

der Wasserstoffentwicklung nochmals 5 ccm derselben Säure nachfließen. Nach 10 Minuten ist unter diesen Umständen die Reduction zu Ammoniak vollendet, während man unter veränderten Bedingungen neben Ammoniak Oxyde des Stickstoffes und freien Stickstoff erhält. — Zur Austreibung resp. Bestimmung des Ammoniaks wird die Lösung mit Kalilauge bis zum Eintritt der alkalischen Reaction und alsdann mit 2g Magnesia versetzt und darauf destillirt u. s. w. Gabriel.

## Bericht über Patente

von

Ulrich Sachse.

Berlin, den 28. Mai 1890.

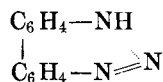
**Organische Verbindungen, verschiedene.** F. Hlawaty in Wien. Verfahren zur Gewinnung von Benzol, Toluol, Xylol, Cumol, Naphtalin und Anthracen aus Petroleum, Petroleumrückständen, Steinkohlentheer, Steinkohlentheeröl, Schiefertheer, Schiefertheeröl, Braunkohlentheer, Braunkohlentheeröl, Paraffin, Vaseline. (D. P. 51553 vom 11. August 1888, Kl. 22.) Bei der Einwirkung von hoch erhitztem Wasserdampf oder Methyl- bzw. Aethylalkohol oder Essigsäuredämpfen, nachdem solche durch glühende Röhren geleitet sind, auf ein hoch erhitztes Gemisch von Petroleum, Petroleumrückständen, Steinkohlentheer, Steinkohlentheeröl, Schiefertheer, Schiefertheeröl, Braunkohlentheer, Braunkohlentheeröl oder Paraffin u. s. w. mit Kohlehydraten oder mit Cellulose jeglicher Art, wie z. B. Sägespäne, Torf, Lignit, Seegras, Moos etc., oder mit Lävulose, Lactose, Saccharaten oder Mannit etc., insbesondere bei Gegenwart von Aetzalkalien und Durchleiten der entstandenen Dämpfe durch rothglühende Röhren, die mit Kohle und Eisenspänen (oder Contactsubstanzen) gefüllt sind, bilden sich, wie Versuche ergeben haben, sehr reichliche Mengen von Benzol und dessen Homologen sowie Anthracen. Auf diese Beobachtung gründet sich die vorliegende Erfindung, welche an folgendem Beispiel erläutert werden mag:

Wasserdampf, in einem Ueberhitzer weit über 400° C. erhitzt, wird in ein beliebig construirtes Gefäß geleitet, in dem 150 Theile

Petrolenrückstände etc., vermischt mit 50—60 Theilen Sägespähen und 25 Theilen Aetzalkali, ebenfalls über 400° erhitzt werden. Das Gemisch von überhitztem Dampf und Petroleumdämpfen wird durch eiserne oder aus Thon, Porzellan oder Steingut hergestellte, mit Eisen und Kohle (oder Contactsubstanzen) gefüllte Röhren, welche bis zur Rothgluth erhitzt sind, geleitet und das Gemisch von Dämpfen durch einen Kühler condensirt. Aus dem erhaltenen Destillat wird auf bekanntem Wege Benzol, Toluol, Xylol, Cumol, Cymol, Styrol, Anthracen etc. abgeschieden.

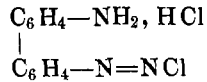
Will man die Ausbeute an aromatischen Kohlenwasserstoffen noch vergrößern, so müssen die nicht condensirbaren Gase, welche aus dem Kühler in sehr beträchtlicher Menge entweichen und grösstentheils aus Acetylen bestehen, entweder in den Behälter mit dem Gemisch von Petroleumtheer und Cellulose zurück oder aber (falls man aus denselben reines Benzol erhalten will), in einen Behälter geleitet werden, in welchem ein Gemenge von Eisenvitriol mit gelöschtem und gesiebttem Kalk und  $\frac{1}{4}$  Volumen der Masse an zerkleinertem Moos oder Sägespähen etc. enthalten ist. Nachdem die Gase durch diese Masse geleitet und gereinigt sind, leitet man sie langsam durch schwachglühende, mit Bimsstein gefüllte Röhren und fängt im Kühler daraus gebildetes Benzol mit Spuren von Toluol auf. Nach diesem Verfahren soll, wie durch zahlreiche Versuche festgestellt, stets mit Bestimmtheit die doppelte Menge an Benzol und dessen Homologen zu erzielen sein als nach jedem anderen bisher bekannten Verfahren. — An Stelle des Wasserdampfes werden mit Vortheil die Dämpfe von Methyl- bzw. Aethylalkohol oder Essigsäure verwendet.

Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Co. in Elberfeld. Verfahren zur Darstellung von wasserlöslichen Diazoamidoverbindungen. (D. P. 51576 vom 3. Mai 1888, Kl. 22.) Die neuen Diazoverbindungen, welche gleichzeitig noch eine Amidogruppe intact enthalten und deshalb am zweckmässigsten als 1-Amido-2-Diazochloride bezeichnet werden, entstehen durch geeignete Einwirkung von 1 Molekül salpetriger Säure auf 1 Molekül der Diamidoverbindungen der Diphenylreihe. Lässt man nämlich auf 1 Molekül von Benzinchlorhydrat in neutraler oder auch saurer Lösung (am besten essigsaurer) 1 Molekül Nitrit einwirken, so entsteht ein rostbrauner Niederschlag, welcher als ein inneres Diazoamidodiphenyl von folgender Formel:



zu betrachten ist. — Bei Einwirkung überschüssiger Salzsäure löst sich derselbe zu einer hellbraunen Flüssigkeit auf, welche beim

Kochen Stickstoff entwickelt und dann beim Neutralisiren mit Soda Amidooxydiphenyl abscheidet und sich mit Basen und Phenolen zu Azokörpern verbindet. Der gebildete Körper ist demnach zweifellos ein 1-Amido-2-Diazochlorid des Diphenyls und besitzt demnach folgende Formel:



Diese neuen Diazochloride sollen zur Darstellung von Azofarben, Oxyamidverbindungen und Hydrazinen benutzt werden. Ihrer leichten Löslichkeit in Wasser halber lassen sich dieselben nur äusserst schwer in feste Form bringen und es wird die erhaltene Lösung direct benutzt. — Als technisch werthvoll ist die Darstellung folgender Amidodiazochloride nach dem beschriebenen Verfahren zu betrachten:

- 1) aus Benzidin das 1-Amido-2-Diazodiphenylchlorid,
- 2) aus Tolidin das 1-Amido-2-Diazoditolylchlorid,
- 3) aus Diamidostilben das 1-Amido-2-Diazostilbenchlorid,
- 4) aus Diphenetol das 1-Amido-2-Diazodiphenetolchlorid,
- 5) aus Dianisol das 1-Amido-2-Diazodianisolchlorid.

**Farbstoffe.** Dahl & Co. in Barmen. Verfahren zur Darstellung von Disazofarbstoffen aus Diamidodibenzylbenzidin und Diamidodibenzyltolidin. (D. P. 50783 vom 26. April 1889, Kl. 22.) Während die nitrobenzylirten Basen, z. B. Nitrobenzylanilin etc., sich nicht reduciren lassen, ohne sich zu spalten (s. Strakosch)<sup>1)</sup>, lassen sich das aus *p*-Nitrobenzylchlorid und Benzidin oder Tolidin darstellbare Dinitrodibenzylbenzidin oder -Tolidin mittelst Zinn und Salzsäure in die entsprechenden diamidobenzylirten Basen überführen. Beide Basen lassen sich durch salpetrige Säure leicht in Tetrazoverbindungen überführen, welche mit Aminen, Phenolen, Naphtolen oder deren Sulfo- oder Carbonsäuren Farbstoffe liefern. Technisch verwertbare Farbstoffe wurden erzielt durch Combination von Tetrazodibenzylbenzidin und Tetrazodibenzyltolidin mit Naphtionsäure,  $\beta$ -Naphtylaminsulfosäure und einem Gemenge von  $\alpha$ - und  $\beta$ -Naphtylaminsulfosäure, und zwar färben die Combinationen mit  $\alpha$ -Naphtylaminsulfosäure blauroth, die mit  $\beta$ -Naphtylamin- $\beta$ -sulfosäure orange bezw. gelbroth und die mit einem Gemenge von  $\alpha$ - und  $\beta$ -Naphtylaminsulfosäure scharlach. Einen in letzterer Weise gemischten Farbstoff erhält man nach folgender Vorschrift:

