

**Apparat zur Analyse von Rauchgasen**, von O. Binder (*Chem.-Zeitg.* 1891, XV, 617). Der Apparat ist eine Combination der Bunte'schen Gas-Bürette mit dem Orsat'schen Absorptionsgefäss. Zeichnung und nähere Beschreibung siehe das Original. Will.

**Der Laktokrit im Vergleiche mit einigen anderen Methoden zur Bestimmung des Milchfettes**, von L. F. Nilson (*Chem.-Zeitg.* 1891, XV, 649). De Laval's Laktokrit (D. R.-P. 35810) giebt nach dem Verfasser unter Anwendung einer mit Salzsäure versetzten Milchsäure als Lösungsmittel für die Eiweissstoffe der Milch ebenso genaue und zuverlässige Werthe für das Milchfett wie die Adam'sche oder die gewöhnliche gewichtsanalytische Methode. Geschlämmter und bei hoher Hitze gebrannter Kaolin eignet sich besonders, um die Vertheilung der Milchtrockensubstanz auf eine möglichst grosse Fläche zu bewirken. Mittelst Aethers extrahirt, giebt diese Trockenmasse genau dieselben Werthe für das Milchfett wie das Adam'sche Verfahren. Die aräometrische Methode giebt für Milch von geringerem Fettgehalte, als 2.5 pCt., zu hohe Werte. Will.

---

## Bericht über Patente

von

Ulrich Sachse.

Berlin, den 2. Mai 1891.

**Organische Verbindungen, verschiedene.** Badische Anilin- und Soda-Fabrik in Ludwigshafen a./Rh. Verfahren zur Ueberführung der Naphtholdisulfosäure  $\epsilon$  des Patents 45776 in die Naphtosultonsulfosäure  $\epsilon$  des Patents 52724. (D. P. 55094 vom 10. April 1889, Kl. 22.) Wird die  $\alpha$ -Naphthylamindisulfosäure  $\epsilon$  des Patents 45776<sup>1)</sup> in die Diazoverbindung übergeführt, so kann man aus letzterer je nach der weiteren Verarbeitungsweise entweder die Naphtholdisulfosäure  $\epsilon$  obigen Patents oder aber die Naphtosultonsulfosäure  $\epsilon$  des Patents 52724<sup>2)</sup> darstellen, welche letztere in der Patentschrift 53934<sup>3)</sup> auch kurz als  $\zeta$ -Säure bezeichnet worden

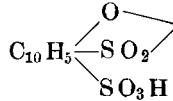
---

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

<sup>2)</sup> Diese Berichte XXIII, 3, 715.

<sup>3)</sup> Diese Berichte XXIV, 3, 243.

ist. — Die Ueberführbarkeit der Naphtylamindisulfosäure  $\varepsilon$  in zwei verschiedene »Naphtodisulfosäuren« erklärt sich daraus, dass jede der letzteren leicht in die andere umgewandelt werden kann. Während die  $\varepsilon$ -Säure eine wirkliche Naphtoldisulfosäure ist, wurde erkannt, dass die  $\zeta$ -Säure ein lactonartiger, innerer Aether dieser Säure, also eine Sulfosäure des Naphtosultons<sup>1)</sup> von der Formel:



ist. Der Unterschied zwischen dieser  $\zeta$ -Säure und der  $\varepsilon$ -Säure ist ein sehr bedeutender, wie aus folgender Zusammenstellung ersichtlich ist:

	$\zeta$ -Säure des Patents 52724 (Natronsalz)	$\varepsilon$ -Säure des Patents 45776 (Natronsalz)
Zusammensetzung . . .	$\text{C}_{10}\text{H}_5\text{S}_2\text{O}_6\text{Na} + 3\text{H}_2\text{O}$	$\text{C}_{10}\text{H}_5(\text{OH})(\text{SO}_3\text{Na})_2 + 6\text{H}_2\text{O}$
In kaltem Wasser . . .	schwer löslich	leicht löslich
Eisenchlorid . . . . .	weisse Krystallisation	tiefblaue Färbung
Warme Salpetersäure . .	greift nur langsam an	wirkt lebhaft oxydirend
Concentrirte kalte Ammoniaklösung . . . . .	giebt die Sulfamid-sulfosäure d. Patents 53943	verändert nicht.

Insbesondere das letztere Verhalten der  $\zeta$ -Säure unterscheidet sie charakteristisch von der  $\varepsilon$ -Säure, wie die Patentschrift 53 934 zeigt, und eröffnet neue technische Verwendungsarten für die erstere Säure. — Die Ueberführung der  $\zeta$ -Säure in die  $\varepsilon$ -Säure gelingt durch die verschiedensten wasserzuführenden Agentien, so durch mehrstündiges Kochen mit Wasser, durch kaustische Alkalien und alkalische Erden schon in der Kälte, desgleichen theils bei gewöhnlicher Temperatur, theils beim Erwärmen, durch kohlen-saure oder doppelkohlen-saure Alkalien, Ammoniumcarbonat, kohlen-sauren Kalk und andere Metall-oxyde oder Carbonate. Das gleiche Resultat wird erreicht durch mehrstündiges Kochen der  $\zeta$ -Säure mit verdünnten Mineralsäuren oder bei der Einwirkung mancher alkalisch reagirender Salze, z. B. von Natriumacetat, -borat oder -phosphat. — Die entgegengesetzte Reaction, welche allein den Gegenstand dieses Patentes bildet, Umwandlung der  $\varepsilon$ -Säure in die  $\zeta$ -Säure, vollzieht sich bei der Einwirkung mancher wasserentziehender Mittel auf die  $\varepsilon$ -Säure.

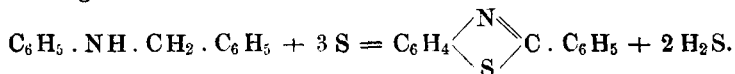
So genügt z. B. ein kurzes Erwärmen des Natronsalzes der  $\varepsilon$ -Säure mit concentrirter Schwefelsäure oder kurze Einwirkung von

<sup>1)</sup> Schultz, diese Berichte XX, 3162; Erdmann, Ann. 247, 344.

rauchender Schwefelsäure auf dasselbe bei gewöhnlicher Temperatur, um diese Ueberführung zu bewirken, und eine gleiche Umwandlung tritt ein beim Erhitzen des genannten Salzes mit Phosphorsäureanhydrid, Phosphoroxchlorid u. s. w.

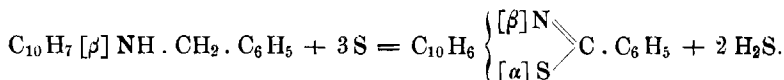
A. Leonhardt & Co. in Mühlheim (Hessen). Verfahren zur Darstellung eines Mononitrosodioxynaphtalins. (D. P. 55204 vom 27. October 1889, Kl. 22.) Zu einer Lösung von 1 kg Dioxynaphtalin vom Schmelzpunkt  $186^{\circ}$  (erhalten aus  $\alpha$ -Naphtalindisulfosäure oder  $\beta$ -Naphtolsulfosäure F durch Schmelzen mit Alkalien) in 200 l kaltem Wasser und 3 kg concentrirter Schwefelsäure setzt man allmählig eine Lösung von ca. 0.4 kg Natriumnitrit in 10 l Wasser so lange, als eine filtrirte Probe auf weiteren Nitritzusatz noch eine rothe Fällung liefert. Der entstandene rothe Niederschlag wird abfiltrirt, gut gewaschen und zweckmässig in Teigform verwendet. Die Nitroverbindung lässt sich ferner erhalten, wenn eine alkoholische Lösung des Dioxynaphtalins mit einem Alkylnitrit, z. B. einer Lösung von Aethylnitrit in Spiritus, versetzt wird. Die Flüssigkeit färbt sich dabei rasch rothbraun und scheidet nach kurzem Stehen in der Kälte das Nitrosoderivat aus. Das erhaltene Nitrosodioxynaphtalin liefert mit Metallbeizen auf Wolle schön gefärbte und widerstandsfähige Lacke. Zu der gebeizten Baumwollfaser hat dasselbe auffallenderweise keine Affinität. Am wichtigsten verspricht die Anwendung auf Eisenbeizen zu werden, da man auf diese Weise sehr reine hellgrüne, vollkommen echte Nüancen erzielt.

Actiengesellschaft für Anilinfabrikation in Berlin. Verfahren zur Darstellung von Benzenylamidothiophenol und seinen Homologen. (D. P. 55222 vom 27. August 1890, Kl. 22.) Erhitzt man benzyllirte, primäre aromatische Basen mit Schwefel, so entstehen unter Schwefelwasserstoffentwicklung Substanzen, die der Benzenylamidothiophenolgruppe angehören. Zur Darstellung des Benzenylamidothiophenols verfährt man so, dass man (1 Mol.) Benzylanilin mit (3 At.) Schwefel auf  $180^{\circ}$  und allmählig auf  $220^{\circ}$  erhitzt, so lange, als noch Schwefelwasserstoff entweicht. Man reinigt das entstandene Benzenylamidothiophenol am bequemsten durch Rectification der Reactionsmasse unter gewöhnlichem oder besser unter stark vermindertem Druck. Oder man kocht die Reactionsmasse mit Salzsäure aus und zerlegt das salzsaure Salz des Benzenylamidothiophenols mit Wasser und reinigt die Base durch Krystallisation. Die Einwirkung des Schwefels auf Benzylanilin erfolgt nach der Gleichung:



Das so erhaltene Benzenylamidothiophenol schmilzt bei 114°. In analoger Weise reagirt Schwefel auf Benzyl-*p*-toluidin und Benzyl-*m*-xylydin; es entstehen aus ersterem das bei 120—123° schmelzende Benzenylamidothio-*p*-methylphenol, aus dem Xylidinderivat das bei 84° schmelzende Benzenylamidothiodimethylphenol. Benzenylamidothiophenol und seine Homologen sollen als Ausgangsmaterial zur Herstellung von Farbstoffen Verwendung finden.

Actiengesellschaft für Anilinfabrikation in Berlin. Verfahren zur Darstellung von Benzenyl- $\beta$ -amidothionaphtol. (D. P. 55878 vom 14. December 1889, Zusatz zum Patente 55222 vom 27. August 1889, Kl. 22; siehe vorstehend.) Ersetzt man die in der Patentschrift 55222 genannten benzylirten primären Basen der Anilinreihe durch Benzyl- $\beta$ -naphtylamin, so erhält man glatt das Benzenyl- $\beta$ -amidothionaphtol nach folgender Gleichung:



Das Benzenylamidothionaphtol gewinnt man aus der nach obiger Reaction erhaltenen Schmelze am bequemsten durch Lösen der letzteren in Benzol und Versetzen mit Petroleumäther bis zum beginnenden Krystallisiren. Durch einmaliges Umkrystallisiren aus Alkohol lässt sich das Benzenylamidothionaphtol rein erhalten. Das Benzenylamidothionaphtol schmilzt bei 107—108°; es liefert beim Behandeln mit concentrirter Salpetersäure oder Salpeterschwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur der Hauptmenge nach eine bei 202—203° schmelzende Mononitroverbindung.

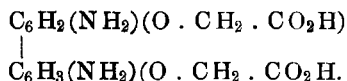
Badische Anilin- und Soda-Fabrik in Ludwigshafen a. R. Verfahren zur Darstellung von 1.8-Amidonaphtol. (D. P. 55404 vom 8. November 1889, Kl. 22.) Durch Verschmelzen der 1.8-Naphtylaminsulfosäure<sup>1)</sup> mit Alkalien entsteht ein Amidonaphtol, welches von den bisher bekannten Amidonaphtolen verschieden ist. Besonders hervorzuheben ist die Eigenschaft dieses Amidonaphtols, in saurer Lösung mit Nitrit eine Diazoverbindung zu bilden, welche es befähigt, sich mit Aminen und Phenolen zu Azofarbstoffen zu vereinigen. Die nachstehende Tabelle zeigt eine Vergleichung dieses neuen Amidonaphtols mit den bisher bekannten vier Amidonaphtolen:

<sup>1)</sup> Erdmann, Ann. Chem. Pharm. 247, 318 und Schultz, diese Berichte XX, 3161.

