche Seifen bezw. Caseinseifen bilden, einen Niederschlag hervor, welcher die Füllmasse einhüllt. Die Masse soll zur Herstellung von Knöpfen, Griffen, verzierten Platten u. dergl. oder bei Anwendung von viel Farbstoff und wenig Casein als Farbstiftmasse dienen.

Gespinnstfasern. G. H. Béraud in Bucklersbury, London. Neuerung in der Verarbeitung von faserigem Torf zu spinnbarem Material. (D. P. 50304 vom 12. April 1889, Kl. 29.) Die Fasern werden auf Zerreibmaschinen zerkleinert und von erdigen Bestandtheilen befreit und mittels eines Exhaustors sortirt. Der erhaltene feine Torffaserstoff wird für sich oder mit Wolle, Baumwolle oder dergl. auf Krempeln weiter verarbeitet.

Appretiren. Ch. Fr. Hime in Camden Town und J. H. Noad in East Ham, Essex, England. Verfahren, um Gewebe und andere Stoffe zu schützen und wasserdicht zu machen. (D. P. 50936 vom 9 Mai 1889, Kl. 8.) Die Gewebe werden mit einer Lösung von Cellulose in Zinkammonium statt Cuprammonium behandelt, welche man dadurch als farblose, zähe Flüssigkeit erhält, dass man aus einer Lösung von Baumwolle oder einem andern Pflanzenfaserstoff in Kupferoxydammoniak das Kupfer durch Zink fällt.

P. V. Renard in Fontenay-sous-Bois, Frankreich. Apparat zum Ornamentiren von Geweben. (D. P. 51008 vom 17. Februar 1889, Kl. 8.) Das Gewebe wird zunächst unter einer endlosen Schablone hinweggeführt, durch die ein Klebstoff aufgetragen wird, und läuft dann zu einem mit Schüttelsieb versehenen Kasten, welcher Scheerhaare oder dergl. auf das vorgedruckte Muster aufträgt, nachdem ein Ofen den Klebstoff erweicht hat. In einer Klopfkammer wird durch Klopfer und Gebläse der überflüssige Staub entfernt.

Farben. O. Thalwitzer in Firma A. Biermann & Co. in Halle a/S. Apparat zur Darstellung von Russ. (D. P. 50605 vom 18. August 1889, Kl. 22.) Das zur Russfabrikation dienende Material wird von einem Blasapparat in einen gewölbten Raum geblasen, hier entzündet und gelangt durch einen langen Kanal hindurch nach einem Condensator, in welchem sich der Russ an von oben hinein hängenden gekühlten Röhren absetzt. Die hiernach in den Verbrennungsproducten etwa noch vorhandenen Russtheilchen werden in einem zweiten Condensator aufgefangen, nach welchem die Gase hineingesaugt werden.

Farbstoffe. Badische Anilin- und Soda-Fabrik in Ludwigs-hafen a/Rh. Verfahren zur Darstellung von Disazofarbstoffen durch paarweise Combination von Amidoazoverbindungen. (D. P. 50852 vom 20. August 1889; Zusatz zum Patent 46737¹⁾ vom 31. August 1889.) 5 Theile Acetyl-*p*-phenylendiamin werden, wie im Hauptpatent angegeben, nach Vorschrift des Patents 42011²⁾ diazotirt. Die Lösung der Diazoverbindung wird in eine Lösung von 10.3 Theilen naphthionsaurem Natron und 12 Theilen calcinirter Soda in 120 l Wasser und 30 kg Eis eingetragen. Der nach zwölfstündigem Stehen fast vollständig ausgeschiedene Azokörper wird filtrirt und abgepresst. Zur Abspaltung der Acetylgruppe trägt man das Product in eine

¹⁾ Diese Berichte XXII, 3, 179.

²⁾ Diese Berichte XXI, 3, 268.

