

Bericht über Patente

von

Ulrich Sachse.

Berlin, den 4. April 1891.

Glas und Thonwaaren. Fr. E. Grosse in Berlin. Verfahren zur Herstellung eines in verschiedenen Färbungen durchscheinenden Glases. (D. P. 54091 vom 26 Juli 1889, Kl. 32). Verschieden gefärbte Glasflüsse, in je einen Hafen abgeschmolzen, werden mit der Pfeife aufgenommen und darauf innig zusammengewolpert.

Holz. R. Himmel in Berlin. Verfahren zur Herstellung mehrfarbiger Ornamente. (D. P. 54464 vom 8 November 1889, Kl. 38). Fourniere verschiedener Färbung oder auch Zink-, Kupfer-, Gold- und Silberplatten werden auf einander geleimt und dann zur Erzeugung verschiedener Farbtöne die Figuren oder Muster bis auf das entsprechend gefärbte Fournier oder Platte abgearbeitet.

Färberei und Zeugdruck. Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Co. in Elberfeld. Verfahren zum Drucken mit den gelben bis orangerothern Farbstoffen aus Dioxyweinsäure und Hydrazinen. (D. P. 54314 vom 10 Januar 1890, Kl. 8). Die zum Drucken zu verwendenden, an sich bekannten Farbstoffe, werden durch Combination von Dioxyweinsäure mit Phenyl-, Toly- oder Xylylhydrazin oder α - oder β -Naphtylhydrazin hergestellt und nach Art der Alizarinfarbstoffe mit Chromsalzen, besonders Chromacetat und der üblichen Stärkeverdickung aufgedruckt oder auch wie die Alizarinfarbstoffe durch Dämpfen auf der Faser entwickelt. Man kann auch je zwei verschiedene Hydrazine mit der Dioxyweinsäure combiniren und erhält so eine grosse Anzahl von Farbtönen, welche sämmtlich mit Chromsalzen sehr feste, beständige Farblacke bilden.

Farbstoffe. Société anonyme des matières colorantes et produits chimiques de St. Denis in Paris. Verfahren zur Darstellung von Disazofarbstoffen aus *p*-Azoxyanilin. (D. P. 54655 vom 27. November 1889, Kl. 22.) Die Darstellung dieser rothvioletten bezw. blauvioletten Farbstoffe geschieht durch Combination des Disazo-

derivats des *p*-Azoxyanilins mit α -Naphtholsulfosäure (Nevile und Winther) oder β -Naphtholdisulfosäure (R-Salz) in der allgemein üblichen Weise. Die Farbstoffe sind in Wasser löslich; sie besitzen die Eigenschaft, ungebeizte Baumwolle im alkalischen Bade zu färben, wobei sich nach dem Auswaschen mit reinem Wasser Nüancen ergeben, welche gegen schwache und gegen starke Säuren sehr widerstandsfähig sind. Diese Farbstoffe sind von den im Patent 44045¹⁾ beschriebenen analogen Derivaten des *m*-Azoxyanilins verschieden, denn die Disazoverbindung des *m*-Azoxyanilins giebt mit β -Naphtholdisulfosäure (R-Salz) ein lebhaftes Roth.

Badische Anilin- und Soda-Fabrik in Ludwigshafen a. Rh. Verfahren zur Darstellung blauer substantiver Baumwollfarbstoffe mittelst Benzoylamidonaphtholmonosulfosäure. (D. P. 54662 vom 8. Mai 1890, Kl. 22.) Beim Verschmelzen der 1.8-Naphtylaminsulfosäure (vergl. Erdmann²⁾ desgl. Schulz³⁾ mit der dreifachen Menge Aetzalkali unter Zusatz von etwas Wasser bei Temperaturen von 200 bis 210°C. erhält man das 1.8-Amidonaphthol, dessen Amidonaphtholsulfat bei der Einwirkung von etwa der vierfachen Menge concentrirter Schwefelsäure bei 15 bis 100°C. eine schwer lösliche Monosulfosäure giebt. Diese Säure giebt mit den Tetrazoverbindungen des Benzidins, *o*-Tolidins, *o*-Dianisidins und des Diamidostilbens blaue substantive Baumwollfarbstoffe, welche jedoch wegen ihres stumpfen Tones ohne besonderen Werth sind. Durch Einführung von Säureradicalen der aromatischen wie der Fettreihe in die Amidogruppe dieser 1.8-Amidonaphtholmonosulfosäure entstehen Producte, welche blaue substantive Baumwollfarbstoffe von grossem Werth geben. So giebt die Acetyl- wie die Benzoylverbindung der 1.8-Amidonaphtholmonosulfosäure mit der Tetrazoverbindung des Benzidins Farbstoffe, welche dem aus *o*-Dianisidin und α -Naphthol- α -sulfosäure dargestellten Benzazurin nahestehen; die *o*-Tolidin- und *o*-Dianisidincombinationen der neuen alkylirten Säuren übertreffen das Benzazurin an Reinheit und Schönheit des Farbtones. Die genannten Farbstoffe können jedoch nur in ätzalkalischem Bade gefärbt werden. Durch Einführung von Sulfoxyl- oder Carboxylgruppen in das Farbmolekül werden die Farbstoffe löslicher und können in neutralem oder schwach alkalischen Bade zur Verwendung gelangen. Leichter lösliche Farbstoffe von hervorragender Schönheit sind namentlich durch Combinationen der auch im Patent 43524⁴⁾ verwendeten

