

Absorption von Brom durch Fettkörper, von Schlagdenhauffen und Braun (*Monit. scient.* 1891, 495. Liefg. pag. 591). Die Verfasser erörtern, wie man verfahren muss, um bei Bestimmung der Bromzahl von Fetten vergleichbare Zahlen zu erhalten. WILL.

Universal-Apparat zur Ausführung genauer und vollständiger Analysen der Industriegase: Leuchtgas, Generatorgas etc., von W. Thörner (*Chem.-Ztg.* 1891, No. 44, p. 767). Der Apparat, dessen Zeichnung im Original wiedergegeben ist, stellt eine Verbesserung des Orsat'schen Gasmessapparates dar. WILL.

Bericht über Patente

von

Ulrich Sachse.

Berlin, den 15. Juli 1891.

Phosphate. O. Jaehne in Vienenburg am Harz. Verfahren zur Darstellung eines pyrophosphathaltigen Düngemittels. (D. P. 57295 vom 1. October 1890, Kl. 16.) Zur Verarbeitung eisenhaltiger, zur Superphosphatfabrikation nicht geeigneter Phosphate, z. B. Coprolithen auf lösliche Pyrophosphorsäure enthaltende Düngemittel, werden solche Phosphate mittelst Bisulfatlösung aufgeschlossen. Der sich ausscheidende Gyps enthält das Eisenoxyd, die Thonerde und die Kieselsäure. Durch Eindampfen der vom Gypse u. s. w. befreiten Lösung bis zur Trockne wird ein gelbliches Salz bestehend aus Natriumsulfat und Monocalciumphosphat erhalten, welches bis zum beginnenden Schmelzen erhitzt wird. Hierbei entsteht ein weisses Salz, bestehend aus Natriumsulfat, pyrophosphorsaurem Kalk und Pyrophosphorsäure, welches gemahlen und als Düngemittel verwendet wird.

Fettindustrie. J. Roos in Frankfurt a. M. Verfahren zur Herstellung eines verseifbaren hellfarbigen Productes aus dunkelbraunem Wollfett. (D. P. 56868 vom 5. August 1890, Kl. 23.) Mittelst des neuen Verfahrens wird aus dem käuflichen dunkelbraunen Wollfett ein gelblichweisses Fettproduct gewonnen,

welches für sich oder im Gemisch mit anderen Fetten zur Herstellung heller Sorten Seife benutzt werden kann. Man führt das Wollfett mit Hilfe von siedendem Wasser und Sodalösung in eine Emulsion über, um es nach Absicht des Erfinders unvollständig zu verseifen, lässt die Flüssigkeit nach Verdünnung mit viel Wasser sich absetzen, entfernt die an der Oberfläche sich ansammelnde Schicht von nicht verseifbaren Cholesterinen und versetzt die verbleibende seifige Emulsion mit verdünnter Säure, worauf das zu gewinnende Fettproduct sich abscheidet. Die Cholesterine können zur Fabrikation von Wachs verwendet werden.

Appretiren. O. Eichholz in Berlin. Glanzwiche für Lederwaaren. (D. P. 55899 vom 7. Februar 1890, Kl. 22.) Die Herstellung der Wiche geschieht durch Sieden von gelbem Bienenwachs mit rectificirtem Bernsteinöl unter Beimengung von erwärmtem Terpentinöl. Zum Schwärzen dient ein Zusatz von Weinrebenschwärze.

W. Reinwald in Stuttgart. Reliefmalerei. (D. P. 56468 vom 22. Mai 1890, Kl. 22.) Das Verfahren, welches zur Decoration von Innenwänden, Friesen, Füllungen u. s. w. dienen soll, ist Folgendes: Auf einen in getupfter Manier hergestellten Untergrund aus Kreide und Leim wird, nachdem er abgeschliffen ist, ein Ornament in fetter Farbe aufgetragen. Nach dem Trocknen der Farbe werden die nicht gedeckten Stellen mittelst Schwammes oder Bürste und Wasser, dem etwas doppelchromsaures Kali zugesetzt ist, behandelt. Hierbei bleibt das mit fetter Farbe gedeckte Ornament erhaben stehen, während die nicht gedeckten Zwischenräume mehr oder weniger tief gewaschen werden. Die Fixirung dieses so hergestellten Reliefflachornamentes erfolgt nach dem Trocknen durch nachträglich aufgesetzte Farben.