Base	Bildungsweise	Verhalten gegen				Literatur
		Bromwasser	salpetrige Säure	Oxydationsmittel	Ammoniak und Luft	
$\alpha$ -Amido- $\alpha$ -naphthol (1.4)	durch Reduction von: 1) $\alpha$ -Nironaphtol, 2) Azofarbstoffen des $\alpha$ -Naphthols	weissgelbe Nadeln	$\alpha$ -Naphtho- chinon	$\alpha$ -Naphthochinon	schmutzig grüne, in gelb über- gehende Färbung	Liebermann, Ann. Chem. Pharm. 183, 247 und diese Berichte XIV, 1796
$\beta$ -Amido- $\alpha$ -naphthol (1.2)	durch Reduction von: 1) $\beta$ -Nitro- $\alpha$ -naphthol, 2) $\beta$ -Nitroso- $\alpha$ -naph- thol	gelbgrüner Nieder- schlag	harzige Masse	ziegelrother Niederschlag, kein Naphthochinon	grüne Färbung, an der Oberfläche scheiden sich vio- lette, matglänzende Häutchen des Imido- oxynaphtalins aus	Liebermann, Ann. Chem. Pharm. 183, 248 und diese Berichte XIV, 1311. Liebermann und Jacobsen, Ann. Chem. Pharm. 211, 72
$\alpha$ -Amido- $\beta$ -naphthol (1.2)	durch Reduction von: 1) Nitro- $\beta$ -naphthol, 2) Nitroso- $\beta$ -naphthol, 3) Azofarbstoffen des $\beta$ -Naphthols	—	—	$\beta$ -Naphthochinon	—	Stenhouse und Groves, Ann. Chem. Pharm. 189, 153. P. Jacobsen, diese Berichte XIV, 806. Lie- bermann, diese Berichte XIV, 1311. Liebermann und Jacobsen, Ann. Chem. Pharm. 211, 36
1.5-Amido- naphthol	durch Verschmelzen der Laurent'schen $\alpha$ -Naphthylaminsulfon- säure mit Aetzalkalien	—	intensiv orange- gelbe Lösung	braunschwarzer Niederschlag	schwach violett ge- färbte Lösung, die sich an der Luft nicht merklich verändert	Actiengesellschaft für Anilinfabrikation, Berlin (Pat. 49448 <sup>1)</sup> ), diese Be- richte XXIII, 3, 41
1.5-Amido- naphthol Schmp. 95—97° C.	durch Verschmelzen von 1.8-Naphthyl- aminsulfonsäure mit Aetzalkalien	gelbgrüne Lösung, dann braune Flocken	Diazo- verbin- dung	mit Eisenchlorid dunkelgrüner, mit Chromsäure braun- er Niederschlag	hellgrüne Lösung, scheidet fast unmit- telbar grünlliche Häute und Flocke	—

<sup>1)</sup> Diese Berichte XXIII, 3, 41.

Badische Anilin- und Soda-Fabrik in Ludwigshafen a./Rh. Verfahren zur Darstellung von Salzen der *p*-Diamidodiphenoxylessigsäure. (D. P. 55506 vom 12. Juli 1890, Kl. 22.) Die von Fritsche<sup>1)</sup> und von Thate<sup>2)</sup> näher beschriebene *o*-Nitrophenoxylessigsäure  $C_6H_4(NO_2) \cdot O \cdot CH_2 \cdot COOH$  hat seither nicht in ein Diphenylderivat umgewandelt werden können. Mit Zinnchlorür und Salzsäure reducirt, liefert sie nach Thate (l. c. S. 182) das Anhydrid einer gechlorten Amidophenoxylelessigsäure. Andererseits ist sie durch Behandlung mit Natriumamalgam zwar in die zugehörige Azoxy-, Azo- und Hydrazoverbindung übergeführt worden, indess wird nach Thate letztere, als leicht zersetzlich beschriebene Verbindung durch freie Mineralsäure wieder in Azoxyphenoxylelessigsäure zurückverwandelt. — Im Gegensatz zu diesen Angaben wird nach diesem Verfahren die Hydrazo-*o*-phenylessigsäure, wie auch die entsprechende Azo- und Azoxyverbindung in Diphenylderivate übergeführt. — Durch Einwirkung von Mineralsäuren in der Wärme auf Hydrazo-*o*-phenoxylelessigsäure oder durch Behandlung der Azo- bezw. Azoxy-*o*-phenoxylelessigsäure mit sauren Reductionsmitteln entsteht eine indifferente, weisse, in Wasser und verdünnten Säuren fast unlösliche Verbindung, deren Zusammensetzung der Formel  $C_{16}H_{12}N_2O_4$  entspricht und welche als das Anhydrid der *p*-Diamidodiphenoxylelessigsäure anzusehen ist. Dieselbe löst sich in Alkali anfänglich unverändert auf; wird indessen die Einwirkung des letzteren genügend lange fortgesetzt, bezw. durch Erwärmen unterstützt, so tritt Hydratisirung ein unter Bildung des Alkalisalzes der *p*-Diamidodiphenoxylelessigsäure von der wahrscheinlichen Constitutionsformel



Durch Ueberführung dieser in ihrer Constitution an die *o*-Diamidodiphensäure erinnernden Säure in ihre Disazoverbindung und Einwirkung der letzteren auf Amine u. s. w. entstehen Farbstoffe, welche sich gegenüber den bekannten durch neue werthvolle Eigenschaften auszeichnen.

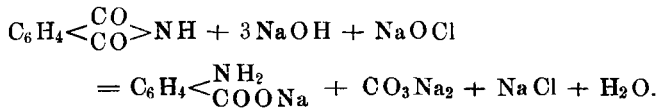
Badische Anilin- und Soda-Fabrik in Ludwigshafen a. Rh. Verfahren zur Darstellung von Anthranilsäure. (D. P. 55988, vom 17. Mai 1890 Kl. 22.) Die Untersuchungen von A. W. Hofmann<sup>3)</sup>, betreffend die Einwirkung von Brom und Alkalien auf Amide ergaben, dass hierbei die Säureamide unter Austritt von

<sup>1)</sup> Journ. für prakt. Chem. N. F. 20, 283.

<sup>2)</sup> Journ. für prakt. Chem. N. F. 29, 145 u. ff.

<sup>3)</sup> Diese Berichte XIV, 2725 und XV, 407, 752 u. 762.

Kohlensäure in Amine übergehen. S. Hoogewerff und W. A. van Dorp<sup>1)</sup> fanden später, dass auch durch unterbromigsaures Kali aus diesen Säureamiden die Amine gebildet werden. Sie constatirten ferner eine ganz ähnliche Umsetzung der Säureamide. So führten sie Succinimid durch Einwirkung von unterbromigsaurem Kali in  $\beta$ -Amidopropionsäure<sup>2)</sup> über. Ein analoger Vorgang liegt dem folgenden, vom Phtalimid ausgehenden Verfahren zur Darstellung von Anthranilsäure zu Grunde. Dieselbe wird erhalten, wenn man 1 Molekül Phtalimid bei Gegenwart von fixen Alkalien oder von Erdalkalien und Wasser mit 1 Molekül eines unterchlorigsauren oder unterbromigsauren Salzes (es wurden die Kalium-, Natrium-, Calcium-, Barium-, Strontium- und Magnesiumsalze benutzt) zusammenbringt und die Mischung erwärmt. Anthranilsäure wird auch gebildet, wenn man in der alkalischen Phtalimidlösung selbst durch Einleiten von Chlor oder Zusatz von Brom ein Hypochlorit oder Hypobromit sich bilden lässt und dann erwärmt. Man kann auch nach dem ursprünglich von Hofmann für Amide der Monocarbonsäuren angegebenen Verfahren Phtalimid (1 Molekül) mit Brom (1 Molekül) übergiessen, dann überschüssiges Alkali langsam zufügen und schliesslich erwärmen. Alle diese Modificationen lassen sich im Grunde genommen auf eine Reaction zurückführen, welche bei Anwendung von Natronhydrat und unterchlorigsaurem Natron durch folgende Gleichung ausgedrückt wird:



Auch die Phtalaminsäure, die sehr leicht (Aschan, *diese Berichte* XIX, 1401) aus dem Phtalimid entsteht, lässt sich in derselben Weise wie das Imid in Anthranilsäure umwandeln. Zweckmässig wird 1 Gewichtstheil fein vertheiltes Phtalimid gleichzeitig mit 2 Gewichtstheilen festem Natronhydrat in 7 Gewichtstheilen Wasser unter Kühlung aufgelöst, dann giebt man unter beständigem Rühren 10 Gewichtstheile einer auf 5.06 pCt. NaOCl-Gehalt eingestellten Natriumhypochloritlösung bei und erwärmt die Mischung einige Minuten auf etwa 80°C. bei welcher Temperatur sich die Umsetzung rasch vollzieht. Nach dem Abkühlen der Flüssigkeit neutralisirt man mit Salzsäure oder Schwefelsäure und giebt einen genügenden Ueberschuss von Essigsäure hinzu, wodurch sich ein grosser Theil der entstandenen Anthranilsäure krystallinisch abscheidet. Man filtrirt und wäscht die Anthranil-

<sup>1)</sup> Rec. d. tr. chim. d. Pays-Bas. V, 252; VI, 373 und VIII, 173.

<sup>2)</sup> Verslagen en Mededeelingen der köninkl. Akademie v. Wetensch. Afd. Naturk. III Reeks, Deel VII, p. 216.

säure mit kaltem Wasser aus. Die vereinigten Laugen versetzt man zweckmässig mit Kupferacetat, wodurch sich aus denselben schwerlösliches anthranilsaures Kupfer abscheidet, das nach bekannten Methoden in Anthranilsäure übergeführt wird.

H. Koch in Marburg a. d. Lahn. Verfahren zur Darstellung einer Naphtosultondisulfosäure. (D. P. 56058 vom 1. Februar 1890, Kl. 22.) Aus der Naphtalintrisulfosäure, welche in der Patentschrift 38281 <sup>1)</sup> beschrieben ist, erhält man durch Nitrierung eine Nitronaphtalintrisulfosäure, welche bei der Reduction eine neue Naphtylamintrisulfosäure liefert. Letztere kann durch Behandlung mit salpetriger Säure und nachfolgendes Kochen mit angesäuertem Wasser in eine Naphtosultondisulfosäure bezw. in eine neue Naphtoltrisulfosäure übergeführt werden. Die neue Naphtylamintrisulfosäure unterscheidet sich von den beiden bis jetzt dargestellten Isomeren scharf dadurch, dass sie in alkalischer Lösung keine Fluorescenz zeigt und eine farblose Diazoverbindung liefert, während die Diazoverbindungen der beiden damit isomeren Säuren eine gelbe Farbe besitzen. Die neue Naphtoltrisulfosäure erhält man am besten in Form ihres Natriumsalzes in der Weise, dass man die Lösung des Natriumsalzes der neuen Naphtylamintrisulfosäure mit Schwefelsäure stark übersättigt, dann die erforderliche Menge Nitrit zufügt, bis zum Aufhören der Stickstoffentwicklung kocht, darauf mit Kalk bis zur alkalischen Reaction übersättigt, abfiltrirt, mit Soda versetzt, wieder filtrirt und das Filtrat eindampft, worauf sich beim Erkalten der concentrirten Lösung das Salz in sehr kleinen Nadelchen ausscheidet. Wenn man jedoch nach Zersetzung der Diazoverbindung nicht mit einer Base (Kalk) übersättigt, sondern die noch saure, nicht zu verdünnte Flüssigkeit sich selbst überlässt, so krystallisirt nach einiger Zeit das Dinatriumsalz der Naphtosultondisulfosäure,

$C_{10}H_4 \begin{matrix} \diagup O \\ \diagdown SO \\ \diagdown (SO_3 Na)_2 \end{matrix} \bar{I}$ , aus. Dasselbe bildet kleine, zu Warzen vereinigte

Nadelchen und zeigt in wässriger Lösung keine Fluorescenz. Bei Behandlung mit concentrirtem Ammoniak verwandelt es sich in das

Sulfamid,  $C_{10}H_4 \begin{matrix} \diagup OH \\ \diagdown SO_2(NH_2) \\ \diagdown (SO_3 Na)_2 \end{matrix}$ , bezw. dessen Ammoniaksalz, eine Re-

action, welche bis jetzt nur in einem Falle bekannt ist <sup>2)</sup>. Die erhaltene Naphtosultondisulfosäure ist ein vollständig neuer Körper. Bekannt war bei der Einreichung dieses Patent es lediglich das

<sup>1)</sup> Diese Berichte XX, 3, 125.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XXII, 3334.



Naphtosulton<sup>1)</sup>, und erst später ist seine Monosulfosäure bekannt geworden<sup>2)</sup>. Eine Disulfosäure war bis jetzt nicht nachgewiesen und liess sich die Entstehung einer solchen auf dem hier eingeschlagenen Wege nicht voraussehen. Diese neue Naphtosultondisulfosäure liefert, mit heissen, verdünnten Alkalien oder Säuren behandelt, eine neue Naphtoltrisulfosäure. Beide Körper sind von technischer Bedeutung. Mit Diazoverbindungen combinirt, liefern sie werthvolle Azofarbstoffe, welche sich von den bisher im Gebrauche befindlichen Azofarbstoffen gleicher Nüance durch grössere Lichtechtheit, Klarheit, Reinheit und Lebhaftigkeit, besonders in der Uebersicht, vortheilhaft auszeichnen. Diese Farben erinnern in der Brillanz an die Eosine und haben vor diesen den Vorzug der grossen Lichtechtheit voraus. Auch ist besonders hervorzuheben, dass die neuen Körper, mit derselben Diazoverbindung, z. B. Diazobenzol u. s. w., combinirt, ungleich viel blauere und sattere Farbstoffe, als die seither in der Technik allein angewendete  $\beta$ -Naphtoltrisulfosäure des Patentes 22038<sup>3)</sup> und selbst als die bis jetzt als werthvollste Sulfosäure geltende  $\beta$ -Naphtoldisulfosäure **R** liefern.

---

Berlin, den 9. Mai 1891.