¹⁾ Diese Berichte XXI, 3, 766.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 247, 318.

³⁾ Diese Berichte XX, 3161.

⁴⁾ Diese Berichte XXI, 3, 492.

o-Diamidodiphensäure und der Benzidinmonosulfosäure (Patent 44779)¹⁾ mit der Benzoyl-1.8-amidonaphtolmonosulfosäure erhalten. — Die Darstellung der Benzoyl-1.8-amidonaphtolmonosulfosäure geschieht durch Einwirkung von Benzoylchlorid auf eine alkalische Lösung des Natronsalzes der 1.8-Amidonaphtolmonosulfosäure. Die durch Zusatz von Salzsäure abgeschiedene Benzoylverbindung ist in reinem Wasser leicht löslich und wird durch Kochsalz gefällt.

Badische Anilin- und Soda-Fabrik in Ludwigshafen a. Rh. Verfahren zur Darstellung von Trioxybenzophenon. (D. P. 54661 vom 6. Mai 1890, Kl. 22). Nach den seitherigen Beobachtungen condensirt sich Pyrogallol mit Benzotrichlorid zu einem beizenfärbenden violetten Farbstoff. Um einer Zersetzung des Benzotrichlorids hierbei vorzubeugen, wurde bisher nur mit nichtwasserhaltigen und nichtwasserabspaltenden Lösungsmitteln gearbeitet. Wird dagegen die Condensation in wasserhaltigen oder wasserabspaltenden Lösungsmitteln ausgeführt, so bildet sich das im Patent 49149²⁾ beschriebene Trioxybenzophenon. Das Verfahren wird wie folgt ausgeführt: 20 kg Pyrogallol werden in 40 kg Aethylalkohol (90 pCt.) gelöst und zum Sieden erhitzt. Alsdann werden langsam 40 kg Benzotrichlorid eingetragen; es tritt dabei unter Rothfärbung der Lösung eine kräftige Reaction ein, nach deren Beendigung man das Reactionsproduct in 3000 l kochendes Wasser giesst und die Lösung filtrirt. Beim Erkalten scheidet sich aus derselben das Trioxybenzophenon in Form gelber Krystalle aus. Bei der Condensation kann der Alkohol durch Wasser oder andere wasserhaltige oder wasserabspaltende Lösungsmittel ersetzt werden.

Badische Anilin- und Soda-Fabrik in Ludwigshafen a. Rh. Verfahren zur Darstellung von Rhodamin. (D. P. 54684 vom 3. April 1890, Kl. 22.) Erhitzt man nach Patent 54085³⁾ das Monoresorcinphtaleïn (Dioxybenzoylbenzoësäure) bei Gegenwart von Chlorzink mit alkylirten *m*-Amidophenolen, so entstehen (ausser Fluoresceïn und Rhodamin) Verbindungen von geringerem Farbwerth, welche als Rhodole bezeichnet und nach dem durch Patent 48367⁴⁾ geschützten Verfahren in die durch ihre werthvollen Eigenschaften ausgezeichneten Farbstoffe der Rhodamingruppe übergeführt werden. Hiernach lässt sich auch in den Rhodolen durch Erhitzen mit Chlorphosphor das noch vorhandene Hydroxyl gegen Chlor austauschen und das eingetretene Chloratom ist dann seinerseits eines Austausches

¹⁾ Diese Berichte XXI, 3, 873.

²⁾ Diese Berichte XXIII, 3, 43.

³⁾ Diese Berichte XXIV, 3, 245.

