

## Bericht über Patente

von

Ulrich Sachse.

Berlin, den 15. August 1891.

**Farbstoffe.** Badische Anilin- und Sodafabrik zu Ludwigshafen a. Rh. Verfahren zur Darstellung von Azofarbstoffen aus Naphtolsulfamidulfosäure (D. P. 57907 vom 31. März 1889, Zusatz zum Patent 57484<sup>1)</sup> vom 31. März Kl. 22). Durch Vereinigung der im Patent 53934<sup>2)</sup> beschriebenen  $\zeta$ -Naphtolsulfamidulfosäure mit Diazverbindungen entstehen Azofarbstoffe, welche ganz eigenthümliche, bisher noch nicht beobachtete Umwandlungen erleiden, wenn sie mit conc. Schwefelsäure in Berührung gebracht, oder der Einwirkung von kaustischen oder kohlen-sauren Alkalien, Ammoniak, Ammoncarbonat etc. unterworfen werden. Im ersteren Fall tritt eine Aenderung der Farbe nach der minder brechbaren Seite des Spectrums ein z. B. von violett nach gelbroth, im letzteren ein Umschlag der gelbrothen bis violetten Farbe in gelb bis violettroth.

Die so entsehenden Farbstoffe scheinen zum Theil identisch mit den entsprechenden aus der  $\zeta$ -Naphtoldisulfosäure zu sein; nach der Umwandlung mittelst Alkalien ist in ihnen noch das aus der Sulfamidulfosäure stammende Stickstoffatom vorhanden. Sie sind fast alle krystallisirbar, in Wasser bei Gegenwart von wenig Alkali meist sehr leicht löslich und zum Theil schwer aussalzbar. Sie färben Wolle im sauren Bad mit blauerer Tönen als die ursprünglichen Farbstoffe.

Badische Anilin- und Soda-Fabrik in Ludwigshaven a. Rh. Verfahren zur Darstellung einer  $\alpha$ -Naphtolmonosulfosäure. (D. P. 57910 vom 22. Februar 1890, Kl. 22). Durch Eliminirung der Amidogruppe und Ersatz einer Sulfogruppe durch Hydroxyl entsteht aus der  $\beta$ -Naphtylamindisulfosäure G (Patent 27378<sup>3)</sup> und Witt, diese Berichte XXI, 3487) eine neue  $\alpha$ -Naphtolmonosulfosäure.

<sup>1)</sup> Diese Berichte XIV, 3 812.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XXIV, 3, 243.

<sup>3)</sup> Diese Berichte XVII, 3, 267.

Es ist hierbei gleichgiltig, in welcher Reihenfolge diese Operationen vorgenommen werden; man verfährt entweder so, dass man die Diazoverbindung der Amido-*G*-säure durch Kochen mit Alkohol zersetzt und die so entstehende Naphtalindisulfosäure mit Aetzkalkien bei 200—220° verschmilzt, oder man verwandelt die nach Angabe der Patentschrift 53076 <sup>1)</sup> aus der Amido-*G*-säure dargestellte Amidonaphtolsulfosäure in die Diazoverbindung und zersetzt letztere durch Kochen mit Alkohol.

Die so entstehende Naphtolmonosulfosäure enthält die substituierenden Gruppen in der Stellung 1. 3 und ist ein Derivat des  $\alpha$ -Naphtols; sie soll zur Darstellung von Azofarbstoffen dienen. Das Natronsalz, sowie die freie Säure sind in Wasser und Alkohol leicht löslich.

Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Co. in Elberfeld. Verfahren zur Darstellung blauer bis grünblauer Azofarbstoffe aus Tetrazodiphenyl oder ähnlichen Körpern,  $\alpha$ -Naphtylamin und Dioxynaphtalinmonosulfosäure S. (D. P. 57912 vom 6. August 1890, Kl. 22.) Beim Verschmelzen der Naphtoldisulfosäure S des Patentes 40571 <sup>2)</sup> mit Alkalien, entsteht eine Sulfosäure des 1, 8-Dioxynaphtalins (als Dioxynaphtalinmonosulfosäure S bezeichnet), welche dadurch ausgezeichnet ist, dass sie, in Azofarbstoffcombinationen eingeführt, die blauesten bezw. grünsten Producte liefert. Besonders werthvoll sind wegen ihrer indigblauen, klaren Nuance diejenigen Azofarbstoffe, welche entstehen, wenn man 1 Molekül Tetrazoverbindung mit 1 Molekül  $\alpha$ -Naphtylamin vereinigt, das gebildete Zwischenproduct weiter diazotirt und dieses entweder in alkalischer oder besser in essigsaurer Lösung auf die Dioxynaphtalinmonosulfosäure S einwirken lässt. Zur Anwendung gelangen die Tetrazoverbindungen von Diphenyl, Ditoly, Phenyltoly, Aethoxydiphenyl, Aethoxyphenyltoly.