Ed. Schmahl in Berlin. Farbenbindemittel. (D. P. 56689 vom 13. Juli 1890, Kl. 22.) Das Bindemittel, welches anstatt Leim Farben zugesetzt werden soll, besteht aus gekochtem Leinöl, Borax, Dextrin, Leim und Roggen- oder Weizenmehl.

Farbstoffe. Kern & Sandoz in Basel (Schweiz). Verfahren zur Darstellung eines wasserlöslichen blauen Farbstoffes aus Gallocyanin. (D. P. 55942 vom 29. September 1889, Kl. 22.) Bei der Einwirkung von Anilin auf Gallocyanin wird ein Molekül Kohlensäure abgespalten und es liegt nicht, wie früher angenommen wurde, das Anilinsalz eines Anilids vor, sondern eine Verbindung, deren Constitution vorläufig noch unaufgeklärt ist. Diese Verbindung, welche an und für sich in Wasser ganz unlöslich ist, lässt sich durch Erhitzen mit Schwefelsäure (66° B.) auf 100°

in eine Sulfosäure überführen, welche ziemlich leicht löslich in heissem Wasser ist. Die Salze derselben sind mit blauvioletter Farbe leicht löslich und eignen sich zum Färben und Drucken.

P. Seidler in Huddersfield (England). Verfahren zur Darstellung einer Disulfosäure der α -Oxynaphtoësäure. (D. P. 56328 vom 4. April 1889, Kl. 22.) Die Disulfosäure der α -Oxynaphtoësäure entsteht, wenn fein gepulverte α -Oxynaphtoësäure unter Abkühlung in die vierfache Menge rauchender Schwefelsäure eingerührt und die Sulfurirung bei 130° nicht übersteigenden Temperaturen zu Ende geführt wird. Die Disulfosäure löst sich leicht in kaltem und in siedendem Wasser. Von der Monosulfosäure des Patentes 51715¹⁾ unterscheidet sie sich dadurch, dass sie beim Erwärmen mit Salpetersäure kein Dinitro- α -naphtol liefert.

Société anonyme des matières colorantes et produits chimiques de St. Denis in Paris. Verfahren zur Darstellung von Disazofarbstoffen des Azoxyanilins und seiner Homologen. (D. P. 56456 vom 20. December 1889, Kl. 22.) Die in der Patentschrift 44045²⁾ nebst Zusätzen beschriebenen Disazofarbstoffe aus den Tetravezverbindungen der Azoxyamine werden hier in der Weise dargestellt, dass znnächst die Nitramine mit Phenolen oder Aminen gepaart und darauf die so erhaltenen nitrirten Azofarbstoffe im alkalischen Bade mit geeigneten Reductionsmitteln wie Zinkstaub, arseniger Säure, Zinn, Zinnoxydul, Traubenzucker oder Formaldehyd behandelt werden.

Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Co. in Elberfeld. Verfahren zur Darstellung blauer Azofarbstoffe. (D. P. 56500 vom 27. August 1889, Kl. 22.) Die Tetravezverbindungen der ätherificirten Oxydiphenylbasen (Monooxydiphenyl und Monoxyphenyltolyl) liefern bei der Combination mit 2 Mol. derjenigen Dioxynaphtalinsulfosäuren, welche sich aus β -Naphtoldisulfosäure R, G und F und der α -Naphtoldisulfosäure S durch Verschmelzen mit Alkali herstellen lassen, bezw. bei der Combination mit 1 Mol. der genannten und 1 Mol. einer anderen Dioxynaphtalinmonosulfosäure Baumwolle direct blaufärbende Azofarbstoffe, welche sich durch ihre grünblaue Nüance auszeichnen.