**Organische Verbindungen, verschiedene.** E. Börnstein in Berlin und S. Kleemann in Liverpool (England). Verfahren zur Trennung der im Handels-Xylidin enthaltenen Isomeren. (D. P. 56322 vom 31. Juli 1890, Kl. 22.) Eine Angabe über das Verhalten der Xylidine gegen schweflige Säure bezw. Schwefeldioxyd ist in der Litteratur bisher nicht vorhanden. In dieser Richtung angestellte Versuche ergaben, dass sowohl das im Handelsxylidin enthaltene *m*-Xylidin, als auch das isomere, in dem gleichen Gemisch sich findende *o*-Xylidin bei Einwirkung von Schwefeldioxydgas eine krystallisirte Verbindung mit demselben eingeht, während das *p*-Xylidin einen solchen krystallinischen Körper nicht entstehen lässt. Das geschilderte Verhalten wird zur Trennung des *p*-Xylidins von seinen Isomeren benutzt wie folgt:

In käufliches Xylidin des Handels wird schweflige Säure bis zur Sättigung eingeleitet; die Masse hellt sich auf und erwärmt sich

---

<sup>1)</sup> Diese Berichte XX, 3162.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XXII, 3331.

<sup>3)</sup> Diese Berichte XVI, 1, 981.

schwach; nach längerem Stehen und beim Erkalten erstarrt das Ganze zu einem Brei feiner, gelblicher Nadeln. Man presst oder centrifugirt denselben, lässt, wenn nöthig, die ablaufenden flüssigen Antheile nach einer zweiten Sättigung mit schwefeliger Säure nochmals stehen und vereinigt die erhaltene zweite Ausscheidung mit der ersten. Durch kurzes Erhitzen des abgetrennten Oeles für sich oder mit Wasser wird die überschüssige schwefelige Säure entfernt und zurück bleibt reines *p*-Xylidin. Aus dem krystallisirten Antheil werden die freien Basen (hauptsächlich *as-m*-Xylidin und zum geringeren Theile *o*-Xylidin) durch Erwärmen mit Wasser isolirt. Ihre Trennung geschieht in der Weise, dass man die Basen mit der molecularen oder etwas mehr als molecularen Menge einer stärkeren Mineralsäure, z. B. Salzsäure, versetzt. Nach längerem Stehen krystallisirt das Salz des *m*-Xylidins aus, während das *o*-Isomere gelöst bleibt und durch Abpressen entfernt werden kann.

**Farbstoffe.** Remy, Erhart & Co. in Neuwied-Weissen-thurm. Verfahren zur Darstellung von Disazofarbstoffen aus Diamidobenzeylamidophenylmercaptan. (D. P. 54921 vom 13. August 1889, Kl. 22.) 2.5 kg des aus der Patentschrift 50486<sup>1)</sup> bekannt gewordenen Gemenges der Diamidverbindungen des Benzenylamidophenylmercaptans, mit 5 kg Salzsäure in 200 l Wasser gelöst, werden durch 1.4 kg Nitrit in 3.5 kg Wasser in die Disazoverbindung übergeführt. Die Lösung der Disazoverbindung lässt man unter fortwährendem Rühren langsam einlaufen in eine schwach ammoniakalisch gehaltene Lösung von 6.5 kg  $\alpha$ -Naphtionat in 300 l Wasser. Die Farbstoffbildung beginnt sofort und ist nach 5 Stunden beendet; man erwärmt bis fast zum Sieden, fällt mit Kochsalz und filtrirt.

Die Paarung vollzieht sich auch in schwachessigsaurer Lösung, die man erhält, wenn man ca. 4 kg Natriumacetat zur Lösung der Disazoverbindung oder zu der neutralen Paarlingslösung hinzufügt. Unter diesen Bedingungen verläuft die Reaction langsamer, und zwar wird zunächst nur die eine Diazogruppe umgesetzt, so dass man zu Farbstoffen mit gemischten Paarlingen kommen kann, indem man z. B. eine wie oben dargestellte Disazolösung, mit 4 kg Acetat versetzt, 5 Stunden lang mit 3.25 kg  $\alpha$ -Naphtionat in 150 l Wasser verrührt und darauf eine Lösung von 1.5 kg  $\alpha$ -Naphtol einträgt, wobei eine braunrothe Lösung entsteht. Nach 5 Stunden wird verfahren wie oben. Die charakteristischen Eigenschaften der durch Combination des Basengemenges mit den einzelnen Paarlingen dargestellten Farbstoffe sind folgende:

---

<sup>1)</sup> Diese Berichte XXIII, 3, 217.

	Componenten	Aussehen	Löslich in Wasser	Wässrige Lösung giebt in		Löslich in Schwefelsäure	Färbt Baum- wolle im alka- lischen Bade
				Salzsäure	Natronlauge		
1.	2 Mol. Sulfanilsäure . . .	gelbroth	sehr schwer, braungelb	braugelber Niederschlag	braunrothe Färbung	dunkelroth	gelb
2.	2 » Salicylsäure . . .	gelbbraun	schwer braungelb	braungelber Niederschlag	braunrothe Färbung	orange-gelb	gelborange
3.	1 » Salicylsäure . . .	gelb	gelb	braungelber Niederschlag	braunrothe Färbung	braunroth	gelb
4.	1 » Sulfanilsäure . . .	braunroth	dunkelroth	blauschwarzer Niederschlag	braune Färbung	violett	dunkelroth
5.	2 » Naphthylaminsul- fosäure (Bröuner)	braunroth	hellroth	braunrother Niederschlag	—	violett	scharlachroth
6.	2 » $\beta$ -Naphtholmonosul- fosäure (Bayer)	braunroth	rothviolett	rothbrauner Niederschlag	rothe Färbung	violett	roth
7.	1 » $\alpha$ -Naphthol . . .	braunroth	roth	braunrother Niederschlag	braunrothe Färbung	blau	rothbraun
8.	2 » Sulfanilsäureazo- resorcin . . . . .	braun	gelbbraun	braunrother Niederschlag	braun. rothe Färbung	roth	gelbbraun
9.	1 » Naphthionsäure . . .	braun	braun	—	rothbraune Färbung	violett (auf Zusatz von Wasser entsteht ein blauschwarzer Niederschlag)	lichtbraun
	1 » $\alpha$ -Oxynaphthoe- säure . . . . .						

L. Cassella & Co. in Frankfurt a/M. Verfahren zur Darstellung von Azofarbstoffen aus Diazoverbindungen und Amidonaphtolsulfosäure. (D. P. 55024 vom 13. October 1889, Kl. 22.) Die  $\gamma$ -Amidonaphtolsulfosäure, welche man durch Ersetzung der einen Sulfogruppe der  $\beta$ -Naphthylamin- $\gamma$ -disulfosäure durch Hydroxyl erhält, liefert, mit Diazoverbindungen combinirt, zwei tinctoriell wie chemisch verschiedene Gruppen von Azofarbstoffen. In schwach saurer Lösung reagiren Diazoverbindungen derart, dass die Azogruppe in die Orthostellung zur Amidogruppe tritt; es entstehen hydroxylirte Naphthylaminazofarbstoffe. In alkalischer Lösung weist jedoch die Hydroxylgruppe der Azogruppe den Platz an, und man erhält amidirte Naphtholazofarbstoffe. Die Farbstoffe, welche durch Combination mit den Diazoverbindungen aus den aromatischen Aminen und deren Sulfosäuren hervorgehen, zeigen fast durchgehends ein vorzügliches Egalisirungsvermögen beim Färben der Wolle in saurem Bade. Ihre Lichtechtheit ist eine ganz hervorragende; die Nüancen sind roth bis bordeaux. Die Farbstoffe können als Ersatz für Orseille dienen. Gegenüber den bis jetzt als Orseille-Ersatz dienenden Azofarben (Nitranilinnaphthylaminsulfosäure) zeigen sie den wesentlichen Vortheil, nicht wie diese durch Kochen mit verdünnten Säuren zersetzt zu werden. Die Farbstoffbildung selbst bietet bei der leichten Reactionsfähigkeit der Amidonaphtolsulfosäure keinerlei Schwierigkeiten, ebenso wenig die Abscheidung der durchweg gut aussalzbaren Verbindungen. Die Nüancen der Wollfärbungen sind aus folgender Tabelle ersichtlich:

Combination mit der Diazoverbindung von:	alkalisch gebildet	sauer gebildet
Anilin . . . . .	braunroth	ziegelroth
<i>o</i> -Toluidin . . . . .	orseilleroth	braunroth
<i>m</i> -Xylidin . . . . .	braunroth	braun
<i>p</i> -Anilinsulfosäure . . . . .	rothbraun	ponceau
<i>o</i> -Toluidinsulfosäure . . . . .	braun	orseilleroth
$\alpha$ -Naphthylamin . . . . .	blaues Bordeaux	rothes Bordeaux
$\beta$ -Naphthylamin . . . . .	braunroth	trübes Roth
$\alpha$ -Naphthylamin- $\alpha$ -monosulfosäure . . . . .	korinth	amaranth
$\beta$ -Naphthylamin- $\beta$ -monosulfosäure . . . . .	rothbraun	ponceau
$\alpha$ -Naphthylamin- $\alpha$ -disulfosäure . . . . .	korinth	carmoisin
$\beta$ -Naphthylamin- $\gamma$ -disulfosäure . . . . .	braunroth	rubinroth
<i>p</i> -Anilindisulfosäure . . . . .	braun	ponceaubläulich
<i>o</i> -Toluidindisulfosäure . . . . .	braun	blaues Ponceau
<i>p</i> -Nitranilin . . . . .	braun	violett
<i>m</i> -Nitranilin . . . . .	braun	roth
Amidoazobenzol . . . . .	rothviolett	rothbraun
Amidoazotoluol . . . . .	rothviolett	rothbraun
Amidoazobenzoldisulfosäure . . . . .	bordeaux	blauviolett

L. Cassella & Co. in Frankfurt a/M. Verfahren zur Darstellung von Disazofarbstoffen aus Disazoverbindungen und Amidonaphtolsulfosäure. (D. P. 55648 vom 13. October 1889, Kl. 22.) Die  $\gamma$ -Amidonaphtolsulfosäure (D. P. 55024 siehe vorstehend) liefert besonders werthvolle Combinationen mit den Disazoverbindungen aus den *p*-Diaminen. Amidonaphtolsulfosäure vereinigt sich mit  $\frac{1}{2}$  Molekül und mit 1 Molekül, in letzterem Falle Zwischenkörper bildend, welche sich in bekannter Weise weiter mit Aminen und Phenolen verbinden. Diese sämtlichen Derivate, sowohl die gemischten als die normalen Disazofarbstoffe, zeigen eine grosse Affinität zur ungebeizten Baumwolle, welche im neutralen, salzhaltigen oder im alkalischen Bade intensiv gefärbt wird. Während die Naphtolsulfosäuren violette bis blaue, die Naphtylaminsulfosäuren rothe Disazofarbstoffe liefern, erhält man bei der alkalischen Combination der Amidonaphtolsulfosäure tief schwarze Farbstoffe, welche noch den weiteren Unterschied von jenen Körpern zeigen, lichtecht zu sein. Die in schwach saurer bezw. neutraler Lösung gebildeten Farbstoffe sind violettroth; sie sind lichtecht und beständig gegen Säuren. Die Nüancen (Färbungen auf Baumwolle) der in dieser Weise gebildeten verwandten Farbstoffe sind folgende:

Amine	In alkalischer Lösung gebildet	In saurer Lösung gebildet
Benzidin . . . . .	schwarz	rothviolett
<i>o</i> -Tolidin . . . . .	blauschwarz	rothviolett
<i>o</i> -Methylbenzidin . .	violettschwarz	rothviolett
Diamidoäthoxydiphenyl	schwarzblau	violett
Dianisidin . . . . .	schwarzblau	violett
Diamidostilben . . .	schwarz	rothviolett

Dahl & Co. in Barmen. Verfahren zur Darstellung von Disazofarbstoffen aus Paramidobenzylsulfosäure. (D. P. 55138 vom 30. April 1889, Kl. 22). Die *p*-Amidobenzylsulfosäure wird aus der zuerst von Böhler<sup>1)</sup> dargestellten *p*-Nitrobenzylsulfosäure dargestellt. Die Nitrobenzylsulfosäure jedoch entsteht in reinerem Zustande, als sie von Böhler erhalten wurde, aus dem leicht zugänglichen *p*-Nitrobenzylchlorid durch Kochen mit einer wässerigen Alkalisulfidlösung, wobei eine klare, meist gelblich gefärbte Lösung entsteht, welche beim Erkalten zu einem Krystallbrei von nitrobenzylsulfosaurem Alkali erstarrt. Durch Reduction der Nitrobenzylsulfosäure

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 154, 55.

mit Zinkstaub und Salzsäure oder Essigsäure erhält man *p*-Amidobenzylsulfosäure mit den von Mohr <sup>1)</sup> angegebenen Eigenschaften. — Zur Farbstofffabrikation kann direct die durch Soda vom Zink befreite und filtrirte Reductionsmasse verwendet werden; ihr Gehalt an Amidobenzylsulfosäure wird durch Titration bestimmt.