⁴⁾ Diese Berichte XXII, 3, 625.

gegen eine alkylirte Amidogruppe fähig, wodurch wirkliche Rhodamine entstehen. So liefert das beim Erhitzen von Monoresorcinphtalein mit Diäthyl-*m*-amidophenol entstehende Diäthylrhodol beim Behandeln seines Chlorids mit Diäthylamin das gewöhnliche Teträthylrhodamin, während durch Verwendung von anderen Basen unsymmetrisch substituirte, seither unzugängliche Rhodamine entstehen können.

Badische Anilin- und Soda-Fabrik in Ludwigshafen a. Rh. Neuerung in dem Verfahren zur Ueberführung von Alizarinblau in eine lösliche Verbindung. (D. P. 54390 vom 30. April 1890. Zweiter Zusatz zum Patente 17695¹⁾ vom 14. August 1881, Kl. 22.) Die Ueberführung von Alizarinblau in wasserlösliche Verbindungen wird nach Patent 17695 durch Behandlung desselben mit sauren, schwefligsauren Alkalien oder mit anderen Metallsulfiten oder Doppelsulfiten, Patent 23008²⁾, I. Zusatz zum Patent 17695 bewirkt; dasselbe gelingt nach diesem II. Zusatzpatente nun auch durch Behandlung mit neutralen oder sauren Sulfiten organischer Basen sowie von schwefliger Säure selbst. Behandelt man Alizarinblau z. B. mit Anilinsulfit, so entsteht zunächst Alizarinblauanilinsulfit, welches sich dann mit Alkalisalzen, z. B. Kochsalz, umsetzt unter Bildung von Alizarinblau S. Hierzu eignen sich besonders diejenigen organischen Basen, welche im Stande sind, in Wasser leicht lösliche Sulfiten zu bilden, insbesondere Anilin und seine Homologen, alkylirte Aniline, wie Dimethylanilin, ferner Pyridin und Chinolin. Lässt man andererseits auf Alizarinblau schweflige Säure selbst einwirken, so entsteht zunächst Alizarinblausulfit, welches dann durch Natriumacetat oder andere Alkalisalze, welche durch freie schweflige Säure in Sulfit übergeführt werden, auch durch den vorsichtigen Zusatz von Alkali, in Alizarinblau S übergeht.

Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning in Höchst a. M. Verfahren zur Darstellung von Tetramethyldiamidodiphenylmethansulfon. (D. P. 54621 vom 20. März 1890, Kl. 22.) Tetramethyldiamidodiphenylmethan wird allmählich in die fünffache Menge rauchender Schwefelsäure (20 pCt. SO₃) eingetragen. Nachdem alles gelöst ist, wird die Masse auf 150° erwärmt, so lange, bis der in einer Probe nach dem Verdünnen mit Wasser und Uebersättigen mit Ammoniak entstehende Niederschlag beim Kochen nicht mehr schmilzt. Nach beendeter Reaction wird die Masse in Wasser einlaufen gelassen und die Flüssigkeit alkalisch gemacht. Das Sulfon scheidet sich als farbloser, flockiger Niederschlag ab, der sich an der Luft unter Bildung eines Hydrols leicht grün färbt. Aus Alkohol

¹⁾ Diese Berichte XV, 1, 969.

²⁾ Diese Berichte XVI, 2, 1892.

umkrystallisirt, bildet es farblose Blätter und zeigt den Schmelzpunkt 216° ; dasselbe dient als Ausgangsmaterial zur Darstellung von Triphenylmethanfarbstoffen.

Badische Anilin- und Soda-Fabrik in Ludwigshafen a/R. Verfahren zur Darstellung künstlichen Indigos. (D. P. 54626 vom 6. Mai 1890, Kl. 22). Die neue Indigosynthese beruht auf der Beobachtung, dass Phenylglycocoll (Phenylamidoessigsäure $C_6H_5 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot COOH$) beim Schmelzen mit Kali oder Natron in eine Leukoverbindung übergeht, deren alkalische Lösung bei Berührung mit dem Sauerstoff der Luft alsbald Indigo abscheidet. Zu dem Ende erhitzt man ein Gemenge von 1 Theil Phenylglycocoll, welches nach bekannter Methode ¹⁾ aus Monochloressigsäure und Anilin gewonnen wird, mit 2 Theilen trockenem Aetzkali bei möglichst vollständigem Luftabschluss, z. B. in einer Retorte, zum Schmelzen und steigert die Temperatur auf ca. 260° , wobei unter Aufschäumen und Dampfentwicklung sich die Schmelze tief orangegelb färbt. Während der Schmelzoperation werden Proben genommen und in Wasser gebracht. Vermehrt sich die bei Luftzutritt momentan stattfindende Indigoausscheidung nicht weiter, so lässt man die Schmelze erkalten und löst sie in Wasser, während gleichzeitig ein Luftstrom eingeleitet wird. Der abgeschiedene Indigo wird abfiltrirt, zuerst mit Wasser, dann mit salzsäurehaltigem Wasser, und zuletzt mit Alkohol ausgewaschen und getrocknet. Statt des Phenylglycocolls können natürlicherweise auch dessen Salze und Aether verwendet werden, da sie beim Schmelzen mit Alkalien ebenso wie das Phenylglycocoll selbst in dessen Alkalisalz übergehen; ferner kann man, anstatt die Oxydation der in der Schmelze enthaltenen Leukoverbindung durch den Luftsauerstoff zu bewirken, auch Oxydationsmittel, wie Eisenchlorid u. s. w., anwenden.