Chemische Fabrik Grünau, Landshoff & Meyer in Grünau. Verfahren zur Darstellung einer Mono- und einer Disulfosäure des α -Naphtylamins. (D. P. 56563 vom 21. Januar 1890, Kl. 22.) Erhitzt man ein Alkalisalz der Naphtionsäure, am besten unter

¹⁾ Diese Berichte XXIII, 3, 445.

²⁾ Diese Berichte XXI, 3, 766.

Durchleiten eines langsamen Kohlensäurestromes einige Zeit auf 200 bis 250°, so geht dasselbe glatt in das Salz einer neuen isomeren Säure über. Diese Säure unterscheidet sich von allen bekannten α -Naphthylaminsulfosäuren durch ihre grössere Löslichkeit in Wasser. Die verdünnten Lösungen ihrer Salze zeigen im Gegensatz zu den Naphtionaten eine nur schwach röthliche Fluorescenz. Als Derivat des α -Naphthylamins ist sie dadurch gekennzeichnet, dass sie beim Erhitzen mit überschüssigem Kalk oder Mineralsäure α -Naphthylamin abspaltet. — Beim Behandeln mit rauchender Schwefelsäure oder Monochlorhydrin entsteht eine Disulfosäure, welche in verdünnter wässriger Lösung eine charakteristische blaugrüne Fluorescenz besitzt. Beim Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure auf 160° geht diese Säure unter Abspaltung einer Sulfogruppe in die Laurent'sche (1.4)-Säure über.

J. R. Geigy & Co. in Basel (Schweiz). Verfahren zur Darstellung eines gelben Farbstoffes aus der Diazoverbindung der Dehydrothio-*p*-toluidinsulfosäure. (D. P. 56593 vom 25. September 1890; Zusatz zum Patent 53666¹) vom 2. Februar 1890, Kl. 22.) In analoger Weise, wie nach dem Verfahren des Hauptpatentes durch Einwirkung von Ammoniak auf die Diazoverbindung des Primulins ein gelber, ungebeizte Baumwolle färbender Farbstoff entsteht, wird hier die Diazoverbindung der Dehydrothio-*p*-toluidinsulfosäure in einen gelben Farbstoff übergeführt.

Dahl & Co. in Barmen. Verfahren zur Darstellung von Azofarbstoffen aus dem in Alkohol leicht löslichen Thio-metaxyloidin. (D. P. 56651 vom 21. August 1888, Kl. 22.) Erhitzt man 1 Mol. *m*-Xylidin mit 1 bis 2 Atomen Schwefel auf 220—250° und extrahirt die Schmelze mit siedendem starken Alkohol, so wird sie in eine leicht lösliche und eine schwerlösliche Fraction zerlegt. Die leichtlösliche Fraction liefert nach dem Diazotiren bei der Combination mit β -Naphtholsulfosäuren oder Naphtionsäure roth- bis bordeauxfarbige Azofarbstoffe, welche sehr säure- und alkaliecht sind. Die Färbungen auf Wolle sind besonders walkecht, diejenigen auf Seide sehr beständig gegen heisses Wasser und selbst gegen heisse Seifenlösung.

L. Cassella & Co. in Frankfurt a/M. Verfahren zur Darstellung von Farbstoffen aus Neublau. (D. P. 56722 vom 25. December 1889, Kl. 22.) Die unter dem Namen Neublau im Handel befindlichen Farbstoffe werden durch Einwirkung aromatischer Amine in neue Farbstoffe übergeführt. Die Arbeitsbedingungen sind dabei stets so zu wählen, dass das Neublau mit der freien Base in Reaction

¹) diese Berichte XXIV, 3, 180.

treten kann; man mischt also entweder Lösungen von Neublau mit Lösungen der Base, oder man vermischt mit der Lösung eines Salzes und stumpft die Mineralsäure durch Basen ab, oder aber man schmilzt Neublau vorsichtig mit der Base zusammen. Die Farbstoffe, welche so mit Anilin, Toluidin, Xylidin, Naphtylamin, Phenyl- und Toluyldiamin erhalten werden, färben tanningebeizte Baumwolle blau bis grünblau.