42.2 kg Diamidodibenzyltolidin werden mit 60 kg Salzsäure und 14 kg Nitrit diazotirt und dann langsam einer Lösung von 24.4 kg

<sup>1)</sup> Diese Berichte VI, 1056.

naphthionsaurem Natron zugesetzt. Sobald die Bildung des Zwischenproductes vollendet ist (nach ca.  $\frac{1}{2}$  bis 1 Stunde), setzt man eine Lösung von 24.4 kg  $\beta$ -naphthylamin- $\beta$ -sulfosaurem Natron zu und lässt 8 Tage unter häufigem Umrühren stehen. Alsdann macht man den Ansatz wie gewöhnlich fertig.

Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Co. in Elberfeld. Neuerung in dem Verfahren zur Darstellung direct färbender Azofarbstoffe aus der Benzidinsulfondisulfosäure. (D. P. 51497 vom 4. August 1889; Zusatz zum Patente 27954<sup>1)</sup> vom 5. December 1883, Kl. 22.) In der Patentschrift 27954 ist eine Reihe werthvoller violetter bis blauer, direct färbender Farbstoffe beschrieben worden, welche aus der dort charakterisirten Benzidinsulfondisulfosäure durch Einwirkung ihrer Tetrazoverbindung auf substituirte  $\beta$ -Naphthylamine erhalten werden. — Die dort aufgeführten Farbstoffcomponenten: Phenyl- $\beta$ -naphthylamin und Dimethyl- $\beta$ -naphthylamin lassen sich vortheilhaft durch ihre Homologen: *o*- und *p*-Tolyl- $\beta$ -naphthylamin, Xylyl- $\beta$ -naphthylamin, Monomethyl-, -äthyl- oder -benzyl- $\beta$ -naphthylamin ersetzen, wobei mit *p*-Tolyl- $\beta$ -naphthylamin ein grüneres, mit *o*-Tolyl- $\beta$ -naphthylamin oder Monomethyl- oder Monoäthyl- $\beta$ -naphthylamin ein rötheres, aber klareres Blau als mit Phenyl- $\beta$ -naphthylamin, mit Xylyl- $\beta$ -Naphthylamin dagegen das grünlichste Blau erhalten wird.

Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Co. in Elberfeld. Verfahren zur Darstellung echter Diazofarbstoffe für Druck und Färberei. (D. P. 51504 vom 28. März 1889, Kl. 22.) Die Amidosalicylsäuren und deren Homologen, die Amidocresolcarbonsäuren sind bisher zur Darstellung von Azofarbstoffen nur sehr wenig benutzt worden und haben auch für andere Zwecke noch keine technische Verwendung erhalten. — Die Diazoverbindungen dieser Amidosäuren vereinigen sich nämlich mit den bekannten Farbstoffcomponenten zu technisch wenig brauchbaren Producten, führen dagegen zu sehr werthvollen Farbstoffen, wenn man diese Diazoverbindungen zunächst mit  $\alpha$ -Naphthylamin kuppelt, die so erhaltenen Amidoazofarbstoffe weiter diazotirt und dann mit Aminen, Phenolen, deren Sulfo- und Carbonsäuren combinirt. Diese Farbstoffe unterscheiden sich von den bisher bekannten Azofarbstoffen wesentlich dadurch, dass, während jene entweder nur für Färbereizwecke oder nur für Druck vortheilhaft verwendet werden können, diese Producte sowohl für Druck als auch für Färbereizwecke gleich gut geeignet sind. Nach Angabe der Erfinder findet dies seine Erklärung in dem allen diesen Farbstoffen eigenen Molekül Salicylsäure bezw. Cresolcarbonsäure.

<sup>1)</sup> Diese Berichte XVII, 3, 366.