L. Cassella & Co. in Frankfurt a. M. Verfahren zur Darstellung blauer basischer Farbstoffe aus Neublau. (D. P. 54658 vom 25. März 1890, Kl. 22). Das Verfahren besteht in der Einwirkung von secundären Basen der Fettreihe — Dimethylamin, Diäthylamin — auf gewisse Farbkörper der Oxazinreihe. Die letzteren verbinden sich mit grosser Leichtigkeit mit jenen Basen unter Bildung von Leukobasen, die bei der Oxydation Farbstoffe liefern, welche reiner und grüner (bezw. blauer) färben als die Ausgangskörper und ausserdem durch ihre Beständigkeit gegen Alkalien sich von letzteren wesentlich unterscheiden. Die für die Oxazinkörper charakteristische Lichtbeständigkeit besitzen die neuen Derivate in gleichem Maasse. Von diesen Oxazinkörpern werden zunächst diejenigen angewendet,

¹⁾ Diese Berichte X, 2047.

welche durch Einwirkung von Nitrosodimethylanilin oder Nitrosodiäthylanilin auf β -Naphtol entstehen, die im Handel den Namen »Neublau führen und als Dimethyl- bzw. Diäthylamidonaphtophenoxazinchloride bezeichnet werden können. Diese reagiren mit den secundären Basen der Fettreihe unter Zusammentritt gleicher Aequivalente und es entstehen schwach gefärbte Condensationsproducte, die schon durch den Sauerstoff der Luft, sehr leicht durch Eisenchlorid, Chromat etc. in grünblaue Farbstoffe von grosser Intensität übergeführt werden.

Beispiel: 32 kg Neublau (R) werden mit einer concentrirten wässrigen Lösung von 14 kg Dimethylamin sorgfältig zerrieben, bis kein unverändertes Blau nachweisbar ist. Nimmt man die Reaction unter Luftabschluss vor, so löst sich eine Probe in verdünnter Salzsäure mit schwach grüner Farbe, und es wird aus dieser Lösung durch Kochsalz die Leukoverbindung des neuen Farbstoffes in Form hellgrüner Nadeln gefällt. Die Masse wird dann unter gutem Rühren in einem Luftstrom langsam eingetrocknet, bis eine Probe sich nahezu vollständig in Wasser mit rein blauer Farbe löst. Man nimmt mit kochendem Wasser unter Zusatz von wenig Essigsäure oder Salzsäure auf, filtrirt und fällt aus der erkalteten Lösung den Farbstoff mit Kochsalz aus. Er krystallisirt in grünglänzenden, zarten Nadeln. Er färbt auf tannirte Baumwolle ein seifen- und lichtehtes Grünblau von grosser Reinheit. Ein in seinen Eigenschaften analoges Product von etwas rötherer Nüance wird bei Anwendung von Diäthylamin erhalten. Wird statt der Dimethylverbindung das Diäthylamidonaphtophenoxazinchlorid verwendet, so entstehen die entsprechenden Aethylverbindungen, welche in den Eigenschaften den Methylderivaten gleichen, jedoch grüner als diese färben.

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning in Höchst a. M. Verfahren zur Darstellung eines wasserlöslichen Indulins. (D. P. 54617 vom 9. November 1889, Kl. 22). Durch Zusammenschmelzen des Indulins $C_{24}H_{18}N_4 \cdot HCl$ mit aromatischen *m*- und *p*-Diaminen werden nach Patent 50819¹⁾ wasserlösliche, indulinartige Farbstoffe erhalten; aber auch derjenige spritlösliche Farbstoff des rohen Indulins, welcher mit organischen Säuren keine beständigen, löslichen Salze giebt, liefert nach dem vorliegenden Patent beim Schmelzen mit aromatischen Diaminen, besonders mit *p*-Phenyldiamin, sehr werthvolle, wasserlösliche, indulinartige Farbstoffe.