Zur Darstellung eines schön blaurothen Farbstoffes verfährt man folgendermaassen:

18.4 kg Benzidin werden mit 60 kg Salzsäure und 14 kg Nitrit diazotirt und zu einer Lösung von 21 kg amidobenzylsulfosaurem Natron und 40 kg essigsäurem Natron laufen gelassen. Nachdem sich das Zwischenproduct gebildet hat, wird eine Lösung von 24.6 kg naphthionsäurem Natron zugesetzt und der Ansatz acht Tage bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen. Alsdann wird mit Soda neutralisirt, der Farbstoff mit Salz gefällt, gepresst und getrocknet. Durch Ersatz des Benzidins durch Tolidin wird ein ähnlicher, noch feurigerer Farbstoff erhalten. Wird die  $\alpha$ -Naphthylaminsulfosäure durch  $\beta$ -Naphthylamin- $\beta$ - oder - $\delta$ -sulfosäure ersetzt, so wird ein Farbstoff von scharlachrother Nüance erhalten. Anstatt zuerst das Zwischenproduct aus 1 Molekül Disazoverbindung mit 1 Molekül Amidobenzylsulfosäure darzustellen und dieses mit den Naphthylaminsulfosäuren zu combiniren, kann man auch die Zwischenproducte aus 1 Molekül Disazoverbindung und 1 Molekül Naphthylaminsulfosäure mit 1 Molekül Amidobenzylsulfosäure combiniren.

Die neuen substantiven Farbstoffe zeichnen sich dadurch besonders aus, dass sie dem Bade nahezu ganz entzogen werden.

Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Co. in Elberfeld. Verfahren zur Darstellung secundärer Disazofarbstoffe für Druck aus Amido-*p*-oxybenzoësäure. (D. P. 55649 vom 21. Mai 1889, Kl. 22.) In der Patentschrift 51 504<sup>2)</sup> ist eine Reihe echter Azofarbstoffe für Druck und Färberei beschrieben, welche sich von den Amidosalicylsäuren, ableiten. Dass diese Farbstoffe die Eigenthümlichkeit besitzen, mit Chrom einen festen und beständigen Lack zu bilden, ist dort den allen Farbstoffen eigenen Hydroxyl- und Carboxylgruppen, sowie der Orthostellung derselben zu einander zugeschrieben. Im Gegensatz zu diesen Ausführungen ist jedoch jetzt gefunden worden, dass auch die den Amidosalicylsäuren isomeren Amido-*p*-oxybenzoësäuren in gleicher Weise zu Farbstoffen führen, welche mit Chrom einen beständigen Lack zu bilden vermögen und so zu Druckzwecken geeignet sind. Es muss mithin die Fähigkeit dieser Producte, mit Chrom eine feste Verbindung einzugehen, vor allem den in denselben enthaltenen Carboxylgruppen zugeschrieben

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 221, 219 ff.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XXIII, 3, 441.

werden. Unerwähnt soll jedoch nicht bleiben, dass hier auch die Stellung der Hydroxylgruppe nicht ohne Bedeutung ist; denn die sich von den Amido-*p*-oxybenzoësäuren ableitenden Farbstoffe besitzen nicht das intensive Färbevermögen wie die sich von den Amidosalicylsäuren und deren Homologen ableitenden und sind nicht wie jene zum Färben von mit Chrom vorgebeizter Wolle oder Wolle im sauren Bade verwendbar, sondern fast nur zum Druck geeignet. Die sich direct von den Amido-*p*-oxybenzoësäuren ableitenden Farbstoffe beanspruchen wenig Interesse, da sie meist zu leicht löslich sind und nicht genügend echt auf der Faser fixirt werden. Technisch brauchbare Resultate erhält man vor allem erst bei Einführung von  $\alpha$ -Naphthylamin in ihre Farbstoff-Moleküle. Das Verfahren zur Darstellung dieser Klasse von Farbstoffen ist genau dasselbe wie das des Patentes 51 504. Die Diazoverbindungen von den Amido-*p*-oxybenzoësäuren werden in essigsaurer Lösung mit  $\alpha$ -Naphthylamin gekuppelt und in dieser essigsaurer Lösung direct weiter diazotirt und dann die erhaltenen Diazoverbindungen auf Amine und Phenole, deren Sulfo- und Carbonsäuren einwirken gelassen. Unter Amido-*p*-oxybenzoësäuren wird hier speciell die durch Nitrirung von *p*-Oxybenzoësäure und Reduction dieser Nitroverbindung erhaltene Amido-*p*-oxybenzoësäure verstanden.

Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Co. in Elberfeld. Verfahren zur Darstellung gemischter Disazofarbstoffe aus Benzidin bzw. Tolidin und *o*-Oxy-*p*-toluylsäure. (D. P. 55 798 vom 13. August 1889, Kl. 22.) In den Patentschriften 31 658 <sup>1)</sup> und 44 906 <sup>2)</sup> sind gelbe, direct färbende Farbstoffe beschrieben, welche durch Einwirkung von 1 Molekül der Tetrazoverbindung von Benzidin und Tolidin auf 2 Moleküle Salicylsäure bzw. Cresolcarbonsäure erhalten werden. In der Patentschrift 44 797 <sup>3)</sup> ist sodann gezeigt worden, dass sich die nach dem Patent 31 658 zur Darstellung von substantiven Farbstoffen zum ersten Male angewendeten Salicylsäure vortheilhaft zur Darstellung sogenannter gemischter Farbstoffe verwenden lässt, wenn man 1 Molekül derselben nur mit 1 Molekül Tetrazodiphenylchlorid bzw. Tetrazoditolylchlorid kuppelt und das so gebildete Zwischenproduct, welches noch eine freie Diazogruppe enthält, mit irgend einem Farbstoff-Componenten kuppelt.

Wie die Salicylsäure verhält sich nun auch das nach dem Patent 44 906 zur Darstellung gelber, direct färbender Farbstoffe verwendete nächst höhere Homologe derselben, die *o*-Oxy-*p*-toluylsäure (COOH : OH : CH<sub>3</sub> = 1 : 2 : 4). 1 Mol. einer Tetrazoverbindung giebt mit

<sup>1)</sup> Diese Berichte XXVIII, 3, 394.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XXI, 3, 814.

<sup>3)</sup> Diese Berichte XXI, 3, 813.

1 Mol. derselben sogenannte Zwischenproducte, welche noch eine freie Diazogruppe enthalten und befähigt sind, sich mit Farbstoff-Componenten unter Bildung sogenannter gemischter Farbstoffe zu vereinigen. Das Verfahren zur Darstellung dieser neuen Farbstoffe ist das des Patents 44797. Die Zwischenproducte erhält man durch Einlaufenlassen der berechneten Menge *o*-Oxy-*p*-toluylsäure in eine essigsaure Lösung der Tetrazoverbindung und Neutralisiren mit Soda.

Die Farbstoffe selbst erhält man auf die übliche Weise, indem man das Zwischenproduct in eine essigsaure Lösung der Amine und alkalische Lösung der Phenole einträgt und erstere nach 12stündigem Stehen und Erwärmen auf 80° mit Alkali alkalisch macht.

Die so zu erhaltenden Farbstoffe zeichnen sich, entsprechend den gemischten Salicylsäurefarbstoffen, durch grosse Echtheit gegen Licht und Walke aus.

Die folgende Tabelle charakterisirt die neuen Farbstoffe:

	Benzidin + 1 Mol. <i>o</i> -Oxy- <i>p</i> -toluyl- säure	Tolidin + 1 Mol. <i>o</i> -Oxy- <i>p</i> -toluyl- säure
Sulfanilsäure . . . . .	rothstichig gelb	rothstichig gelb
Diphenylaminsulfosäure . . . . .	rothgelb	rothgelb
$\alpha$ -Naphtylaminmonosulfosäure (Piria) . . . . .	gelbroth	gelbroth
$\alpha$ -Naphtylamindisulfosäure (Dahl) . . . . .	gelbroth	gelbroth
$\beta$ -Naphtylaminmonosulfosäure (Brönnner) . . . . .	roth	roth
$\beta$ -Naphtylamindisulfosäure R . . . . .	roth	roth
Phenol . . . . .	gelb	gelb
Resorcin . . . . .	gelbroth	gelbroth
Resorcylsäure . . . . .	gelbroth	gelbroth
$\alpha$ -Naphtolmonosulfosäure (Piria u. Laurent)	braunroth	braunroth
$\alpha$ -Naphtoldisulfosäure (Schöllkopf'sche und die des Patentes 45776 <sup>1)</sup> ) . . . . .	braunroth	braunroth
$\beta$ -Naphtolmonosulfosäure (Bayer) . . . . .	gelbroth	gelbroth
» » (Schäffer und F-Säure) . . . . .	braunroth	braunroth
$\beta$ -Naphtoldisulfosäure (F-Säure) . . . . .	braunroth	braunroth
» » (R und G) . . . . .	gelbroth	gelbroth
$\alpha$ -Naphtolcarbonsäure . . . . .	braunroth	braunroth
$\beta_1 = \beta_1$ -Dioxynaphtalin . . . . .	braun	braun
$\alpha_1 - \beta_1$ -Dioxynaphtalin . . . . .	braun	braun
$\beta_1 = \beta_1$ -Dioxynaphtalinsulfosäure . . . . .	braun	braun
Dioxynaphtalinsulfosäure aus R-Salz . . . . .	braun	braun

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



Berlin, den 16. Mai 1891.

**Farbstoffe.** Gesellschaft für Chemische Industrie in Basel (Schweiz). Verfahren zur Darstellung grauer bis schwarzer Farbstoffe. (D. P. 55059 vom 12. Juli 1889, Kl. 22). Durch Erwärmen von *m*-Amidophenol sowie denjenigen Amidonaphtolen, welche die Amido- und Hydroxylgruppe nicht in der ersten und zweiten oder ersten und vierten Stellung des Naphtalinkernes enthalten, mit 2—3 Molekülen der Nitrosoverbindung eines tertiären Monamins auf Temperaturen unterhalb des Siedepunktes des Lösungsmittels werden schwarze Farbstoffe gebildet. Als geeignete Amidonaphtole haben sich erwiesen:

1. Das  $\alpha$ -,  $\gamma$ -Amidonaphtol, welches erhalten wird durch Nitrierung von  $\beta$ -Naphtylamin in Gegenwart von concentrirter Schwefelsäure, Ueberführung des hierbei entstehenden Nitro- $\beta$ -naphtylamins mit Hilfe der Diazoreaction in Nitronaphtol und Reduction des letzteren.

2. Das  $\beta$ -,  $\delta$ -Amidonaphtol, das nach dem Patent 45816<sup>1)</sup> aus der  $\beta$ -Naphtylamin- $\delta$ -monosulfosäure gewonnen wird, überdies auch entsteht durch partielle Amidirung des Dioxynaphtalins von Ebert und Merz mit wässerigem Ammoniak unter Druck.

3. Das  $\alpha$ -Amido- $\alpha_1$ -naphtol, entsprechend der Laurent'schen  $\alpha$ -Naphtylaminmonosulfosäure.

Die Condensation vollzieht sich leicht bei Anwendung von Essigsäure, Holzgeist, Alkohol, Amylalkohol oder Wasser als Lösungsmittel. Die sämtlichen Glieder dieser Farbstoffgruppe sind in Wasser leicht löslich und färben gebeizte Baumwolle grauschwarz bis violettschwarz, je nach der Natur des in Anwendung gebrachten Amidophenols und Nitrosokörpers.

Als Beispiel diene die Vorschrift zur Darstellung des Farbstoffs aus *m*-Amidophenol und salzsaurem Nitrosodimethylanilin: 5.5 kg *m*-Amidophenol, 22—30 kg salzsaures Nitrosodimethylanilin und 50 L Alkohol werden gemischt und bis zur beginnenden Reaction im Wasserbade erwärmt. Nachdem die erste, ziemlich lebhafte Reaction nachgelassen hat, erwärmt man noch ca. 1 Stunde auf 60—70° bis zum Verschwinden des Nitrosokörpers und destillirt hierauf den Alkohol ab. Der rückständige schwarze Farbstoff wird in 200 L heissen Wassers und 2 kg Salzsäure aufgelöst, und die filtrirte Lösung mit Kochsalz und Chlorzink gefällt. Durch Auflösen in Wasser, nochmaliges Ausfällen, Pressen und Trocknen wird der Farbstoff gereinigt. Er bildet ein schwarzes, glänzendes, in Wasser mit dunkler Farbe lösliches Pulver und färbt tannirte Baumwolle grauschwarz.

<sup>1)</sup> Diese Berichte XXII, 3, 463.

Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning in Höchst am Main. Verfahren zur Darstellung blaugrauer Farbstoffe aus den spritlöslichen Indulinen, welche durch Einwirkung von salzsaurem Amidoazobenzol auf eine wässrige Lösung von salzsaurem Anilin bezw. *o*-Toluidin entstehen. (D. P. 55184 vom 20. April 1890, Kl. 22). Beim Kochen von salzsaurem Amidoazobenzol mit einer verdünnten wässrigen Lösung von salzsaurem Anilin oder salzsaurem *o*-Toluidin entstehen neben wasserlöslichen blauen Farbstoffen spritlösliche indulinartige Körper<sup>1)</sup>, welche beim Verschmelzen mit Anilin oder *p*-Phenylendiamin werthvolle blaugraue Farbstoffe liefern. Zur Darstellung derselben werden 100 kg salzsaures Amidoazobenzol und 150 kg Anilinsalz mit 500 L Wasser in einem Holzgefäß mit Rührwerk so lange auf Siedetemperatur erhitzt, bis eine bestimmte blaue Nüance erreicht ist, die sich bei weiterem Kochen nicht mehr ändert. Diese Operation dauert 10—12 Stunden. Hierauf setzt man 120 kg Salzsäure hinzu, sammelt das entstandene spritlösliche Indulin in einer Filterpresse, wäscht mit Wasser und trocknet. Analog verfährt man bei Anwendung von *o*-Toluidin an Stelle von Anilin in obigem Ansatz. Bei der Phenylirung dieser Induline mit Anilin erhält man einem blaugrauen, spritlöslichen Farbstoff, der im Zeugdruck an Stelle des gewöhnlichen Indulins Verwendung finden kann. Zu diesem Zwecke werden 50 kg wasserunlöslicher Rückstand vom Indulin Caro (aus Anilin oder *o*-Toluidin), 50 kg salzsaures Anilin und 100 kg Anilin im emaillirten Kessel so lange auf 180° erhitzt, bis die gewünschte Nüance erreicht ist. Die Schmelze wird nun in 1000 L Wasser und 140 kg Salzsäure abgedrückt, aufgeköcht, der Farbstoff auf Filter gesammelt und getrocknet. Er stellt ein mattblaues Pulver dar, ist leicht löslich in Alkohol mit rein blauer Farbe, unlöslich in Wasser. Wasserlösliche blaugraue Farbstoffe, die wegen ihrer Echtheit gegen Seife, Licht u. s. w. von grossem Werthe sind, erhält man beim Verschmelzen des oben genannten indulinartigen Rückstandes (aus Amidoazobenzol und wässriger Lösung von salzsaurem Anilin bezw. *o*-Toluidin) mit *p*-Phenylendiamin und salzsaurem *p*-Phenylendiamin.

Badische Anilin- und Soda-Fabrik in Ludwigshafen a. Rh. Verfahren zur Darstellung von wasserlöslichem naphthalinhaltenen Indulin. (D. P. 55216 vom 12. Juni 1890, Kl. 22). Die Darstellung wasserlöslicher Induline geschieht nach den durch eine Reihe von Patenten bekannten Verfahren durch Verschmelzen von Azobenzol (Patent 53198<sup>2)</sup>, Amidoazokörpern der Benzolreihe (Patent

<sup>1)</sup> Carò, Handwörterb. der Chemie 3, 793.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XXIV, 3, 137.

36899<sup>1)</sup>, Amidoazokörpern der Naphtalinreihe (Patent 45803<sup>2)</sup>, Diamidoazoxybenzol (Patent 50820<sup>3)</sup>, Azophenin (Patent 43088<sup>4)</sup>, Chinonen (Patent 49969<sup>5)</sup> und Indulinen (Patent 50819<sup>6)</sup> und 53357<sup>7)</sup> mit *p*-Phenylendiamin oder *p*-Toluyldiamin.

Diamine mit einer tertiären Amidogruppe sind für die Darstellung wasserlöslicher Induline bisher nicht verwendet worden.

Wie gefunden wurde, bietet die Verwendung eines solchen Diamins bei den von Amidoazokörpern der Naphtalinreihe sich ableitenden Indulinen besondere Vortheile. Bei diesen veranlasst die Einführung von tertiären Amidogruppen die Entstehung blauerer Producte von vollkommener Löslichkeit, als solche nach Patent 45803 aus Amidoazokörpern der Naphtalinreihe mit *p*-Phenylendiamin erhalten werden. — Zur Darstellung dieser neuen Induline geht man vom Dimethylamidobenzolazo- $\alpha$ -naphtylamin aus, welches man als Base oder als Chlorhydrat mit Dimethyl-*p*-phenylendiamin unter Zusatz von Benzoësäure verschmilzt. Bei Anwendung des Chlorhydrats des Amidoazokörpers werden röthere Töne, blauere bei Anwendung der Base desselben erhalten; grössere Mengen des Dimethyl-*p*-phenylendiamins veranlassen gleichfalls die Entstehung blauerer Producte. Die Farbstoffe lassen sich sowohl auf ungebeizter, wie auf präparirter Baumwolle fixiren.

Badische Anilin- und Soda-Fabrik in Ludwigshafen a./Rh. Verfahren zur Darstellung eines wasserlöslichen naphtalinhaltigen Indulins. (D. P. 56112 vom 6. Juni 1890, Kl. 22, siehe vorstehend.) Durch die Patentliteratur ist eine Reihe von Verfahren zur Darstellung wasserlöslicher Induline bekannt geworden, welche theils der Benzolreihe, theils der Naphtalinreihe angehören. Induline der letzteren Art sind in den Patentschriften 45370<sup>8)</sup>, 45803<sup>9)</sup> und 50822<sup>10)</sup> beschrieben. — Verschmilzt man nach Patent 45370 das Benzolazo- $\alpha$ -naphtylamin ( $\alpha$ -Amidonaphtalinazobenzol) mit Anilin und salzsaurem Anilin, so entsteht ein auch im Patent 50822 beschriebener wasserlöslicher Farbstoff, das Rosindulin; ersetzt man in dieser Schmelze das Anilin durch *p*-Phenylendiamin nach Patent 45803, so

- 1) Diese Berichte XIX, 3, 889.
- 2) Diese Berichte XXII, 3, 41.
- 3) Diese Berichte XXIII, 3, 311.
- 4) Diese Berichte XXI, 3, 325.
- 5) Diese Berichte XXIII, 3, 165.
- 6) Diese Berichte XXIII, 3, 310.
- 7) Diese Berichte XXIII, 3, 783.
- 8) Diese Berichte XXI, 3, 921.
- 9) Diese Berichte XXII, 3, 41.
- 10) Diese Berichte XXIII, 3, 311.

bildet sich ein violetter, gleichfalls wasserlöslicher Farbstoff. Charakteristisch für die Induline beider Herstellungsverfahren ist die grüne Farbe ihrer Lösungen in concentrirter Schwefelsäure. — Der Farbstoff des Patentes 45803 enthält mehrere an die Phenylreste gebundene Amidogruppen, durch welche der Farbenton im Vergleich zum Rosindulin bedeutend verändert, der Charakter des Farbstoffes aber im Uebrigen, wie aus der Schwefelsäurereaction hervorgeht, nicht beeinflusst wird. — Es hat sich nun gezeigt, dass durch Einführung einer weiteren Amidogruppe in den Naphtalinkern ein eigenartiger Farbstoff entsteht, welcher die für die Farbstoffe der Patente 45370 und 45803 charakterische Reaction nicht zeigt, vielmehr in concentrirter Schwefelsäure sich mit rothvioletter Farbe löst. — Dieser Farbstoff lässt sich sowohl auf ungebeizter, wie auf präparirter Baumwolle fixiren und ist ausgezeichnet durch den neutralen graublauen Ton und die Intensität seiner Färbungen, wodurch er besonders zur Erzielung blautichiger schwarzer Farbentöne geeignet ist, wie solche mit den violetten naphtalinhaltigen Indulinen des Patentes 45803 nicht annähernd erreicht werden. — Zur Darstellung des Farbstoffes geht man von dem 1.5-Naphtylendiamin aus, welches mit den Diazoverbindungen des Anilins, *p*-Phenylendiamins oder Acet-*p*-phenylendiamins zu einem Azokörper combinirt und als Chlorhydrat mit *p*-Phenylendiamin verschmolzen wird. — Wendet man den Azokörper in Form von Base an, so ist Zusatz von Benzoësäure oder *p*-Phenylendiaminchlorhydrat zur Einleitung der Reaction erforderlich. Zu bemerken ist, dass die Reaction bei wesentlich niedriger Temperatur verläuft als bei dem Indulin des Patentes 45803.

Kalle & Co. in Biebrich a. Rh. Verfahren zur Darstellung von Rosindonsulfosäuren. (D. R. 55227 vom 23. Mai 1890, Kl. 22). Durch Sulfiren des Rosindons  $C_{22}H_{14}N_2O$ <sup>1)</sup>, sowie der Rosindone  $C_{23}H_{16}N_2O$  (aus Iso-*o*- und *p*-tolylrosindulin) und  $C_{26}H_{16}N_2O$  (aus Iso-*a*-naphtylrosindulin) werden ponceau- bis bordeauxrothe Farbstoffe gewonnen wie folgt:

1 Theil Rosindon  $C_{22}H_{14}N_2O$  oder  $C_{23}H_{16}N_2O$  wird mit 3 Theilen rauchender Schwefelsäure (von 30 pCt. Anhydrid) so lange auf 120 bis 130° erhitzt, bis eine Probe sich in verdünnter Natronlauge klar löst, und die gebildete Sulfosäure durch Eingiessen in Wasser und Stehenlassen während einiger Zeit abgeschieden. Die Alkali- und Ammoniaksalze krystallisiren in goldglänzenden Blättchen, die in kaltem Wasser ziemlich schwer, in heissem leicht löslich sind. Die Farbstoffe färben Wolle ungefähr in der Nüance von Ponceau 2 R und zeigen auf Seide eine lebhaftere Fluorescenz. — Das Rosindon

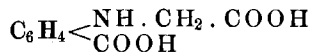
<sup>1)</sup> O. Fischer und E. Hepp, Ann. 256, 239.

$C_{26}H_{16}N_2O$  wird unter den angegebenen Verhältnissen schon bei  $100^\circ$  sulfirt. Der Farbstoff färbt Wolle und Seide bordeauxroth. — Zum Sulfiren können statt rauchender Schwefelsäure Schwefelsäuremonochlorhydrin oder ähnliche durch ihren Anhydridgehalt wirkende Sulfirungsmittel verwendet werden.

Farbwerk Griesheim a. M., W. Nötzel & Co. in Griesheim a. M. Verfahren zur Darstellung wasserlöslicher blaugrauer Farbstoffe. (D. R. 55229 vom 26. Juni 1890, Kl. 22.) 20 Theile Azophenin werden mit 10 Theilen Nitrosodimethylanilinchlorhydrat auf 100 bis  $110^\circ$  ungefähr 3 Stunden lang unter Zusatz von 25 Theilen Eisessig erhitzt. Nach beendigter Reaction und vollendeter Farbstoffbildung wird der Eisessig abdestillirt, hierauf die Schmelze in heissem Wasser aufgenommen, das Filtrat durch Kochsalz ausgefällt und der Farbstoff, wenn nöthig, durch Umlösen gereinigt. — An Stelle von Azophenin kann auch Azoparatolin oder technisches Indulin verwendet werden, ebenso für Nitrosodimethylanilin das Nitrosodiäthylanilin. An Stelle von Eisessig können gleichfalls andere Condensationsmittel bezw. Verdünnungsmittel Verwendung finden.

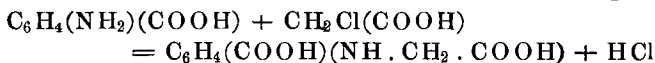
Die so erhaltenen Farbstoffe sind von schwarzbraunem Aussehen, lösen sich in heissem Wasser und Alkohol mit röthlichblauer Farbe und sind unlöslich in Aether. Salzsäure und Schwefelsäure lösen sie ebenfalls mit röthlichblauer Farbe auf. Die Farbstoffe färben mit Tannin und Brechweinstein vorgebeizte Baumwolle, sowie Wolle und Seide in neutralem Bade graublau.

Badische Anilin- und Soda-Fabrik in Ludwigshafen a./Rh. Verfahren zur Darstellung von künstlichem Indigo. (D. P. 56273 vom 11. Juni 1890, Kl. 22.) Durch Einwirkung von Monohalogenessigsäure auf *o*-Amidobenzoësäure (Anthranilsäure) lässt sich eine Phenylglycin-*o*-carbonsäure von der Zusammensetzung



darstellen, welche beim Erhitzen ihrer Salze mit Alkalien oder alkalischen Erden in eine Leukoverbindung übergeht, die bei der Oxydation Indigo liefert.

Die Bildung der neuen Säure erfolgt nach der Gleichung:



beim Erhitzen von Monohalogenessigsäure und Anthranilsäure mit oder ohne Gegenwart von Wasser während 1 bis 2 Stunden auf ca.  $100^\circ$  C. oder darüber. Bei niedrigerer Temperatur erfordert die Reaction längere Zeit. — Erhitzt man die neue Säure oder ein Salz der-

selben mit überschüssigem Kalkhydrat oder Barythydrat oder Aetzkali auf Temperaturen über 200° C., so bildet sich eine Leukoverbindung, deren alkalische Lösung an der Luft Indigo abscheidet; in saurer Lösung liefert sie durch Zusatz von Eisenchlorid oder einem anderen der gebräuchlichen Oxydationsmittel ebenfalls Indigo.