Hiernach erhalten nämlich diese sämtlichen Farbstoffe durch die *o*-Stellung der Hydroxyl- und Carboxylgruppen dieser Säuren die ihren Werth vor allem bedingende Eigenschaft, mit Chrom einen festen und beständigen Lack zu bilden, welcher sie im hohen Grade sowohl zum Druck mit Chromsalzen als auch zum Färben von mit Chrom vorgebeizter Wolle geeignet macht. Diese Färbungen sind vollständig licht- und walkecht. In ihren Eigenschaften so den Alizarinfarbstoffen gleichend, erhält man aber auch bei der Combinationsfähigkeit der Diazoverbindungen der oben geschilderten Amidoazofarbstoffe mit den verschiedensten bekannten Farbstoffcomponenten Farbstoffe, welche denselben auch in Nüance gleich kommen und dieselben vollständig zu ersetzen vermögen. Man erhält z. B. Naphtazurin- als auch Anthracenbraun ähnliche Töne. — Abgesehen von diesen charakteristischen Merkmalen, besitzen diese Farbstoffe selbstverständlich auch die den übrigen Azofarbstoffen eigenen Eigenschaften, nämlich im sauren oder neutralen Bade Wolle direct anzufärben. Man erhält speciell mit Hülfe der Naphtoldisulfosäuren nach vorliegendem Verfahren Producte, welche Wolle direct anzufärben vermögen, und erzielt mit denselben Nüancen bis zum tiefsten Blauschwarz, welche Färbungen walkecht sind. Diese sich von den Disulfosäuren der Naphtole ableitenden Farbstoffe sind dafür aber wegen ihrer zu grossen Löslichkeit zum Färben von mit Chrom vorgebeizter Wolle nicht gut geeignet, wohl aber zum Druck mit Chromsalzen. Die sich von den verschiedenen Isomeren, den Amidosalicylsäuren und Amidocresolcarbonsäuren ableitenden Farbstoffe unterscheiden sich von einander nicht wesentlich. Die *o*-Amidosalicylsäurefarbstoffe besitzen etwas röthere Nüance als die *p*-Amidosalicylsäurefarbstoffe; die sich von den Amidocresotinsäuren ableitenden Producte sind ein wenig blauer als die der Amidosalicylsäure. Das Verfahren zur Darstellung dieser neuen Klasse von Farbstoffen ist im allgemeinen folgendes:

Die Diazoverbindungen der Amidosalicylsäuren und deren Homologen werden in essigsaurer Lösung mit  $\alpha$ -Naphtylamin gekuppelt, die nach 24 stündigem Stehen gebildeten, in glänzenden stahlblauen Nadelchen abgeschiedenen Amidoazofarbstoffe, nach dem Ansäuern und Filtriren zur Entfernung von nicht in Reaction getretenem  $\alpha$ -Naphtylamin, weiter diazotirt und die erhaltenen, nach 3- bis 4 stündigem Stehen abfiltrirten Diazoverbindungen auf die genannten Farbstoffcomponenten einwirken gelassen.

Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Co. in Elberfeld. Verfahren zur Darstellung direct färbender Azofarbstoffe aus Diamidodiphenylenoxyd. (D. P. 51570 vom 24. April 1889, Kl. 22.) In dem Patent 48709<sup>1)</sup> ist ein Verfahren zur Darstellung

<sup>1)</sup> Diese Berichte XXII, 3, 785.

von Diamidodiphenylenoxyd aus *o*-Benzidindisulfosäure beschrieben und bereits angegeben, dass sich von dieser Base Farbstoffe ableiten, welche im Gegensatz zu denen aus der als Ausgangsmaterial dienenden *o*-Benzidindisulfosäure in hohem Grade die werthvolle Eigenschaft besitzen, ungebeizte Baumwolle im alkalischen Bade direct anzufärben. Das Diamidodiphenylenoxyd lässt sich sehr leicht diazotiren und bildet eine lösliche, gelblich gefärbte Tetrazoverbindung. Wie alle Tetrazoverbindungen, vereinigt sie sich sowohl mit 2 Molekülen irgend eines Farbstoffcomponenten, als auch mit 1 Molekül unter Bildung eines sogenannten Zwischenproductes und dann mit irgend einem anderen Farbstoffcomponenten zu sogenannten gemischten Farbstoffen. Das Verfahren zur Darstellung dieser neuen Gruppe substantiver Baumwollfarbstoffe schliesst sich eng an das für die Paradiamine, wie Benzidin, Tolidin u. s. w., allgemein bekannte an. Die Amine werden am besten in essigsaurer, die Phenole in alkalischer Lösung gekuppelt, erstere bedürfen zu ihrer Bildung einer längeren Einwirkungsdauer, während letztere sofort gebildet werden.