Badische Anilin- und Soda-Fabrik in Ludwigshafen a/Rh. Verfahren zur Darstellung eines gelbrothen Farbstoffes aus dem Naphtalinfarbstoff des Patentes 45370¹⁾. (D. P. 56843 vom 14. September 1890, Kl. 22.) Durch Erhitzen der in kaltem Wasser leicht löslichen Farbstoffsulfosäure (Anspruch 4 des Patentes 45370) mit verdünnter Schwefelsäure auf 160—190° wird ein neuer Farbstoff erhalten, welcher die thierische Faser in saurem Bade gelbroth färbt.

Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Co. in Elberfeld. Verfahren zur Darstellung von amidobenzylirten Basen. (D. P. 56908 vom 24. Februar 1889, Kl. 22.) Die bisher nicht ausführbare Reduction der aromatischen Nitrobenzylbasen, wie Nitrobenzylanilin und dessen Homologe und Substitutionsproducte, erfolgt quantitativ, wenn man dieselben in einer Lösung einer aromatischen Base (Anilin, Toluidin u. s. w.) dem gewöhnlichen Reductionsprocess mit Eisenfeile und Salzsäure unterwirft. Nach beendeter Reduction wird mit Soda versetzt und der Eisenschlamm entfernt. Durch Abblasen mit Dampf oder fractionirte Destillation wird dann die Amidobenzylbase gewonnen. Die so dargestellten Amidokörper: *p*-Amidobenzylanilin, *p*-Amidobenzylmethylanilin, *p*-Amidobenzyläthylanilin, *p*-Amidobenzyl-*o*-toluidin, *p*-Amidobenzyl-*m*-xylidin, *p*-Amidobenzylbenzidin, *p*-Amidobenzyl-*p*-phenylendiamin, *p*-Amidobenzyl-*o*-anisidin, *p*-Amidobenzyltoluidin, sollen zur Darstellung von Triphenylmethanfarbstoffen dienen.

Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Co. in Elberfeld. Verfahren zur Darstellung von Alizarinmonosulfosäure. (D. P. 56951 vom 8. Mai 1890, Kl. 22.) Die in der Patentschrift 56952 (vergl. nachstehend) beschriebene Alizarindisulfosäure wird mit Wasser auf 200° oder mit Schwefelsäure von 60° B. auf 180° erhitzt, wobei eine Sulfogruppe abgespalten wird. Das erhaltene Product stellt sich als ein Gemenge zweier isomeren Monosulfosäuren dar; beim Verschmelzen mit Aetzkalkalien liefert es ein Gemenge von Flav- und Anthrapurpurin.

¹⁾ Diese Berichte XXI, 3, 921.

Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Co. in Elberfeld. Verfahren zur Darstellung von Alizarindisulfosäure. (D. P. 56952 vom 8. Mai 1890, Kl. 22; siehe vorstehend.) Trocknes gepulvertes Alizarin wird mit einem Ueberschuss von rauchender Schwefelsäure langsam auf 135—140° erhitzt. Etwa nach 6 Stunden ist die Bildung des Disulfosäuregemisches beendet. Das Reaktionsgemisch wird in Wasser gegossen, aufgeköcht und die Disulfosäure durch Zusatz von Chlorkalium ausgeschieden; durch Kochsalz lässt sich die Ausscheidung nicht bewirken. Die so erhaltene Säure stellt ein Gemenge zweier isomerer Säuren dar. Die Farbe ihrer alkalischen Lösung ist blauviolett; die auf gebeizter Wolle erzielten Färbungen sind bedeutend blauer als die entsprechenden der gewöhnlichen Alizarinmonosulfosäure.