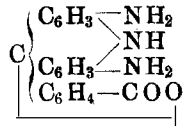
Gesellschaft für chemische Industrie in Basel (Schweiz). Verfahren zur Darstellung rother Farbstoffe aus der Gruppe des Bernsteinsäure-Rhodamins. (D. P. 54997 vom 17. Juni 1890, Kl. 22.) Die Erzeugung rother basischer Farbstoffe durch Condensation der Alkylderivate des *m*-Amidophenols mit Bernsteinsäureanhydrid ist bereits Gegenstand einer Reihe von Patenten (D. P. 51983<sup>1)</sup>, Amerik. Patente 402436 und 425504, Franz. Patent 195930 u. a. m.) geworden.

Analoge Farbstoffe werden aus dem Resorcinsuccinein durch die Einwirkung secundärer Amine bei höherer Temperatur erhalten. Die Reaction mit Dimethylamin verläuft hierbei ganz analog wie beim Fluorescein (nach der Patentschrift 56293 siehe S. 501), indem zunächst bei 170° hauptsächlich nur eine Hydroxylgruppe durch den Dimethylaminrest ersetzt wird, unter Bildung eines Zwischenproductes, welches sowohl basische, als saure Eigenschaften besitzt; erst durch die weitere Einwirkung von Dimethylamin auf das Resorcinsuccinein bzw. auf das erhaltene Zwischenproduct, das Bernsteinsäure-Rhodaminol, entsteht das Tetramethyl-*m*-amidophenolsuccinein oder Bernsteinsäure-Rhodamin. Es färbt Baumwolle und Seide schön rosa, die Seide zeigt eine starke zinnoberrothe Fluorescenz. Es zeigt alle für ein Bernsteinsäure-Rhodamin charakteristischen Eigenschaften.

Société anonyme des matières colorantes et produits chimiques de St. Denis in Paris. Verfahren zur Darstellung eines rothen Farbstoffes aus Fluorescein. (D. P. 56506 vom 6. April 1890, Kl. 22.) Man erhitzt in einem Autoclaven Fluorescein und eine gesättigte Lösung von Ammoniak 8 Stunden hindurch auf 160—180°. — Nachdem die Reaction beendet ist, treibt man das Ammoniak aus, indem man bis zum Kochen erhitzt, und gewinnt ein unlösliches Product, welches getrocknet wird. — Dieses Product wird alsdann in einem Autoclaven mit Bromäthyl und Alkohol von 90° mit oder ohne Zusatz von Aetznatron 12—15 Stunden lang auf Temperaturen zwischen 150 und 175° erhitzt; alsdann destillirt man den Alkohol ab, wäscht mit Wasser und behandelt mit einer verdünnten Lösung von Aetznatron. Das lösliche Product wird durch Salzsäure neutralisirt und zur Trockene eingedampft. — Es färbt Wolle in saurem Bade und Seide lachsroth mit grünlich gelber Fluorescenz. —

<sup>1)</sup> Diese Berichte XXIII, 3, 532.

Indem man Fluoresceïn mit Ammoniakflüssigkeit erhitzt, erhält man neben dem von Meyer und Oppelt <sup>1)</sup> beschriebenen Körper:



ein Product, welches sowohl in Säuren als auch in Aetznatron löslich ist und deshalb zugleich eine Hydroxyl- und eine Amido-Gruppe enthalten muss, was sich auch dadurch zu erkennen giebt, dass derselbe Körper, mit Jodmethyl erhitzt, einen in Aetznatron und starken Säuren löslichen Farbstoff liefert, welcher identisch ist mit dem Dimethylrhodaminol des Patentes 56293 (S. 501), welches zugleich ein Amin und ein Phenol ist.

Badische Anilin- und Soda-Fabrik in Ludwigshafen a. Rh. Verfahren zur Darstellung von Farbstoffen aus der Gruppe des *m*-Amidophenolphtaleïns. (D. R. 56018 vom 17. Mai 1889, Kl. 22.) Ersetzt man bei dem durch Patent 44002 <sup>2)</sup> geschützten Verfahren zur Darstellung der Rhodamine das Phtalsäureanhydrid durch Benzotrichlorid, so resultiren entsprechende Farbstoffe, die in Rücksicht auf ihre Abstammung von einem Benzoësäurerest und auf ihre gleichzeitige Zugehörigkeit zu den Rhodaminkörpern als »Benzorhodamine« bezeichnet werden sollen. Als Beispiel diene die Vorschrift zur Darstellung des Tetraäthylbenzorhodamins: In einem emailirten Kessel werden bei möglichst beschränktem Luftzutritt 10 kg Benzotrichlorid, 15 kg Diäthyl-*m*-amidophenol und 20 kg Toluol unter Rühren allmählich auf Wasserbadtemperatur gebracht und 4 bis 5 Stunden bei derselben erhalten. Die Schmelze wird sodann durch Wasserdampf vom Toluol befreit, in warmer verdünnter Salzsäure gelöst, die Lösung nach dem Erkalten filtrirt und bis zur beginnenden Ausfällung des gelösten Farbstoffes mit Kochsalzlösung versetzt. Durch darauf folgende Zugabe von Chlorzinklösung wird der Farbstoff abgeschieden, sodann filtrirt, in warmer verdünnter Salzsäure zur Lösung gebracht und nach erfolgter Filtration durch Kochsalz und Chlorzinklösung abermals gefällt, filtrirt, schliesslich gepresst und getrocknet. Tetraäthylbenzorhodamin färbt Seide und Wolle in neutralem oder schwach saurem Bade bläulichroth mit ausgesprochener rother Fluorescenz. Tannirte Baumwolle wird rothviolett, geölte Baumwolle roth gefärbt. — In ganz gleicher Weise wird das Tetramethylbenzorhodamin durch Erhitzen von Dimethyl-*m*-amidophenol mit Benzotrichlorid erhalten.

<sup>1)</sup> Diese Berichte XXI, 3376.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XXI, 3, 682.

L. Cassella & Co. in Frankfurt a. M. Verfahren zur Darstellung rother basischer Farbstoffe aus Fluoresceïn. (D. P. 56293 vom 16. Januar 1890, Kl. 22). Die Einwirkung von Aminen auf Fluoresceïn ist nach der Natur des verwendetenamins eine chemisch durchaus verschiedene. Ammoniak erzeugt ein Imid; das primäre Rhodamin entsteht nicht. Anilin wirkt angeblich unter Bildung eines gelbrothen, alkalilöslichen Körpers ein, der keine basischen Eigenschaften besitzt und dessen Lösungen keine Fluorescenz mehr zeigen. Bei der Einwirkung von Dimethylamin werden successive die Hydroxylgruppen gegen Dimethylaminreste ausgetauscht. Das erste Product der Einwirkung ist ein Körper, der gleichzeitig Base und Phenol ist und »Dimethyl-Rhodaminol« genannt wird. Es unterscheidet sich durch seine basische Natur (das Chlorhydrat ist in Alkohol leicht löslich), seine reine rothe Farbe und charakteristische gelbe Fluorescenz bedeutend von dem oben erwähnten Anilinderivat; auch lässt es sich im Gegensatz zu diesem auf tannirter Baumwolle fixiren. Rhodaminol entsteht wesentlich beim Erhitzen von Fluoresceïn (am besten in alkalischer Lösung) mit Dimethylamin auf 140 bis 160° C. Jedoch ist bei dieser Temperatur die Umwandlung des Fluoresceïns keine vollständige. Erhitzt man höher bis 180° C., so verschwindet das Fluoresceïn; neben Rhodaminol ist dann bereits ein rein basischer Körper entstanden, der identisch ist mit dem Tetramethyl-Rhodamin des Patentes 44002<sup>1)</sup>. Erhitzt man noch weiter bis circa 210° C., so ist neben wenig Rhodaminol viel Rhodamin gebildet, jedoch entsteht als Nebenproduct ein schwach basischer Körper, dessen Salze mit der Farbe und Fluorescenz des Rhodamins in Alkohol löslich sind. Beim Erhitzen auf höhere Temperaturen, z. B. 230° C., tritt weitergehende Zersetzung ein.

Beispiel: 33 kg Fluoresceïn werden in 150 L Alkohol und 30 L einer 40- (Vol.) procentigen wässerigen Lösung von Dimethylamin circa 12 Stunden auf 175 bis 180° C. im Autoclaven erhitzt. Die Reactionsmasse wird mit 100 L Wasser verdünnt, und es werden 8 kg Natronhydrat hinzugegeben. Nach dem Abdestilliren des unangegriffenen Dimethylamins wird die Lösung bei 70 bis 80° C. mit 50 kg 50 procentiger Essigsäure versetzt. Es fällt ein rother Niederschlag von freiem Rhodaminol. Dasselbe wird durch wiederholtes Lösen in Potasche und Ausfällen mit Kochsalz in Form seines leicht löslichen Salzes rein erhalten. Das essigsäure Filtrat wird heiss mit Salzsäure und Kochsalz versetzt, wobei sich Krystalle von salzsaurem Tetramethyl-Rhodamin abscheiden.

---

<sup>1)</sup> Diese Berichte XXI, 3, 682.



Statt die alkalische Flüssigkeit mit Essigsäure anzusäuern, kann man dieselbe auch mit Aether oder Benzol extrahiren: die Base des Rhodamins wird von diesen Lösungsmitteln aufgenommen.

Das gleiche Verhalten wie Fluorescein zeigt der Fluoresceinmethyl- bzw. -äthyläther; durch Elimination der Methoxylgruppe entsteht unter denselben Bedingungen wie beim Fluorescein selbst Rhodaminol und Rhodamin.

Farbenfabriken vormals Fr. Bayer & Co. in Elberfeld. Verfahren zur Darstellung eines beizenfärbenden Hydrazonfarbstoffes aus Benzil. (D. P. 54777 vom 8. December 1889, Kl. 22.) Lässt man auf 1 Molekül Benzil 2 Moleküle der Hydrazinverbindungen von aromatischen Amidocarbonsäuren einwirken, so entstehen Farbstoffe, welche sich von den in dem erloschenen Patent 45272<sup>1)</sup> beschriebenen Producten dadurch unterscheiden, dass sie sich sowohl zum Drucken auf Baumwolle als auch zum Färben in saurem Bade sowie von mit Chrom oder Alaun vorgebeizter Wolle vorzüglich verwenden lassen, während jene Farbstoffe, die bisher überhaupt noch keine technische Verwendung gefunden haben, nur zum Färben von Wolle in saurem Bade geeignet sind. Speciell sind die mit den neuen Farbstoffen hergestellten Druckmuster von grossem technischen Werth, da sie licht-, wasch- und seifenecht sind. Der beste Farbstoff ist der mit der Hydrazinverbindung der *m*-Amidobenzoësäure wie folgt dargestellt:

Eine Mischung von 3 kg *m*-Phenylhydrazincarbonsäure mit 2 kg Benzil wird mit 15 L Wasser und 2 kg essigsauerm Natron auf dem Wasserbade erwärmt, bis alles Benzil verschwunden ist, und darauf zum Kochen erhitzt. Die gebildete Farbstoffsäure, welche sich abscheidet, wird filtrirt und der Farbstoff in Pastenform verwendet.

L. Cassella & Co. in Frankfurt a/M. Neuerung in dem Verfahren zur Darstellung gelber Farbstoffe aus Dehydrothiotoluidin und Dehydrothioxyloidin. (D. P. 55333 vom 20. October 1888, Zusatz zum Patente 51738<sup>2)</sup> vom 16. October 1888, Kl. 22.) Zu den im Hauptpatent beschriebenen Farbstoffen kann man auch in der Weise gelangen, dass man die Sulfosäuren der daselbst näher charakterisirten Dehydrothiotoluidine bzw. -Xylidine alkylirt oder benzylirt. Bei gelinder Einwirkung von Alkylierungsmitteln, z. B. Erwärmen mit Jodmethyl, Bromäthyl, Chlorbenzyl erhält man unmittelbar Thioflavinsulfosäuren. Bei Anwendung von

<sup>1)</sup> Diese Berichte XXI, 3, 919.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XXIII, 3, 446.

Alkylierungsmethoden, welche höhere Temperaturen erfordern, so beim Erhitzen der Sulfosäuren mit Methyl-, Aethyl- und Amylalkohol auf 160 bis 170°, entstehen unter Abspaltung der Sulfogruppe Thioflavinsulfate.

Farbwerk Griesheim a/M., W. Noetzel & Co. in Griesheim a/M. Verfahren zur Darstellung eines rothvioletten Farbstoffes aus Nitrosodimethylanilin und *o*-Toluidin. (D. P. 55532 vom 2. October 1889, Kl. 22.) Bei der Einwirkung von 1 Molekül salzsaurem Nitrosodimethylanilin auf 2 Moleküle *o*-Toluidin bei Gegenwart von Salzsäure und in der Wärme wird ein rothvioletter, wasserlöslicher Farbstoff gebildet, der ein ausserordentliches Färbvermögen besitzt und durch grosse Beständigkeit und klaren Farbenton ausgezeichnet ist. Die bei der Einwirkung der obengenannten Körper stattfindende heftige Reaction ist von der Farbstoffbildung begleitet. Es entstehen hierbei keine schmierigen oder theerartigen Nebenproducte, vielmehr löst sich das Reactionsproduct (die Schmelze) mit der grössten Leichtigkeit in heissem Wasser auf und kann hieraus der Farbstoff quantitativ durch Kochsalz niedergeschlagen werden. Durch Umkrystallisiren gereinigt, bildet er ein braunes Pulver, das sich leicht in heissem Wasser mit rothvioletter Farbe auflöst, und färbt sowohl mit Brechweinstein und Tannin vorgebeizte Baumwolle, als auch Wolle und Seide in neutralem Bade und ungebeizte Baumwolle unter Zusatz von Kochsalz rothviolett.