Badische Anilin- und Sodafabrik in Ludwigshafen a/Rh. Verfahren zur Darstellung blauer Farbstoffe aus symmetrischer *m*-Dioxybenzoësäure. (D. P. 57938 vom 15. Juli 1890, Kl. 22.) Durch Erwärmen von symmetrischer Dioxybenzoësäure mit salzsaurem Nitrosodimethyl- bezw. Nitrosodiäthylanilin bei Gegenwart eines Lösungsmittels, wie Wasser, Alkohol oder Eisessig, entstehen blaue Farbstoffe. Dieselben bilden metallglänzende, violettschwarze Nadeln, welche in kaltem Wasser schwer, in Alkalien dagegen leicht mit blauer Farbe löslich sind. Die Lösungen in Alkohol sind violett und besitzen eine starke rothe Fluorescenz. Die Farbstoffe eignen sich nicht nur zum Färben für sich, sondern auch in Verbindung mit anderen auf Chrombeize ziehenden Farbstoffen.

<sup>1)</sup> Diese Berichte XXIV, 3, 52.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XXI, 3, 667.

Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning in Höchst a/M. Verfahren zur Darstellung von Verbindungen, welche die Atomgruppe CS enthalten. (D. P. 57963 vom 1. August 1890, Kl. 22.) Bei Einwirkung von Schwefel auf gewisse Verbindungen, welche die Methylengruppe enthalten, werden die beiden Wasserstoffatome des Methylens durch Schwefel ersetzt. Man erhält so durch Erhitzen von Schwefel mit Benzylanilin auf 220° Thiobenzanilid (Schmp. 98°), aus Tetramethyl- und aus Tetraäthylidamidodiphenylmethan das Tetramethyl- und das Tetraäthylidamidothiobenzophenon. Beide Verbindungen besitzen keinen constanten Schmelzpunkt. Das Methylderivat ist identisch mit dem in diesen Berichten XX, 1731, beschriebenen, das Aethylderivat mit dem in der Patentschrift 39074<sup>1)</sup> genannten Körper.

A. Leonhardt & Co. in Mühlheim (Hessen). Verfahren zur Darstellung grüner Azinfarbstoffe. (D. P. 56990 vom 24. Juni 1890, Kl. 22; Zusatz zum Patente 54087<sup>2)</sup> vom 24. December 1889.) Ebenso wie im Allgemeinen bei der Meldola'schen Reaction die Nitrosokörper durch analog wirkende Substanzen, wie Chlorimide, ersetzt werden können, so wird hier in dem Verfahren des Hauptpatentes Chinondichlorimid verwendet. Die erhaltenen Farbstoffe sind denjenigen des Hauptpatentes ganz ähnlich.

Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning in Höchst a/M. Verfahren zur Darstellung von Farbstoffen durch Einwirkung von primären Aminen auf das Condensationsproduct von Nitrosodialkylanilin mit  $\beta$ -Naphtholsulfosäure. (D. P. 56992 vom 6. Juli 1890, Kl. 22.) Rothgraue bis grüne Wollfarbstoffe entstehen, wenn man auf das Condensationsproduct von Nitrosodialkylanilin auf  $\beta$ -Naphtholmonosulfosäure (Schäffer) primäre aromatische Amine, wie Anilin, seine Homologen und Mononitroderivate, *p*-Phenylendiamin, Naphthylamin, Amidophenol, Amidosalicylsäure, Naphthionsäure, *p*-Amidodiphenylamin und dessen Sulfosäure unter Zusatz von verdünnter Natronlauge einige Stunden einwirken lässt. Die Derivate aus dem Nitrosodimethylanilin-Condensationsproduct lösen sich leicht in Wasser mit rothbrauner Farbe, diejenigen der Diäthylreihe dagegen bei weitem schwerer und mit violetter Farbe. Die freien Sulfosäuren, besonders diejenigen der Diäthylreihe, sind in Alkohol ziemlich leicht löslich.