Die Zwischenproducte werden in der bekannten Weise erhalten, indem die Tetrazoverbindung in eine essigsäure Lösung eines Moleküls eines Amins oder Phenols und dann das gebildete Zwischenproduct in eine essigsäure oder alkalische Lösung eines Amins oder Phenols, je nach der Natur des zur Verwendung gelangenden Componenten, eingetragen wird. Bei Einwirkung von 1 Molekül Tetrazodiphenylenoxyd auf 2 Moleküle irgend eines Amins, Phenols, welche keine Sulfo- oder Carboxylgruppe enthalten, werden spritlösliche Farbstoffe erhalten, welche auf bekannte Weise durch Eintragen in drei Theile rauchender Schwefelsäure wasserlöslich gemacht werden. — Bei der Darstellung gemischter Farbstoffe werden spritlösliche erhalten, wenn zwei Componenten, welche keine Sulfo- oder Carboxylgruppe enthalten, angewendet werden; die so erhaltenen Producte müssen durch Sulfuriren löslich gemacht werden. Vortheilhafter ist es jedoch, als erste Componente direct ein eine Sulfo- oder Carboxylgruppe enthaltendes Amin oder Phenol zu benutzen, indem man so direct zu löslichen Farbstoffen gelangt.

Die Patentschrift nennt folgende Combinationen aus einem Molekül der Tetrazoverbindung von Diamidodiphenylenoxyd und entweder zwei Molekülen der folgenden Amine, Phenole, Sulfo- oder Carbonsäuren bezw. Sulfocarbonensäuren: Anilin, *m*-Sulfanilsäure,  $\alpha$ - oder  $\beta$ -Naphtylamin,  $\alpha$ -Naphtylaminmonosulfosäure (Neville-Winter und Clève),  $\beta$ -Naphtylaminmonosulfosäure (Schäffer- und F-Säure),  $\alpha$ -Naphtylaminindisulfosäure (Dahl),  $\beta$ -Naphtylaminindisulfosäure R, Phenol, Resorcin, Salicylsäure,  $\alpha$ - und  $\beta$ -Naphtol,  $\alpha$ -Naphtolmonosulfosäure, ( $\alpha_1 - \alpha_2$ ),  $\beta$ -Naphtolmonosulfosäure (Schäffer),  $\alpha$ -Naphtoldisulfosäure

(Patent 45776 <sup>1)</sup>),  $\beta$ -Naphtholdisulfosäure R,  $\alpha$ -Naphtholcarbonsäure,  $\alpha$ -Naphtholsulfocarbonsäure,  $\alpha_1 = \alpha_1$ - und  $\alpha_1$ - $\beta_1$ -Dioxynaphthalin, bzw. der Sulfosäuren der beiden letzten; oder einem Molekül  $\alpha$ -Naphthylaminmonosulfosäure (Neville-Winter), Salicylsäure,  $\alpha$ -Naphtholmonosulfosäure ( $\alpha_1 - \alpha_2$ ) zur Darstellung eines sogenannten Zwischenproductes und dann mit einem anderen Molekül eines der folgenden Amine, Phenole oder Sulfosäuren: *m*-Toluylendiaminsulfosäure, Diphenylaminsulfosäure,  $\alpha$ -Naphthylaminmonosulfosäure (Neville-Winter und Clève),  $\beta$ -Naphthylaminmonosulfosäure (F-Säure),  $\alpha$ -Naphthylamin-disulfosäure (Dahl),  $\beta$ -Naphthylamin-disulfosäure R, Phenol, Resorcin,  $\alpha$ -Naphtholdisulfosäure (Patent 45776),  $\alpha_1 - \alpha_1$ - und  $\alpha_1 - \beta_1$ -Dioxynaphthalin bzw. der Sulfosäuren der beiden letzten.