Beispiel: 100 kg spritlösliches Indulin (als Rückstand erhalten beim Auskochen des rohen Indulinbasengemenges mit verdünnter Essigsäure nach Patent 50534²⁾), 150 kg *p*-Phenyldiamin und 30 kg salz-

¹⁾ Diese Berichte XXIII, 3, 310.

²⁾ Diese Berichte XXIII, 3, 221.

saures *p*-Phenylendiamin werden in einem emaillirten Kessel mit Rührer so lange auf 180° erhitzt, als eine Probe, in verdünnter Salzsäure gelöst, noch blauer in der Nüance wird; die Schmelze dauert etwa drei Stunden. Dem Reactionsproduct wird durch Auskochen mit Wasser das unverbrauchte *p*-Phenylendiamin entzogen. Der Rückstand wird hierauf in 2000 L Wasser und 70 kg Salzsäure (30 pCt.) heiss gelöst, die Lösung filtrirt und der Farbstoff ausgesalzen. Der Farbstoff färbt gebeizte und ungebeizte Baumwolle blau. Das obengenannte spritlösliche Indulin giebt bei der Elementaranalyse Zahlen, welche auf die einfachste Formel $C_{18}H_{15}N_3$ stimmen. Es ist somit isomer (oder polymer) mit dem Azodiphenylblau von Hofmann und Geyger¹⁾ jedoch nicht identisch mit demselben, wie aus den in folgender Tabelle zusammengestellten Eigenschaften ersichtlich ist:

	Spritlösliches Indulin, $C_{18}H_{15}N_3$, der Farbwerke	Azodiphenylblau, $C_{18}H_{15}N_3$, von Hofmann und Geyger
Farbe des salzsauren Salzes in alkoholischer Lösung	rothviolett	blauviolett
Farbe der Farbbasis in alkoholischer Lösung	roth	braunviolett

Beide Induline zeigen ein ganz verschiedenes Verhalten gegenüber concentrirter Schwefelsäure (Monohydrat); während nämlich Azodiphenylblau von Monohydrat bei 15° C. leicht sulfurirt wird, bleibt das spritlösliche Indulin unter denselben Bedingungen unangegriffen und bildet im Gegensatz zu dem Indulin, $C_{36}H_{27}N_5$, ein in Alkohol mit rothvioletter Farbe leicht lösliches salzsaures Salz, während die alkoholische Lösung der Base fuchsinroth ist.

Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning in Höchst a/M. Verfahren zur Isolirung eines Farbstoffes der Indulinreihe. (D. P. 54657 vom 22. Februar 1890. Zusatz zum Patent 50334²⁾ vom 10. Mai 1889, Kl. 22). Die Trennung der Base $C_{24}H_{18}N_4$ von dem in Wasser unlöslichen Product der Indulinschmelze lässt sich ausser in der beschriebenen Weise auch dadurch erreichen, dass man die Ueberführung der salzsauren Induline in Basen und das Auskochen der letzteren mit verdünnten organischen Säuren in eine Operation vereinigt, indem man z. B. die salzsauren Induline mit berechneter

¹⁾ Diese Berichte V, 472.

²⁾ Diese Berichte XXIII, 3, 221.

Menge essigsäuren Natrons in wässriger Lösung kochend unter Druck behandelt, hierauf filtrirt und aus dem Filtrat die Base $C_{24}H_{18}N_4$ mit Alkali abscheidet. (Vergl. auch D. P. 54617; siehe vorstehend.)

K. Oehler in Offenbach a/M. Verfahren zur Darstellung eines wasserlöslichen beizenfärbenden Baumwollfarbstoffes aus Indulin. (D. P. 54679 vom 8. September 1889. Zusatz zum Patent 53357¹⁾ vom 30. Juli 1889, Kl. 22). In gleicher Weise wie *p*-Phenylendiamin wirkt auch *p*-Toluyldiamin auf das in der Patentschrift 53357 erwähnte Spritindulin. Das Verfahren ist das nämliche wie das im Hauptpatent beschriebene. Der entstehende Farbstoff färbt mit etwas rötherem Ton als der mittelst *p*-Phenylendiamin erhaltene und löst sich in völlig von Salz befreitem Zustande in heissem und kaltem Wasser sehr leicht.

¹⁾ Diese Berichte XXIII, 3, 783.