R. Hirsch in Berlin. Verfahren zur Darstellung von Phenyläther und Oxydiphenyl, sowie deren Homologen. (D. P. 58001 vom 10. Juni 1890, Kl. 22.) Werden die wässerigen

<sup>1)</sup> Diese Berichte XX, 3, 274.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XXIV, 3, 238.

Lösungen von salzsaurem Diazobenzol, *o*- und *p*-Diazotoluol oder Diazo- $\alpha$ -naphtalin mit Phenol durchgeschüttelt, so lösen sich die Diazoverbindungen in demselben auf. Die erhaltenen Lösungen sind bei niedriger Temperatur ziemlich beständig, bei höherer zersetzen sie sich unter Stickstoffentwicklung. Man erhält als Reactionsproduct ein Gemenge mehrerer Körper — beispielsweise beim Diazobenzol — die isomeren Verbindungen: Phenyläther,  $C_6H_5 \cdot O \cdot C_6H_5$ , und *p*-Oxydiphenyl,  $C_6H_5 \cdot C_6H_4 \cdot OH$ ; in geringer Menge entsteht auch der Aether des letzteren:  $C_6H_5 \cdot C_6H_4 \cdot OC_6H_5$ . Dieselben lassen sich durch fractionirte Destillation, besser durch ihr verschiedenes Verhalten gegen Natronlauge von einander trennen. Die Homologen des Anilins verhalten sich durchaus ähnlich. Dargestellt wurden: Phenyläther, Phenyl-*o*- u. *p*-tolyläther, Phenyl- $\alpha$ -naphtyläther und die entsprechenden Oxyphenylverbindungen des Phenyls, Tolyls und Naphtyls.

Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Co. in Elberfeld. Verfahren zur Darstellung von beizenfärbenden Hydrazinfarbstoffen aus Dioxyweinsäure. (D. P. 58069 vom 17. November 1890, Kl. 22.) Wendet man bei der Darstellung von Hydrazinfarbstoffen nach Art der Tartrazine (Pat. 34294<sup>1)</sup>) an Stelle von Hydrazinsulfosäuren die Hydrazincarbonsäuren an, so erhält man echte, beizenfärbende Farbstoffe, welche sich im Gegensatz zum Tartrazin infolge der in ihnen enthaltenen Carboxylgruppe zum Drucken eignen, wenn man sie mit Chromsalzen fixirt.

Zur Verwendung gelangen die Hydrazine der *m*-Amidobenzoësäure, *m*-Amidosalicylsäure und *p*-Amidosalicylsäure; dieselben liefern bei der Condensation mit Dioxyweinsäure gelbe bis braunrothe Farbstoffe.

Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning in Höchst a/M. Verfahren zur Darstellung von Diphenyldiamidodiphenylmethan. (D. P. 58072 vom 18. März 1890; II. Zusatz zum Patente zu 53937<sup>2)</sup> vom 27. November 1889, Kl. 22.) Wendet man bei der im Hauptpatent beschriebenen Reaction secundäre Basen an Stelle der primären an, so erhält man dementsprechend secundäre Basen der Diphenylmethanreihe. So condensirt sich Diphenylamin mit Formaldehyd zu dem Körper  $C_{25}H_{22}N_2$ , dem Diphenyldiamidodiphenylmethan. Dasselbe scheidet sich aus dem Reactionsgemisch als feste, krystallinische Masse aus, die sich beim Stehen an der Luft gelbbraun färbt. Fast in allen indifferenten Lösungsmitteln ist es unlöslich, nur in aromatischen Basen löst es sich leicht; in verdünnten Säuren ist es unlöslich, in conc. Schwefelsäure löst es sich beim Erwärmen unter Bräunung.

<sup>1)</sup> Diese Berichte XIX, 3, 74 und XX, 1, 840.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XXIV, 3, 235 und 503.