H. Köhler in Gössnitz (Sachsen-Altenburg). Verfahren zur Einführung von Säureradicalen in den Kern aromatischer Amine. (D. P. 56971 vom 14. December 1889, Kl. 22.) Acetanilid wird mit Eisessig und Condensationsmitteln (syrupöse Phosphorsäure) 45 Stunden lang auf dem Sandbade erhitzt, die Schmelze mit verdünnter Salzsäure aufgeköcht und die entstandenen Basen mit Alkali gefällt. Bei dieser Reaction tritt zunächst eine Acetylgruppe in den Kern des Acetanilids ein, während die in der Amidogruppe befindliche bei der späteren Behandlung austritt, so dass Amidoacetophenon gebildet wird. Statt des Acetanilides können auch andere Säurederivate z. B. Benzanilid zur Darstellung derselben Körper verwendet werden; ebenso kann das Anilid durch die Säurederivate anderer aromatischer Amine ersetzt werden.

L. Durand, Huguenin & Co. in Hüningen (Elsass). Verfahren zur Darstellung neuer Farbstoffe aus dem im Patent 50998¹⁾ beschriebenen blauen Farbstoffe. (D. P. 56991 vom 1. Juli 1890, Kl. 22.) Das nach den Angaben der Patentschrift 50998 durch Condensation von Tanninanilid mit salzsaurem Nitrosodimethylanilin entstehende Blau wird mit einem Ueberschuss von Anilin auf 100—150° erhitzt. Beim Erkalten krystallisirt der neue Farbstoff in kupferglänzenden Blättchen aus. Derselbe wird leicht sulfurirt und sind dessen Sulfosäuren bzw. deren Salze blaue Farbstoffe, welche gebeizte und ungebeizte Wolle und Seide in saurem Bade anfärben.

Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Co. in Elberfeld. Verfahren zur Darstellung violetter und blauer Azofarbstoffe aus der Dioxynaphtalindisulfosäure S. (D. P. 57021 vom 7. Juni 1890, Kl. 22.) Aus der Dioxynaphtalindisulfosäure S

¹⁾ Diese Berichte XXIII, 3, 309.

werden durch Combination mit den Diazoverbindungen von Amidoazobenzol, seinen Homologen und den entsprechenden Sulfosäuren, Naphthylamin und -sulfosäuren, Amidonaphtoläther in Gegenwart von essigsauren, kohlen-sauren oder fixen Alkalien sehr klare, violette, blaue und blaugrüne Säurefarbstoffe erhalten, welche sich durch ein grosses Egalisierungsvermögen und einen hohen Grad von Lichtechtheit auszeichnen.

C. Immerheiser in Würzburg. Verfahren zur Darstellung von Nitro- β -naphtylamin- α -sulfosäure. (D. P. 57023 vom 15. Juli 1890, Kl. 22.) β -Naphtylaminsulfosäure wird in die zehnfache Menge concentrirter Schwefelsäure eingetragen und unter Kühlung mit einer Mischung von starker Salpetersäure und Schwefelsäure versetzt. Nach etwa 12 Stunden wird in Wasser gegossen, wobei sich die Nitronaphtylaminsulfosäure ausscheidet. Zur weiteren Reinigung stellt man das Ammoniumsalz dar, welches aus concentrirter Lösung in Nadelchen auskrystallisirt. Aus diesem erhält man durch Versetzen der wässrigen Lösung mit einer Mineralsäure die freie Nitro- β -naphtylamin- α -sulfosäure in Form eines gelblichbraunen Niederschlages. Die Säure färbt Wolle und Seide mit gelber Farbe.