---

Berlin, den 23. Mai 1891.

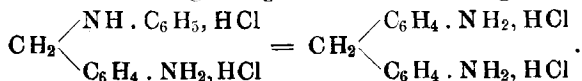
Farbstoffe. Farbwerke vormals Meister, Lucius & Brüning in Höchst a/M. Verfahren zur Darstellung von Diamidodiphenylmethan und seinen Homologen. (D. P. 55565 vom 14. Januar 1890, Zusatz zum Patente 53937<sup>1)</sup> vom 27. November 1889, Kl. 22.) In analoger Weise wie Anhydroformaldehydanilin nach den im Haupt-Patent gegebenen Erläuterungen mit Anilin in Gegenwart von salzsaurem Anilin das Diamidodiphenylmethan bildet, lassen sich durch Anwendung von Homologen des Anilins Homologe des Diamidodiphenylmethans erhalten. Zu letzteren gelangt man auch durch Ersatz des Anhydroformaldehydanilins durch die Anhydroformverbindungen der Toluidine oder Xylidine unter gleichzeitiger Anwendung von *o*-Toluidin an Stelle des Anilins. Das Diamidophenylolylmethan erhält man durch Behandlung des Anhydro-

---

<sup>1)</sup> Diese Berichte XXIV, 3, 235.

form-*o*-toluidins mit Anilin und salzsaurem Anilin. — Die Anhydroformverbindungen des *o*- und *p*-Toluidins und auch des Xylidins wurden von Wellington und B. Tollens<sup>1)</sup> dargestellt und beschrieben. — Für das vorliegende Verfahren werden die dort beschriebenen rohen Reactionsproducte der genannten Basen mit Formaldehyd benutzt, wie sie durch Vermischen von wässriger Formaldehydlösung mit letzteren entstehen. — Zur Darstellung des Diamidoditolylmethans kann man demnach in verschiedener Weise verfahren. Entweder lässt man auf *o*-Toluidin in Gegenwart von salzsaurem *o*-Toluidin das als Anhydroformaldehyd-*o*-toluidin bezeichnete Product (*diese Berichte* XVIII, 3302) oder an Stelle des letzteren die Anhydroformaldehydverbindung des Anilins oder des *p*-Toluidins oder rohen Xylidins einwirken. In diesem Falle werden bei Anwendung der Anhydroformverbindung des Anilins, *p*-Toluidins oder Xylidins diese Basen regenerirt. Sie treten nicht oder wenigstens nicht in bemerkbarer Menge bei der Bildung von Diphenylmethankörpern mit in Reaction und spielen überhaupt nur die Rolle des Formaldehydüberträgers an das leicht reagirende *o*-Toluidin. Dasselbe gilt übrigens nicht nur für die Darstellung des Diamidoditolylmethans, sondern auch für die Darstellung des Diamidodiphenylmethans, indem auch für dieses an Stelle des im Haupt-Patent genannten Anhydroformanilins die Anhydroformverbindung eines in Parastellung zur Amidogruppe alkylirten aromatischen Monamins z. B. Anhydroformaldehyd-*p*-toluidin angewendet werden kann. In letzterem Falle wirkt auch das *p*-Toluidin nur als Ueberträger des Formaldehyds an die beiden Anilinmoleküle. Das *p*-Toluidin selbst wird regenerirt. — Sämmtliche so erhaltene Diphenylmethanabkömmlinge geben bei der Oxydation mit primären aromatischen Basen Farbstoffe der Rosalinreihe. — Mit Zuhülfenahme dieser Reactionen ist man in der Lage, nach Belieben ein Fuchsin mit 19, 20, 21 oder 22 Atomen Kohlenstoff darzustellen.

Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Co. in Elberfeld.  
Verfahren zur Darstellung von Diamidodiphenylmethanbasen. (D. P. 55848 vom 24. Februar 1889, Kl. 22.) Die Ueberführung der Amidobenzylbasen in die entsprechenden Diamidodiphenylmethanderivate geschieht durch Erhitzen der Halogensalze ersterer auf Temperaturen von 160—250° C. am besten in geschlossenen Gefässen. Die Umsetzung erfolgt nach der Gleichung:



Sie gelingt bei den secundären Amidobenzylbasen, wie z. B. Amidobenzylanilin, leicht im offenen Gefässe, doch ist es des

<sup>1)</sup> Diese Berichte XVIII, 3302.

Sauerstoffes der Luft halber zweckmässiger, im geschlossenen Gefässe zu arbeiten, um Oxydationswirkungen zu vermeiden. Die tertiären Basen, wie Amidobenzyläthylanilin, müssen im Autoclaven erhitzt werden, weil sonst leicht die Alkylgruppen als Halogenalkyl abgespalten werden.

Als Beispiel diene die Vorschrift zur Darstellung des Amidodiphenylmethans: 10 kg salzsaures Amidobenzylanilin werden in einem emaillirten eisernen Kessel oder Autoclaven unter Luftabschluss 8—12 Stunden lang auf 180—220° C. erhitzt. Die so erhaltene Masse wird alsdann entweder in wenig Wasser (5—10 kg) gelöst und aus dieser concentrirten Lösung des Hydrochlorat mit concentrirter Salzsäure (15—20 kg) gefällt, oder es wird zweckmässiger die Masse in Sprit gelöst und durch Zusatz der molecularen Mengen Schwefelsäure (5 kg) als Sulfat in sehr reiner Form gefällt. In gleicher Weise geschieht die Umwandlung der anderen Amidobenzylbasen.

Die Diamidodiphenylmethanbasen sollen zur Darstellung von Triphenylmethan-Farbstoffen, sowie zur Darstellung von Disazo-Farbstoffen dienen. Diese Basen lassen sich nämlich mit der grössten Leichtigkeit diazotiren und geben dann nach den bekannten Methoden substantiv Baumwoll-Farbstoffe. Ebenso verbinden sie sich mit Leichtigkeit mit Diazoverbindungen zu Amidoazokörpern, welche sich wieder weiter zu Tetrazokörpern verarbeiten lassen.

Technisch werthvoll haben sich gezeigt:

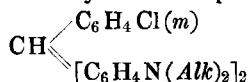
1. Aus Amidobenzylanilin das Diamidodiphenylmethan.
2. Aus Amidobenzyl-*o*-toluidin das Amidophenyl-*o*-amidotolylmethan.
3. Aus Amidobenzylxylylidin das Amidophenylamidoxylylmethan.
4. Aus Amidobenzylbenzidin das Amidophenyldiamidodiphenylmethan.
5. Aus Amidobenzylanisidin das Amidophenyl-*o*-methoxyamidophenylmethan.
6. Aus Amidobenzyltolidin das Amidophenyldiamidoditolylmethan.

Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning in Höchst a. M. Verfahren zur Darstellung blaugrüner Farbstoffe aus der Malachitgrün-Reihe. (D. P. 55621 vom 13. Juni 1890, Kl. 22.) Auch die Sulfosäuren aus den *m*-Chlor-tetralkyldiamidotriphenylcarbinolen, ebenso wie die Sulfosäuren aus den *m*-Oxy- und *m*-Amido-Abkömmlingen der Farbstoffe der Malachitgrünreihe (s. Patent 46384<sup>1)</sup> und 48523<sup>2)</sup>) sind echte blaugüne Säurefarbstoffe. Dieselben werden ganz ähnlich wie die entsprechenden

<sup>1)</sup> Diese Berichte XXII, 3, 213.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XXII, 3, 719.

*m*-Oxy- und *m*-Amidoderivate durch Oxydation der Sulfosäuren aus den *m*-Chlortetralkyldiamidotriphenylmethanen oder durch Sulfurirung der *m*-Chlortetralkyldiamidotriphenylcarbinole dargestellt. Nach den bis jetzt bekannten Methoden gelingt es nur schwer, reine, nur in der Metastellung chlorirte Leukobasen der Malachitgrünreihe zu erhalten. Reiner *m*-Chlorbenzaldehyd ist ein sehr kostspieliger Körper, so dass jeder technische Erfolg ausgeschlossen ist, wenn man denselben als Ausgangsmaterial für diese Basen wählt. Das neue Verfahren zur Herstellung der *m*-Chlortetralkyldiamidotriphenylmethane



gründet sich auf die Anwendung der von Sandmeyer<sup>1)</sup> oder der von Gattermann<sup>2)</sup> gefundenen Umwandlung von Diazoverbindungen mittelst Kupferchlorür bezw. molecularem Kupfer in Halogenverbindungen auf *m*-Diazotetralkyldiamidotriphenylmethane. Die *m*-chlorirten Leukobasen der Malachitgrünreihe werden sulfurirt und die entstandenen Leukosulfosäuren oxydirt oder mit dem nämlichen Erfolg die durch Oxydation der Leukobasen erhaltenen *m*-Chlortetralkyldiamidotriphenylcarbinole sulfurirt.

**Farben.** J. B. Tibbits in Hoosack, New-York (V. St. A.) Herstellung von Bleiweiss auf elektrolytischem Wege (D. P. 54542 vom 12. November 1889, Kl. 22). Die Herstellung von Bleiweiss geschieht in der Weise, dass man eine Lösung eines Alkalinitrats der Elektrolyse mit Bleielektroden unterwirft und während derselben in das elektrolytische Bad einen Strom von Kohlendioxyd in solcher Menge einführt, als genügend ist, um das durch die Elektrolyse gebildete Bleihydroxyd in basisches Bleicarbonat umzuwandeln.

A. von Pereira in Stuttgart. Tempera- und Majolika-Malverfahren (D. P. 54511 vom 17. November 1889, Kl. 22). In der neuen Maltechnik ist es Vorschrift, dass Bilder mit Oelfarbe auf Oelgrundirung mit Siccatif und Asphalt und allerlei ähnlichen Ingredienzien gemalt werden. Diese Maltechnik führt verschiedene Uebelstände mit sich, und besonders ist das Nachdunkeln und Springen der modernen Bilder, welches dieselben schon nach einigen Jahren vollkommen verändert, eine Folge derselben. Durch das vorliegende neue Tempera- und Majolika-Malverfahren sollen alle diese Uebelstände beseitigt werden. Dasselbe besteht darin, dass die Farben in einer Mischung aus Glycerin und Honig angerieben und mit einem Mal-

<sup>1)</sup> Diese Berichte XVII, 1633.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XXIII, 1218.

mittel, welches aus in Wasser gelöster, mit Essigsäure versetzter Hausenblase (event. auch Leim) besteht, aufgetragen werden, worauf nach dem Eintrocknen ein Lackiren des Gemäldes stattfindet.

**Lacke, Firnisse.** E. Pietzcker in Hamburg-Pöseldorf. Verfahren zur Herstellung von Harzölfirnis (D. P. 54510 vom 22. October 1889, Kl. 22). Die Herstellung dieses Harzölfirnis geschieht in der Weise, dass geschmolzenes Harz, in welchem ein Trockenmittel, z. B. harzsaures Mangan oder leinölsaures Mangan bzw. die gleichen Blei- oder Kupferverbindungen, gelöst wird, mit einer der folgenden Schwefelverbindungen: unterschwefligsaures Kali, -Natron, -Kalk, -Magnesia, -Blei, -Zink, schwefligsaures Kali, -Natron, -Kalk, -Barium, -Strontium, -Magnesia, -Blei, -Mangan, -Zink, Schwefelkalium, -Natrium, -Barium, -Strontium, -Kalk erhitzt und durch Zusatz von mit Trockenmitteln behandeltem Harzöl in Firnis verwandelt wird; oder aber durch Erhitzen von Harzöl, in welchem Harz und ein Trockenmittel gelöst ist, mit einer der genannten Schwefelverbindungen.

G. H. Smith in West Kensington (England). Neuerungen in der Behandlung von Harzen behufs Herstellung von Lacken, Firnissen und ähnlichen Stoffen. (D. P. 54794 vom 14. Mai 1889, Kl. 22.) Zur Herstellung von Lacken aus Animegummi, Sierra-Leonagummi, Accragummi, Kauriharz, Manillaharz, Bernstein und süd-amerikanischen Copalharzen, wird das durch Patent 32083<sup>1)</sup> geschützte Verfahren derart abgeändert, dass man das zerkleinerte und in dünnen Schichten ausgebreitete Harz bei einer seinen Schmelzpunkt nicht erreichenden Temperatur (bis 100°) durch Einwirkung der Dämpfe von Phenol, Kresol allein oder im Gemisch mit Terpentinöl, Methylalkohol aufschwellt und dass so aufgeschwellte Harz durch fortgesetzte Behandlung mit immer frischen heißen Dämpfen der genannten Lösungsmittel in Lösung bringt.