H. Koch in Marburg. Verfahren zur Darstellung von Azofarbstoffen aus einer neuen Naphtoltrisulfosäure. (D. P. 58076 vom 23. April 1890, Kl. 22.) Aus der in der Patentschrift 38281<sup>1)</sup> beschriebenen Naphtalintrisulfosäure erhält man durch Nitriren und darauffolgenden Ersatz der Nitro- durch die Hydroxylgruppe eine Naphtoltrisulfosäure. Zum Unterschied von der Naphtoltrisulfosäure des Patentes 22038<sup>2)</sup> vereinigt sich die neue Naphtoltrisulfosäure mit allen Diazoverbindungen ohne Ausnahme; die so entstehenden Azofarbstoffe sind durch ihre klare und rein blaustichige Nuance sowie durch Lichtechtheit ausgezeichnet. Durch Wasserabspaltung geht die neue Naphtoltrisulfosäure in ein inneres Anhydrid über unter Bildung einer Naphtosultondisulfosäure.

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. 58160 vom 7. Juni 1890. Zusatz zum Patent 56456<sup>3)</sup> vom 24. December 1889, Kl. 22.) Behufs Darstellung gelber Farbstoffe, welche mit Chromoxyd gebeizte Wolle licht- und seifenecht färben, wird die im Patent No. 56456 beschriebene Reduktionsmethode mittelst Traubenzucker in alkalischer Lösung auf die Nitroazokörper angewandt, welche durch Paarung der Diazoverbindungen folgender Nitramine mit Salycilsäure oder den Kresotinsäuren entstehen. Von Nitraminen kommen zur Verwendung: *m*-Nitranilin, *m*-Nitro-*o*-toluidin, *m*-Nitro-*p*-toluidin und Gemische dieser Verbindungen. Die auf diese Weise entstehenden Azoxyfarbstoffe zeichnen sich durch ihre Echtheit und grünlichgelbe Nuance aus; sie werden am besten in Form von Paste verbraucht.

E. Täuber in Berlin. Verfahren zur Darstellung von Diamidocarbazol und Diamidodimethylcarbazol. (D. P. 58165 vom 2. November 1890, Kl. 22.) Das in diesen Berichten XXIII S. 797 beschriebene Diamidobenzidin geht durch Erhitzen mit Mineralsäuren unter Druck unter Ammoniakabspaltung in ein Diamidocarbazol über. Dasselbe liefert Azofarbstoffe, welche Baumwolle kräftig färben. In analoger Weise erhält man aus Diamido-*o*-Tolidin eine Diamidodimethylcarbazol. Das Diamidocarbazol krystallisirt aus Sprit in silberglänzenden, flachen Nadeln; einen scharfen Schmelzpunkt besitzt die Base nicht, ca. 230<sup>0</sup>; charakteristisch ist das selbst in siedendem Wasser äusserst schwer lösliche Sulfat. Das Diamidodimethylcarbazol bildet ein in feinen, weissen Nadeln krystallisirendes salzsaures und

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

<sup>2)</sup> Diese Berichte XVI, 1, 981.

<sup>3)</sup> Diese Berichte XXIV, 3, 682.

ein ähnliches schwefelsaures Salz; das letztere ist in Wasser wesentlich leichter löslich als das Diamidocarbazolsulfat. Die Base krystallisiert aus Alkohol; Schmelzpunkt ca. 280°.

Badische Anilin- und Soda-Fabrik in Ludwigshafen a/Rh. Verfahren zur Darstellung von Sulfosäuren eines rothen basischen Naphthalinfarbstoffes. (D. P. 58197 vom 5. October 1890, Kl. 22.) Der in der Patentschrift 56843<sup>1)</sup> beschriebene gelbrothe Farbstoff liefert beim Verschmelzen mit Anilin und salzsaurem Anilin eine in kaltem wie in heissem Wasser schwer lösliche Sulfosäure A. Aus dieser Sulfosäure A entsteht durch Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure eine in heissem Wasser leicht lösliche Sulfosäure B; beide gehen beim Erwärmen mit rauchender Schwefelsäure auf dem Wasserbade in eine bereits in kaltem Wasser lösliche Sulfosäure C über. Die letztere stimmt in allen ihren Eigenschaften mit der im Patent-Anspruch 4 des Patentes 45370<sup>2)</sup> beschriebenen leicht löslichen Sulfosäure überein und scheint mit dieser identisch zu sein. Das als Sulfosäure B bezeichnete Product stellt infolge seines Egalisirungsvermögens einen werthvollen Wollfarbstoff dar; derselbe färbt die animalische Faser in saurem Bade bläulich roth. In concentrirter Schwefelsäure lösen sich diese Sulfosäuren mit grüner Farbe.