K. Oehler in Offenbach a. M. Verfahren zur Darstellung von Bismarckbraunsulfosäuren. (D. P. 51662 vom 21. April 1889, Kl. 22.) Als Bismarckbraunsulfosäuren werden die bisher noch nicht bekannten Azofarbstoffe bezeichnet, welche bei der Einwirkung von diazotirten Sulfosäuren aromatischer Metadiamine auf zwei Moleküle eines Diamins entstehen; dieselben zeichnen sich dadurch aus, dass sie ungebeizte Baumwolle im alkalischen Bade braun färben. Als Beispiel diene die Vorschrift zur Darstellung des Farbstoffs aus der Toluylendiaminsulfosäure ( $\text{CH}_3 : \text{NH}_2 : \text{NH}_2 : \text{SO}_3\text{H} = 1 : 2 : 4 : 5$ , darstellbar durch Sulfurirung von Toluyldiamin, Wiesinger<sup>2)</sup>) und *m*-Phenylendiamin: Eine auf 0° abgekühlte Lösung von 15 Theilen des Natronsalzes der Toluylendiaminsulfosäuren und 6,9 Theilen Natriumnitrit in 500 Theilen Wasser wird in stark verdünnte, mit Eis versetzte Salzsäure (enthaltend 50 Raumtheile Salzsäure von 22,5° Bé.) langsam eingegossen. Die Flüssigkeit, in der man nach kurzer Zeit keine salpetrige Säure mehr nachweisen kann, wird, sobald dieser Zeitpunkt eingetreten ist, mit einer Auflösung von 21 Theilen *m*-Phenylendiaminsulfat und 100 Theilen krystallisirtem essigsauerm Natron in 1000 Theilen Wasser vermischt. Die Farbstoffsäure bildet sich sofort und scheidet sich als dunkelbrauner Niederschlag ab; derselbe wird abfiltrirt, abgepresst, in das Natronsalz verwandelt und dieses getrocknet. Der Farbstoff bildet ein braunes, in Wasser mit gelbbrauner Farbe lösliches Pulver; die Farbstoffsäure ist schwer löslich in Wasser. Der Farbstoff aus der Toluylendiaminsulfosäure ( $\text{CH}_3 : \text{NH}_2 : \text{SO}_3\text{H} : \text{NH}_2 = 1 : 2 : 4 : 6$ ) und *m*-Phenylendiamin bildet ein röthlich braunes, in Wasser mit hellgelbbrauner Farbe lösliches Pulver; aus seiner wässrigen Lösung scheiden Säuren die freie Farb-

<sup>1)</sup> Diese Berichte XXI, 3, 917.

<sup>2)</sup> Diese Berichte VII, 464.

stoffsäure als bräunlich orangefarbene Flocken ab. Der Farbstoff aus der Toluylendiaminsulfosäure ( $\text{CH}_3 : \text{SO}_3\text{H} : \text{NH}_2 : \text{NH}_2 = 1 : 2 : 4 : 6$ ) und *m*-Phenylendiamin bildet ein schwärzlich braunes Pulver. Die zur Verwendung kommende Diamidosäure ist noch nicht bekannt; sie wird dargestellt durch Reduction der von Schwanert <sup>1)</sup> beschriebenen Dinitro-*o*-toluolsulfosäure. Wie ihre Isomeren, ist sie in kaltem Wasser schwer, in heissem leichter löslich; aus verdünnten wässerigen Lösungen krystallisirt sie in derben, schwach bräunlich gefärbten Prismen.

Eine zweite Reihe von Farbstoffen wird erhalten, wenn das *m*-Phenylendiamin durch *m*-Toluylendiamin ersetzt wird. Diese Farbstoffe färben ungebeizte Baumwolle ebenfalls braun und gleichen in ihrem übrigen Verhalten den Farbstoffen der ersten Reihe sehr.

Dahl & Co. in Barmen. Verfahren zur Darstellung einer Sulfo- $\alpha$ -oxynaphtoësäure und von Azofarbstoffen mittelst derselben. (D. P. 51715 vom 5. Januar 1889, Kl. 22.) Wird die nach dem Schmitt'schen Verfahren (Patent 31240 <sup>2)</sup>) dargestellte  $\alpha$ -Oxynaphtoësäure in 4 bis 6 Theile gewöhnlicher Schwefelsäure eingerührt und hierauf auf eine Temperatur von 60 bis 70° erwärmt, so geht die  $\alpha$ -Oxynaphtoësäure in eine Sulfosäure über; dieselbe ist in schwefelsäurehaltigem Wasser schwer löslich und kann daher durch einfaches Abfiltriren von der Hauptmenge der überschüssigen Säure befreit werden; in Wasser ist sie leicht löslich. Sie bildet ein in heissem Spiritus ziemlich leicht lösliches Natronsalz, welches aus der alkoholischen Lösung in prismatischen Krystallen anschießt. Im Gegensatz zur  $\alpha$ -Oxynaphtoësäure, welche schmutzige, unbrauchbare Azofarbstoffe liefert, entstehen aus der Sulfo- $\alpha$ -oxynaphtoësäure mit Diazoverbindungen Farbstoffe, welche die grösste Aehnlichkeit mit denjenigen aus  $\alpha_1$ - $\alpha_2$ -Naphtolmonosulfosäure besitzen.