Dahl & Co. in Barmen. Verfahren zur Darstellung von Azofarbstoffen aus Thioparatoluidinsulfosäuren. (D. P. 57095 vom 10. Januar 1889, Kl. 22.) Tetrazodiphenyl bezw. -tolyl wird in üblicher Weise entweder mit 2 Mol. der aus Dehydrothioto-luidin oder aus der Primulinbase durch Sulfuriren erhaltenen Sulfosäure oder mit 1 Mol. dieser und 1 Mol. Naphtionsäure bezw. Salicylsäure gekuppelt. Die Farbstoffe färben ungebeizte Baumwolle in alkalischem, mit Kochsalz versetzten Bade an, und zwar färben dieselben, mit Ausnahme des orangerotheren Naphtionsäurefarbstoffes, die Faser gelb.

Dahl & Co. in Barmen. Verfahren zur Darstellung einer Dioxynaphtalinmonosulfosäure aus α -Naphtylamindisulfosäure. (D. P. 57114 vom 28. December 1889, Kl. 22.) Die Säure wird erhalten durch Verschmelzen des Natronsalzes der α -Naphtylamindisulfosäure II des Patentes 41957¹⁾ mit Aetznatron. Gemäss ihrer Entstehung aus einem α -Naphtylaminderivat muss sie eine Hydroxylgruppe in der α -Stellung enthalten. Sie krystallisirt aus salzhaltigem Wasser in schmalen Blättchen, die in kaltem Wasser ziemlich schwer löslich sind.

Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Co. in Elberfeld. Verfahren zur Darstellung rother basischer Farbstoffe aus Benzil und Nitrobenzilen. (D. P. 57151 vom 28. December 1889,

¹⁾ Diese Berichte XXI, 3, 119.

Kl. 22.) Diketone, wie z. B. Benzil, Mono- und Dinitrobenzil lassen sich leicht mit alkylsubstituirten Oxyanilinen zu rothen basischen Farbstoffen vereinigen, wenn man sie mit oder ohne Anwendung wasserentziehender Mittel bei Temperaturen von 100—150° zusammenschmilzt. Die mit vier Molekülen *m*-Oxydimethyl- bzw. *m*-Oxydiäthylanilin gewonnenen Farbstoffe werden als grüne, metallglänzende, spröde Massen erhalten. Sie sind in kaltem Wasser schwer, sehr leicht aber in heissem, eventuell schwach angesäuertem Wasser löslich.

Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Co. in Elberfeld. Verfahren zur Darstellung blauer Azofarbstoffe aus Tetrazodiphenoläthern und Dioxynaphtalinmonosulfosäuren. (D. P. 57166 vom 20. August 1889, Kl. 22.) Durch Ersatz der in dem Verfahren des Patentes 53567¹⁾ verwendeten Dioxynaphtalinmonosulfosäuren durch diejenigen Isomeren, welche beim Verschmelzen der α -Naphtoldisulfosäure S (Patent 40571²⁾) und der β -Naphtoldisulfosäure F (Patent 44079³⁾) mit Alkalien entstehen, erhält man blaue Farbstoffe, welche sich durch ihre Klarheit und Lichtechtheit auszeichnen.

Société anonyme des matières colorantes et produits chimiques de St. Denis in Paris. Verfahren zur Darstellung eines wasserlöslichen blauen Farbstoffes der Indulinreihe. (D. P. 57167 vom 6. Februar 1890, Kl. 22.) *p*-Diamidoazoxybenzol, Anilinchlorhydrat und Anilin werden nach und nach auf 160° erhitzt und eine Stunde lang auf dieser Temperatur erhalten. Die abgekühlte Schmelze wird mit heissem Wasser und Salzsäure ausgezogen und aus der filtrirten Lösung der Farbstoff mit Kochsalz und Chlorzink gefällt. Derselbe färbt tannirte Baumwolle in dunkel violettblauen Nüancen und ist sehr widerstandsfähig gegen Licht und Seife.

1) Diese Berichte XXIV, 3, 56.

2) Diese Berichte XX, 3, 667.

3) Diese Berichte XXI, 3, 767.