Mischung von 20 kg Natronlauge (40° Bé.) und 50 l Wasser und kocht das Ganze etwa 7 Stunden unter zeitweiligem Ersatz des verdampften Wassers. Der Farbstoff (*p*-Amidobenzolazonaphthensäure), welcher beim Erkalten auskristallisiert, wird filtrirt, abgepresst, dann in 150 l Wasser unter Zusatz von 200 kg Eis vertheilt und auf die im Hauptpatent beschriebene Weise mit Phosgen zu einem Azoderivat des symmetrischen Diphenylharnstoffes combinirt. Das sich vollständig abscheidende Product wird nach dem Filtriren und Abpressen mit der zur Salzbildung nöthigen Menge calcinirter Soda gemischt und auf dem Wasserbad getrocknet. Der so erhaltene Farbstoff stellt ein braunes bronceglänzendes Pulver dar, dessen Lösung ungebeizte Baumwolle im kochenden Seifenbad fleischfarben bis orangebraun färbt.

L. Cassella & Co. in Frankfurt a/M. Neuerung in dem Verfahren zur Darstellung schwarzfärbender Azofarbstoffe. (D. P. 50907 vom 13. December 1888; II. Zusatz zum Patent 39029¹⁾ vom 3. Juli 1885, Kl. 22.) Statt der im Haupt-Patent erwähnten β -Naphthylamindisulfosäuren lässt sich auch die β -Naphthylamin- δ -disulfosäure (aus der β -Naphtholdisulfosäure des Patentes 44079²⁾) in gleicher Weise verwenden. Der resultirende Farbstoff gleicht dem Naphtol-schwarz B. — Statt der im Haupt-Patent erwähnten α -Naphthylaminsulfosäuren, welche durch Reduction aus Nitronaphtalindisulfosäuren erhalten werden (Patent 27346³⁾), lassen sich die analogen Disulfosäuren des Patentes 45776⁴⁾ bzw. 40571⁵⁾ verwenden. Es liefern dieselben tief blauschwarze, gut lösliche Producte. — Als besonders geeignet zur Erzielung schwarzer Farbstoffe haben sich die β -Naphthol-disulfosäure des Patentes 44079, die Naphtoldisulfosäuren des Patentes 38281⁶⁾, die α -Naphtoldisulfosäure des Patentes 40571, sowie diejenige des Patentes 45776 erwiesen. Erstere liefert ein grünliches Schwarz, die anderen Säuren blauviolette Töne. — Die Naphtole lassen sich ferner durch die Dioxynaphtaline und deren Sulfosäuren ersetzen. Die daraus erhaltenen Farbstoffe sind durchschnittlich waschechter als die entsprechenden Naphtolfarben; dieselben werden nach folgender Vorschrift erhalten: Die Tetrazoverbindung aus 32 kg Diazonaphtalindisulfosäure, 14.3 kg α -Naphthylamin und 7 kg Nitrit wird zu einer alkalischen Lösung von 16 kg $\beta_1\beta_4$ -Dioxynaphtalin (Schmelzpunkt 186°) gebracht. Der Farbstoff entsteht

¹⁾ Diese Berichte XX, 3, 273 und XXI, 3, 71.

²⁾ Diese Berichte XXI, 3, 767.

³⁾ Diese Berichte XVII, 3, 266.

⁴⁾ Diese Berichte XXI, 3, 917.

⁵⁾ Diese Berichte XX, 3, 667.

⁶⁾ Diese Berichte XX, 3, 125.

sofort. Er wird mit Kochsalz gefällt. Er zeichnet sich durch grosse Intensität aus. Auch durch α - und β -Naphtylamin lassen sich die Phenole ersetzen. Die betreffenden Farbstoffe zeigen durchschnittlich röthere Nüancen als die Naphtolfarben, besitzen jedoch vor denselben den Vorzug grösserer Alkalibeständigkeit, sowie die bemerkenswerthe Eigenschaft, die Baumwolle in saurem Bade zu färben. Man geht auch in diesem Falle zweckmässig von den Amidopolysulfosäuren wie folgt aus: Die Tetrazoverbindung aus 41 kg α -Diazonaphtalintrisulfosäure, 14,3 kg α -Naphtylamin und 7 kg Nitrit wird in eine Lösung von 18 kg α -Naphtylaminchlorid eingetragen. Nach 12stündigem Stehen filtrirt man die ausgeschiedene Farbstoffsäure ab. Man löst dieselbe in Soda und fällt mit Kochsalz. Der Farbstoff färbt ein trübes und tiefes Schwarz. Der entsprechende Farbstoff aus β -Naphtylamin ist von etwas reinerer Nüance. Ersetzt man die Diazonaphtalintrisulfosäure durch die entsprechende Menge Disulfosäure, so werden Farbstoffe von gleichem Farbton, nur von geringerer Löslichkeit, erhalten.