Der Azofarbstoff aus 1 Molekül der neuen Säure und 1 Molekül  $\alpha_1$ - $\alpha_2$ -Diazonaphtalinmonosulfosäure färbt Wolle im sauren Bade wie das bekannte Azorubin R; der Disazofarbstoff aus 1 Molekül Tetrazodianisol und 2 Molekülen der neuen Säure färbt ungebeizte Baumwolle in schwach alkalischem Bade blau; der gemischte Disazofarbstoff aus 1 Molekül Tetrazodianisol, 1 Molekül  $\alpha_1$ - $\alpha_2$ -Naphtolmonosulfosäure und 1 Molekül der neuen Säure färbt ungebeizte Baumwolle im kochenden Seifenbade blau.

$\beta$ -Oxynaphtoësäure lässt sich nicht sulfuriren; bei Einwirkung der Schwefelsäure tritt sofort Kohlensäureentwicklung auf.

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 186, 349.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XVIII, 3, 204.



L. Cassella & Co. in Frankfurt a. M. Verfahren zur Darstellung gelber Farbstoffe (Thioflavine) aus Dehydrothiotoluidin und Dehydrothioxyloidin. (D. P. 51738 vom 16. October 1888, Kl. 22.) Das Verfahren bezweckt die Einführung von Alkylgruppen in diejenigen Thiotoluidine und Thioxyloidine, welche, farbschwach und an sich werthlos, durch jene Substitution in werthvolle gelbe Farbkörper, Thioflavine genannt, verwandelt werden. Der von Dahl im Patent 35790<sup>1)</sup> beschriebene Körper, das Dehydrothiotoluidin (Schmelzpunkt 191° C.) ist der einfachste Repräsentant der verwendeten Körper. Er entsteht bekanntlich bei der Einwirkung von 2 Aequivalenten Schwefel auf 2 Aequivalente *p*-Toluidin bei circa 180° C. Vermehrt man die Menge des Schwefels, so entstehen Gemenge von Basen, deren partielle Trennung im Dahl'schen Patent 47102<sup>2)</sup> beschrieben ist. Da jedoch die alkylirten Derivate leichter getrennt werden können, ist für den vorliegenden Zweck die Isolirung der verschiedenen Dehydrothiotoluidine nicht unbedingt nothwendig. — Das *m*-Xylidin verhält sich Schwefel gegenüber ganz analog dem *p*-Toluidin. Erhitzt man z. B. 90 kg Xylidin und 60 kg Schwefel längere Zeit auf 200 bis 250° C., so entsteht ein Basengemenge, welches aus Dehydrothioxyloidin und wasserstoffärmeren ähnlichen Körpern besteht. — Die Alkylierung erfolgt in der Weise, dass die Salze dieser Basen mit den entsprechenden Alkoholen, oder die Basen selbst mit den Alkylhalogenen auf Temperaturen über 70° erhitzt werden. Es entstehen dabei aus den niedrig geschwefelten Basen wasserlösliche, aus denjenigen mit höherem Schwefelgehalt unlösliche intensiv gelbe Farbstoffe, welche bei Anwendung von gemischten Ausgangsmaterialien durch Auskochen mit Wasser oder verdünnten Säuren von einander getrennt werden. Die in Wasser unlöslichen Producte werden in die Sulfosäuren übergeführt; die Natronsalze dieser Sulfosäuren sind löslich und färben ungebeizte Baumwolle intensiv grüngelb.

<sup>1)</sup> Diese Berichte XIX, 3, 639 und XXI, 3, 877.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XXII, 3, 372.