Ph. Helbig, H. Bértling und Fr. Reineke in Baltimore (V.-St.). Herstellung eines säurebeständigen Firnisses. (D. P. 55225 vom 14. Mai 1890, Kl. 22.) Baumwollsamöl wird mit flüssigem Blei versetzt und damit so lange geschüttelt, bis das Oel in Folge der Auflösung des Bleies die Dickflüssigkeit von Oelfarbe zeigt. Der Firnis eignet sich zum Schutz von Metall- und Holzflächen gegen Rostbildung und zerstörende Einflüsse.

**Metalle.** L. Grabau in Hannover. Darstellung von metallischem Natrium durch Elektrolyse von Kochsalz auf feuerflüssigem Wege. (D. P. 56230 vom 20. September 1890, Kl. 12). Die bisher versuchten und vorgeschlagenen Darstellungs-

<sup>1)</sup> Diese Berichte XXIII, 3, 674.

weisen von metallischem Natrium durch Elektrolyse feuerflüssigen Kochsalzes sind ohne Erfolg geblieben, denn es scheidet hierbei aus dem bei heller Rothgluth schmelzenden Kochsalz kein oder nur äusserst wenig metallisches Natrium aus; dieses verbindet sich vielmehr beim Entstehen sofort mit dem überschüssigen Kochsalz zu dem durch H. Rose und Bunsen bekannt gewordenen Natriumsubchlorid, welches sich in der Schmelze vertheilt und sich theils an der Oberfläche der Schmelze oxydirt, theils durch das am positiven Pol frei werdende Chlor wieder in Chlornatrium zurückverwandelt wird. Diesem Uebelstand soll mit Erfolg durch Herabsetzung der Schmelztemperatur des Kochsalzbades begegnet werden, was durch Zugabe von Chlorcalcium einerseits und Chlorcalcium, Chlorbarium oder Chlorstrontium andererseits erreicht wird. Ein solches Dreisalzgemisch schmilzt schon unter Dunkelrothgluth und soll bei der Elektrolyse 95 pCt. der dem Faraday'schen Gesetz entsprechenden Metallmenge gegen sonst nur 50 pCt. ergeben.

**Metallsalze.** Fr. Staaden in Leun [Kreis Wetzlar] und Chr. Heinzerling in Biedenkopf. Verfahren zur Verwertung geringhaltiger Manganerze. (D. P. 56397 vom 17. Mai 1890; Zusatz zum Patent 50145 <sup>1)</sup> vom 25. Januar 1889, Kl. 12). Bei eisenhaltigen Erzen oder in Gegenden, wo Salzsäure oder Chlormagnesium zur Salzsäurearstellung schwer zu beschaffen ist, soll nach diesem Zusatzpatent statt des im Hauptpatent angegebenen Verfahrens der Aufschliessung mit flüssiger oder gasförmiger Salzsäure schweflige Säure zur Aufschliessung der Manganerze benutzt werden. Das hierbei erhaltene, schwefelsaure Manganoxydul wird durch Wechselersetzung mit Chlorealcium in lösliches Manganchlorür und sich ausscheidenden schwefelsauren Kalk übergeführt. Statt Chlorcalcium kann auch Chlormagnesium verwendet werden; in diesem Falle wird der grösste Theil der schwefelsauren Magnesia durch Eindampfen und Krystallisation entfernt. Die nach beiden Verfahren erhaltene Manganchlorürlauge wird, wie im Hauptpatent angegeben, weiter verarbeitet.

J. Massignon und E. Watel in Paris. Verfahren zur Herstellung von Chromaten und Bichromaten. (D. P. 56217 vom 25. Januar 1890, Kl. 75). Das gepulverte Chromerz wird in Mischung mit kohlen-saurem Kalk unter eventueller Beigabe von kaustischem Kalk oder nur in Mischung mit kaustischem Kalk mit Chlorcalciumlauge durchknetet, zu Ziegeln geformt, getrocknet und in einem Ofen auf die Reductionstemperatur des kohlen-sauren Kalkes erhitzt. Nach erfolgter Umwandlung des kohlen-sauren Kalkes in kaustischen Kalk und Bildung eines Kalkchromits wird das Material aus dem

<sup>1)</sup> Diese Berichte XXIII, 3, 122.

Ofen gezogen und der oxydirenden Einwirkung der Luft überlassen, in Folge dessen chromsaurer Kalk gebildet wird, welcher im Gemenge mit Chlorcalcium, kohlensaurem Kalk, kaustischem Kalk, Eisenoxyd und Gangart erhalten wird. Das Gemenge wird ausgelaugt und das im Rückstand enthaltene Calciumchromat mit einer Lösung von Alkalisulfat oder Carbonat zu Alkalichromat umgesetzt, das eventuell durch Schwefelsäure in Bichromat verwandelt wird. Aus der beim Auslaugen des Gemenges erhaltenen calciumchromathaltigen Chlorcalciumlauge wird mittelst eines Bleisalzes Chromgelb gefällt, worauf die Chlorcalciumlauge in den Betrieb zurückkehrt. Zur Gewinnung von Chlorchromsäure behandelt man das trockene Reductionsgemisch ohne vorherige Auslaugung mit trockenem Salzsäuregas oder mit Schwefelsäure. Zur Darstellung von Chromsäure wird das vom Chlorcalcium durch Auslaugen befreite Reactionsproduct getrocknet und mit Schwefelsäure behandelt. Die Chlorchromsäure soll als kräftiges Oxydationsmittel und in galvanischen Batterien zum Ersatz der Bichromate oder der Chromsäure dienen.

F. M. Lyte und J. Gr. Tatters in London. Verfahren zur Darstellung von wasserfreiem Magnesiumoxychlorid und Magnesiumchlorid. (D. P. 56454 vom 5. Februar 1890. Kl. 12). Wasserfreies geschmolzenes Magnesiumchlorid, welches durch Erhitzen von Ammoniummagnesiumchlorid erhalten wird, wird von porös gebrannten Magnesiablöcken aufgesaugt oder aber auf Magnesia in Pulverform gegossen, worauf die Mischung erhitzt wird, um die Verbindung vollständig zu machen. Oder gepulvertes Ammoniummagnesiumchlorid wird mit ungefähr  $\frac{3}{15}$  seines Gewichtes gepulverter trockener Magnesia gemischt und dann bis ungefähr zum Schmelzpunkt des wasserfreien Magnesiumchlorids, ca.  $300^{\circ}$  C., erhitzt. Es entweicht zunächst Ammoniak, dann etwas Chlorwasserstoff, bis ein Magnesiumoxychlorid,  $MgCl_2 \cdot MgO$ , welches ein wenig mehr Magnesia enthält als dieses, zurückbleibt. — Der Process verläuft in der Weise, dass der Salmiak zerfällt, das Ammoniak entweicht und die freigewordene Chlorwasserstoffsäure sich mit Magnesia zu Magnesiumchlorid unter Bildung von Wasser verbindet. Letzteres entweicht langsam, theils als solches, theils als Chlorwasserstoffsäure. Auf diese Weise wird nicht nur das ursprünglich in dem Doppelsalz enthaltene Magnesiumchlorid, sondern auch noch ebenso viel aus der Verbindung der Magnesia mit der in dem Ammoniumchlorid enthaltenen Chlorwasserstoffsäure erhalten.

**Sulfite.** Ph. Dietz und A. Billing in Cöthen (Anhalt). Absorptionssystem für Calciumbisulfitleugen. (D. P. 55652 vom 18. März 1890, Kl. 12.) Der nach Art der Scrubber wirkende, zur Bereitung von Calciumbisulfitleugen aus Kalkmilch und schwefliger



Säure dienende Apparat ist in einzelne, seitlich zugängliche Abtheilungen getheilt, in welche Wagen oder Schlitten ein- und ausgeschoben werden können. Diese Wagen oder Schlitten sind mit entsprechenden Vertheilungsrahmen, Sprossen und Sieben für das herabtropfende Wasser versehen, um den nach oben steigenden Gasen eine möglichst grosse Absorptionsfläche zu bieten. Anstatt zur Füllung der Wagen oder Schlitten Siebe, Sprossen oder Rahmen zu verwenden, können dieselben auch mit Steinen, Holz-, Koks-, Metallstücken etc., d. h. mit solchen Materialien, die eine möglichst grosse Vertheilungsfläche geben, gefüllt werden. Mehrere solcher Apparate sind zu einem System verbunden.

**Organ. Verbindungen, verschiedene.** H. Propfe in Mannheim. Neuerung in dem Verfahren und Apparat zur continuirlichen Destillation von Theeren und Mineralölen. (D. P. 56221 vom 12. März 1890; Zusatz zum Patente No. 55025<sup>1)</sup> vom 30. Januar 1890, Kl. 12.) Der im Hauptpatent beschriebene Kammerapparat soll des weiteren zur fractionirten Destillation der Theilproducte von Theeren und Mineralölen behufs Reindarstellung der ersteren dienen.

H. Propfe in Mannheim. Neuerung in dem Verfahren und Apparat zur continuirlichen Destillation von Theeren und Mineralölen. (D. P. 56222 vom 16. März 1890; Zweiter Zusatz zum Patente No. 55025 vom 30. Januar 1890, Kl. 12, siehe vorstehend.) Der im Hauptpatent beschriebene Kammerapparat soll allgemein zur Destillation von organischen und unorganischen Körpern dienen.

A. Seibels in Berlin. Verfahren zur Darstellung eines wasserlöslichen Productes aus geschwefeltem Thran. (D. P. 56065 vom 3. Juni 1890, Kl. 12.) Um den durch Erhitzen von Thran mit Schwefel erhaltenen Schwefelthran wasserlöslich zu machen, wird derselbe durch Verrühren mit Kali- oder Natronlauge von ca. 1.285 spec. Gew. verseift. Die gebildete Seife bleibt noch einige Zeit geschützt stehen und ist dann fertig zum Gebrauch.

J. Landini in Paris. Verfahren zur Entfärbung gerbstoffhaltiger Pflanzenauszüge. (D. P. 56304 vom 2. November 1889, Kl. 12.) Die Entfärbung gerbstoffhaltiger Pflanzenauszüge geschieht durch Zusatz von Bleinitrat und Kochen der Lösungen bis zur vollständigen Entfärbung. Nach Bedarf wird der Zusatz von Bleinitrat wiederholt.

---

<sup>1)</sup> Diese Berichte XXIV, 3, 431.

Graf. & Co. in Berlin. Verfahren zur Darstellung von Ozonöl. (D. P. 56392 vom 17. Januar 1890, Kl. 12). Ozonöl wird dargestellt, indem man Ozon bezw. ozonisirten Sauerstoff in Oel leitet, welches das Ozon absorbiert. Sämmtliche fetten Oele, sowohl die trocknenden wie die nicht trocknenden, haben die Eigenschaft gezeigt, das Ozon mehr oder weniger zu binden und energisch festzuhalten. Das Ozonöl soll wegen seiner antiseptischen Eigenschaften in der Wundbehandlung, ferner wegen seines hohen Ozongehaltes, auch innerlich angewendet werden.

Gewerkschaft Messel auf Grube Messel bei Darmstadt. Verfahren zur Darstellung von Tumenolsulfosäure und -sulfon. (D. P. 56401 vom 15. Juni 1890, Kl. 12). Die Darstellung der Tumenolsulfosäure (von Bitumen) geschieht durch Sulfuriren eines Mineralöldestillates von 0.86 bis 0.89 spec. Gewicht oder ähnlicher Kohlenwasserstoffe mittelst rauchender Schwefelsäure von 10 pCt. Anhydridgehalt bei ca. 80°. Die Sulfosäure wird durch Aussalzen abgetrennt und durch wiederholtes Lösen in Wasser und Aussalzen gereinigt. Durch Extrahiren des Natronsalzes mit Aether lässt sich ein der Tumenolsulfosäure entsprechendes Sulfon gewinnen, in welchem jedoch weniger Sauerstoff neben der Sulfongruppe enthalten ist als in der Tumenolsulfosäure. Die Tumenolsulfosäuren sind ausgezeichnet durch die Fähigkeit, in schwach saurer Lösung Gelatine und Leim unter Bildung eines kautschukähnlichen elastisch-fadenziehenden Niederschlages auszufällen.

Zündhölzer. Fr. Lundgren in Stockholm. Zündholz-Schachtelfüllmaschine. (D. P. 55900 vom 1. April 1890, Kl. 78). Das Wesen dieser Maschine besteht darin, dass ein Raum von der lichten Grösse einer Zündholzschachtel mit Zündhölzern angefüllt wird, worauf diese abgetheilten Hölzchen vor das Ende eines Kolbens geführt werden, welcher dieselben in die Innenschachtel führt. Die auf diese Weise gefüllte Innenschachtel wird dann mittels eines zweiten Kolbens in die Aussenschachtel geschoben. Die Innen- und Aussenschachteln werden durch verschiedene Rinnen der Maschine zugeführt, bis sie einander begegnen und in einander geschoben werden.