Gesellschaft für chemische Industrie in Basel (Schweiz). Verfahren zur Darstellung eines blauen Farbstoffes aus salzsaurem Nitrosodimethylanilin und dem krystallisirten Condensationsproduct aus Tannin und Anilin. (D. P. 50998 vom 23. Juli 1889, Kl. 22.) Bei mehrstündigem Erhitzen von Tannin mit Anilin, *o*- und *p*-Toluidin, sowie technischem Xylidin entstehen gut krystallisirende Condensationsproducte, vermuthlich anilidartige Verbindungen des Tannins nach Massgabe des Patentes 19580¹⁾. Lässt man auf diese Condensationsproducte in siedendem Alkohol salzsaures Nitrosodimethylanilin, -diäthylanilin, -methyläthylanilin oder das Chinondichloridiimid einwirken, so krystallisiren aus dem Reaktionsgemisch blaue spritlösliche Farbstoffe aus, die durch Erwärmen mit Natriumbisulfitlösung und Alkohol in lösliche, in feinen hellgrünen Nadelchen krystallisirende Verbindungen übergeführt werden. Diese Bisulfitverbindungen lösen sich kaum in kaltem Wasser, leicht aber in heissem mit blauer Farbe und färben mit Tannin, Thonerde oder Chrom gebeizte Baumwolle lebhaft blau bis blauviolett. Beim Druck auf mit Thonerde oder Chrom gebeizte Baumwolle entstehen ebenfalls blaue Töne. Von den Producten, welche sich von der Gallussäure und den Nitrosokörpern ableiten, wie Gallocyanin, Prüne²⁾ u. s. w., unterscheidet sich der Farbstoff leicht durch seine völlige Unlöslichkeit in Wasser und Alkalien. Verdünnte Säuren lösen ihn spärlich mit rother Farbe. Concentrirte Schwefelsäure löst ihn blauviolett, durch Eingiessen in Wasser wird der Farbstoff wieder voll-

¹⁾ Diese Berichte XV, 2645.

²⁾ Diese Berichte XXII, 3, 46 und 851.

ständig in dunkelvioletten Flocken gefällt. Durch Umkrystallisiren des Farbstoffes aus Anilin erhält man ein Product mit kupferigem Aussehen, das sich in concentrirter Schwefelsäure nicht mehr blau, sondern mit kirschrother Farbe löst. Wird der Farbstoff bei niederer Temperatur mit rauchender Schwefelsäure von 24 pCt. Anhydridgehalt sulfirt, so entsteht eine Sulfosäure, deren Ammoniaksalz sich in Wasser mit reinblauer Farbe löst und auf Wolle im sauren Bade indulinartige, aber nicht besonders echte Nüancen giebt.

Farbwerke, vorm. Meister, Lucius & Brüning in Höchst a/M. Verfahren zur Darstellung von wasserlöslichen indulinartigen Farbstoffen. (D. P. 50819 vom 29. Januar 1889, Kl. 22.) Der in der sogen. Indulinschmelze bei Temperaturen unter 130° zunächst entstehende rothviolette, in Wasser schwer, in Alkohol leicht lösliche Farbstoff wird durch Erhitzen mit Anilin und salzsaurem Anilin auf höhere Temperaturen in blaue bis grünblaue Phenyl-derivate verwandelt ¹⁾. Der directen Anwendbarkeit dieser Farbstoffe steht ihre Schwerlöslichkeit bezw. Unlöslichkeit im Wasser hinderlich im Wege. — In Wasser leicht lösliche, indulinartige Farbstoffe bilden sich nun, wenn man obiges, bei niederer Temperatur in der Indulinschmelze entstehendes rothviolettes Indulin statt mit Anilin mit aromatischen Diaminen auf 150 — 190° erhitzt. Hierbei entstehen bei Anwendung von *p*-Diaminen grünstichige, bei Anwendung von *m*-Diaminen rothstichige, blaue Farbstoffe. Die so erhaltenen Farbstoffe sind nicht identisch mit den nach dem Patent 43088 ²⁾ aus Azophenin und *p*-Phenylendiamin darzustellenden Farbstoffen. Der Dahl'sche Farbstoff aus Azophenin und *p*-Phenylendiamin löst sich mit violetter Farbe (Farbe des Tetramethylsafranins) in Wasser, selbst in heissem schwer, das neue wasserlösliche Indulin *G* aus Indulin *B* und *p*-Phenylendiamin dagegen mit grünstichig blauer Farbe (Farbe des Methylenblaus) in kaltem und warmem Wasser leicht. Durch Chlorzink wird die Lösung des ersten Farbstoffes sofort gefällt, während das Chlorzinkdoppelsalz des neuen Farbstoffes ebenso löslich ist als das salzsaure Salz. (Die Patentschrift führt noch weitere Unterschiede auf.) Als Beispiel diene die Vorschrift zur Darstellung der Induline aus *p*- und *m*-Phenylendiamin:

10 Theile Indulin, 15 Theile *p*-Phenylendiamin und 2 Theile Benzoësäure werden unter beständigem Umrühren so lange auf 160 bis 180° erhitzt, bis sich eine Probe in verdünnter Salzsäure klar löst. Die Schmelze wird nun in verdünnter Salzsäure aufgelöst, die Lösung filtrirt und der Farbstoff ausgesalzen.

¹⁾ Witt & Thomas, Chem. soc. 1883, 1, 112, Patent No. 17340.

²⁾ Diese Berichte XXI, 3, 325.

10 Theile Indulin, 12 Theile *m*-Phenylendiamin und 2 Theile Benzoëssäure werden, wie oben, 3 Stunden auf 150—160° erhitzt, die Schmelze in verdünnter Salzsäure gelöst, filtrirt und der Farbstoff ausgesalzen. — In derselben Weise verläuft die Reaction mit *p*-Toluylendiamin. Die so erhaltenen Farbstoffe stellen braune, kupferglänzende Krystallpulver dar und sind leicht löslich in kaltem Wasser

Kalle & Co. in Biebrich a/Rh. Verfahren zur Darstellung rother basischer Farbstoffe, genannt Rosinduline. (D.P. 50822 vom 14. September 1888, Kl. 22.) Durch Erhitzen des nach dem Patent 40379¹⁾ dargestellten Nitrosoäthyl- α -naphthylamins mit Anilin und salzsaurem Anilin haben O. Fischer und C. Hepp²⁾ das einfachste Rosindulin $C_{28}H_{19}N_3$ erhalten. Derselbe Körper wird gewonnen, wenn man statt der Nitrosoderivate der monoalkyilirten α -Naphthylamine diejenigen der dialkyilirten, z. B. das Nitrosodimethyl- oder -diäthyl- α -naphthylamin anwendet. Zur Condensation der Nitrosoderivate mit Anilin wird am zweckmässigsten salzsaures Anilin angewendet; man kann indessen andere Anilinsalze, sowie die bekannten Condensationsmittel (Chlorcalcium, Chlorzink u. s. w.) mit demselben Erfolg benutzen; das Rosindulin entsteht auch durch Erhitzen der Nitrosoderivate mit Anilinsalzen in Eisessiglösung. — Ersetzt man das Anilin durch *p*-Toluidin, so wird ein Rosindulin $C_{31}H_{25}N_3$ gewonnen, das bei ca. 260° schmilzt und etwas bläulichiger ist als das Rosindulin $C_{28}H_{19}N_3$, sonst aber dem niedrigeren Homologen in den Eigenschaften vollständig entspricht. — Die Farbstoffbasen sind in Wasser unlöslich, ihre Salze dagegen lösen sich und färben gebeizte Baumwolle bordeauxroth. Charakteristisch für die Rosinduline ist ihre Eigenschaft, sich in concentrirter Schwefelsäure mit schön moosgrüner Farbe zu lösen. Beim Erhitzen auf Wasserbadtemperatur entstehen dann die Sulfosäuren. — Zur Erläuterung des Verfahrens diene das folgende Beispiel: 4:10 kg Nitrosodimethyl- α -naphthylamin werden in kleinen Theilen in eine auf 70 bis 80° erwärmte Lösung von 10 kg salzsaurem Anilin in 30 kg Anilin eingetragen. Nach 5 bis 6stündigem Erhitzen ist der Process beendet. Die tief roth gefärbte Schmelze wird mit verdünnter Salzsäure behandelt, das zurückbleibende salzsaure Salz in verdünntem Alkohol gelöst und die filtrirte Lauge mit Ammoniak versetzt. Die Base scheidet sich als rother flockiger Niederschlag vollständig aus.

L. Cassella & Co. in Frankfurt a/M. Verfahren zur Darstellung wasserlöslicher blauer Farbstoffe aus *m*-Diamidoazoxybenzol. (D. P. 50820 vom 7. Juli 1889, Kl. 22.) Das durch alkalische Reduction von *m*-Nitranilin nach dem Verfahren des Pa-

1) Diese Berichte XX, 3, 609.

2) Diese Berichte XXI, 2621.

tes 44045¹⁾ dargestellte Diamidoazoxybenzol $(\text{NH}_2-\text{C}_6\text{H}_4)_2-\text{N}_2\text{O}$ wird in das Chlorhydrat verwandelt, dieses im Verhältniss von 1:3 Aequivalenten mit *p*-Phenylendiamin gemengt und alsdann langsam bis 160°C. erwärmt. Nach circa 3 Stunden ist die Schmelze beendet, die Reaction verläuft glatt unter Abspaltung von Wasser und kann die zerkleinerte Schmelze unmittelbar als Farbstoff in den Handel gebracht werden. Will man denselben rein gewinnen, so löst man die Schmelze in verdünnter Salzsäure, von welcher sie ohne Rückstand aufgenommen wird, und fällt den Farbstoff mit Kochsalz. Derselbe färbt tannirte Baumwolle echt dunkelblau und ist hervorragend licht- und waschecht. In analoger Weise wird im Farbstoffe bei Anwendung von *p*-Toluyldiamin an Stelle des Phenylendiamins erhalten.

Actiengesellschaft für Anilinfabrikation in Berlin. Verfahren zur Darstellung von Farbstoffen durch Condensation von Methylbenzylanilinsulfosäure oder Aethylbenzylanilinsulfosäure mit aromatischen Aldehyden und Oxydation der so erhaltenen Leukosulfosäuren. (D. P. 50782 vom 9. April 1889, Kl. 22.) Die Sulfosäuren des Methylbenzylanilins und Aethylbenzylanilins lassen sich mit grosser Leichtigkeit und ohne besondere Condensationsmittel mit aromatischen Aldehyden zu Leukosulfosäuren condensiren, welche durch Oxydation in Farbstoffe übergehen. Benzaldehyd und dessen Nitroderivate liefern mit diesen Sulfosäuren grüne (Säuregrün), Dimethyl-*p*-amidobenzaldehyd und Diäthyl-*p*-amidobenzaldehyd violette Farbstoffe (Säureviolett). Als Beispiel dient die Vorschrift zur Darstellung des Säuregrüns aus Benzaldehyd und Aethylbenzylanilinsulfosäure: a) Condensation. 80 kg Aethylbenzylanilinsulfosäure werden mit 34 kg Benzaldehyd und 30 L Wasser während 7 bis 8 Stunden bei einer Temperatur von 110° am Rückflusskühler unter ständigem Umrühren digerirt. Die so erhaltene rohe Leukosulfosäure, welche in Wasser und Alkohol unlöslich ist und Salze bildet, welche in Wasser fast sämmtlich leicht, in Alkohol sehr schwer löslich sind, wird mit verdünnter Natronlauge neutralisirt und sodann das Ganze durch Wasserzusatz auf 1000 L gebracht. Nach dem Erkalten auf 30° wird die Lösung filtrirt und sodann mit Salzsäure bis zur sauren Reaction versetzt. Die ausgefällte Leukosulfosäure wird filtrirt, gepresst und getrocknet. — b) Farbstoffbildung. 100 kg Leukosulfosäure werden in 400 L Wasser und 31 kg Natronlauge von 40° B. gelöst. Andererseits werden 120 kg Bleisuperoxyd von 34 pCt. PbO_2 mit 1500 L Wasser

¹⁾ Diese Berichte XXI, 3, 766.

fein verrührt und hierzu unter gutem Umrühren zuerst die unter 20° abgekühlte Lösung der Leukosulfosäure, sodann eine 20° kalte Auflösung von 45° Schwefelsäure von 66° B. in 300 L Wasser schnell hinzulaufen gelassen. Nach eine Zeitlang fortgesetztem Rühren wird das Oxydationsproduct mit einer Auflösung von 30 kg Soda in 200 L Wasser neutralisirt. Man lässt den Bleiniederschlag sich absetzen, filtrirt die Lösung und fällt aus dem Filtrat den Farbstoff mit festem Kochsalz aus. Derselbe wird abfiltrirt, in 1000 L kaltem Wasser aufgelöst und nach dem Filtriren mit Salzwasser ausgefällt, dann abfiltrirt, abgepresst und getrocknet. Der Farbstoff ist in Wasser sehr leicht, in Alkohol etwas schwerer löslich. Durch schwache Säuren wird die Säure des Farbstoffes gefällt, durch starke Säuren färbt sich die Lösung in Wasser gelb und wird durch Verdünnen mit Wasser wieder grün. Durch freies Alkali wird die Lösung in Wasser fast entfärbt. In ganz derselben Weise lassen sich mit Anwendung von *m*-Nitrobenzaldehyd oder *p*-Nitrobenzaldehyd die Nitroproducte des obigen Säuregrüns herstellen.

Gesellschaft für Chemische Industrie in Basel. Verfahren zur Darstellung der Carbonsäuren des Meta-amidophenols und seiner Alkylderivate. (D. P. 50835 vom 28. Mai 1889. Kl. 22.) Die neuen Carbonsäuren des *m*-Amidophenols und seiner Alkylsubstitutionsproducte, welche zur Darstellung von Farbstoffen Verwendung finden sollen, werden erhalten, wenn das *m*-Amidophenol bezw. dessen Dimethyl- und Diäthylderivat in Gegenwart von Alkalien oder Erdalkalien bei höherer Temperatur mit Kohlensäure unter Druck behandelt werden. Die Einwirkung der Kohlensäure auf das *m*-Amidophenol findet am zweckmässigsten in wässriger alkalischer Lösung statt; bei Anwendung von Dimethyl- oder Diäthyl-*m*-amidophenol ist jedoch die Verwendung der trockenen Alkaliamidophenolate und von trockener Kohlensäure unter Druck nach Maassgabe des Patentes 38742¹⁾ erforderlich. Als Beispiel diene die Darstellung der *m*-Amidophenolcarbonsäure. 10 kg *m*-Amidophenol werden mit 40 kg Ammoniumcarbonat und 50 kg Wasser im Autoclaven während 12 Stunden auf 110° erhitzt. An Stelle des Ammoniumcarbonates kann die entsprechende Menge Kalium- oder Natriumcarbonat verwendet werden. Der Autoclaveninhalt wird hierauf auf circa 30 L eingedampft, wodurch der grösste Theil des überschüssigen Ammoniumcarbonates entweicht. Durch vorsichtigen Zusatz von Salzsäure werden zunächst die Verunreinigungen in Form brauner Flocken ausgefällt. Aus dem Filtrat wird mit circa 7 kg Salzsäure das Chlorhydrat der *m*-Amidophenolcarbonsäure in kurzen, flachen Nadeln ab-

¹⁾ Diese Berichte XX, 3, 302.

geschieden. Durch Auflösen in Soda, Filtriren der Lösung und abermaliges Ausfällen mit Salzsäure wird es gereinigt. Beim Fällen der alkalischen Lösung mit verdünnter Schwefelsäure wird das schwefelsaure Salz abgeschieden, welches noch schwerer löslich ist, als das Chlorhydrat. — Aus dem Chlorhydrat wird die freie Amidophenolcarbonsäure erhalten durch Zusatz der berechneten Menge eines Alkali oder von essigsauerm Natron und Ausschütteln mit Aether. Nach dem Abdestilliren des Aethers hinterbleibt die Amidophenolcarbonsäure in weissen Nadelchen, welche nach wiederholtem Umkrystallisiren aus Aether bei 148° schmelzen und dabei in Kohlensäure und *m*-Amidophenol zerfallen. Die freie Säure ist leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether, schwer in Benzol, Toluol, Chloroform. Die Alkalisalze sind leicht löslich in Wasser, das Chlorhydrat und Sulfat dagegen schwer löslich und fallen daher auf Zusatz von Salz oder Schwefelsäure zur alkalischen Lösung der Säure in Form farbloser Nadeln aus. Bei längerem Erwärmen der Säure oder ihrer Salze in wässriger Lösung findet allmählich Zersetzung unter Abspaltung von Kohlensäure statt.