Badische Anilin- und Soda-Fabrik in Ludwigshafen a/Rh. Verfahren zur Darstellung von Tetramethyl-Diamidothiobenzhydrol. (D. P. 58198 vom 9. October 1890, Kl. 22.) Das Tetramethyldiamidothiobenzhydrol wird dargestellt durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in eine mit Essigsäure schwach angesäuerte alkoholische Lösung von Tetramethyldiamidobenzhydrol. Der Thiokörper scheidet sich in Form von öligen, allmählich erstarrenden Tropfen aus. Beim Erwärmen mit verdünnten Säuren spaltet er Schwefelwasserstoff ab und geht wieder in das gewöhnliche Hydrol über. Die Verbindung schmilzt bei 81°. — Das Product dient zur Herstellung von Farbstoffen, wie z. B. Auramin.

Badische Anilin- und Sodafabrik in Ludwigshafen a. Rh. Verfahren zur Darstellung von Auramin. (D. P. 58277 vom 9. October 1890. Zusatz zum Patente No. 53614<sup>3)</sup> vom 8. August 1889, Kl. 22.) In der Patentschrift No. 53614 ist ein Verfahren beschrieben, um Farbstoffe der Auramingruppe durch Einwirkung von Schwefel auf Tetramethyldiamidodiphenylmethan bei Gegenwart von Ammoniak oder von primären aromatischen Aminen darzustellen. Die

<sup>1)</sup> Diese Berichte XXIV, 3, 684.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XXI, 3, 921.

<sup>3)</sup> Diese Berichte XXIV, 3, 177.

gleichen Farbstoffe entstehen auch, wenn in dem genannten Verfahren an Stelle des Methankörpers das entsprechende Hydrol oder Thiohydrol (Patent 58198, vergl. vorstehend) angewendet werden.

Farbwerk Griesheim a. Main Wm. Noetzel & Co. in Griesheim a. M. Verfahren zur Darstellung von symmetrischem Diamidodiphenylthioharnstoff. (D. P. 58204 vom 27. November 1890, Kl. 22.) Durch Einwirkung von Schwefelkohlenstoff auf *p*-Phenyldiamin in alkoholischer Lösung in der Wärme entsteht der symmetrische Diamidodiphenylthioharnstoff von der Zusammensetzung:  $\text{CS} \left\langle \begin{array}{c} \text{NH} \text{C}_6\text{H}_4 \text{NH}_2 \\ \text{NH} \text{C}_6\text{H}_4 \text{NH}_2 \end{array} \right\rangle$ ; daneben bildet sich in geringer Menge Phenylthioharnstoff:  $\text{CS} \left\langle \begin{array}{c} \text{NH} \\ \text{NH} \end{array} \right\rangle \text{C}_6\text{H}_4$ .

Die Reaction kann in jedem indifferenten Lösungsmittel ausgeführt werden und vollzieht sich auch ohne Anwendung von Wärme nach längerem Stehen des Reaktionsgemisches bei gewöhnlicher Temperatur.

Der Diamidodiphenylthioharnstoff löst sich nur wenig in Alkohol und ist unlöslich in den übrigen, organischen Lösungsmitteln. Aus viel heissem Wasser krystallisiren farblose Nadeln von Schmp. 195°. In Essigsäure, Salzsäure und Sapetersäure ist die Verbindung leicht löslich; mit Pikrinsäure und mit Schwefelsäure entstehen unlösliche, krystallinische Niederschläge.

Der Diamidodiphenylthioharnstoff dient zur Herstellung von Tetra-zofarbstoffen, welche Baumwolle ohne Beize färben.

M. Lange in Amersfoort (Holland). Verfahren zur Darstellung von  $\alpha$ -Nitro- $\alpha$ -naphtylamin. (D. P. 58227 vom 6. September 1890, Kl. 22.) Die  $\alpha$ -Naphtylaminoxaminsäure (diese Berichte VI, 247) liefert beim Nitriren mit der 6fachen Menge concentrirter Salpetersäure (spec. Gewicht 1.36) oder mit einem Gemisch von Salpeter-Schwefelsäure quantitativ die  $\alpha$ -Nitro- $\alpha$ -naphtylaminoxaminsäure; diese Verbindung krystallisirt aus heissem Wasser und Alkohol in hellgelben, feinen Nadeln vom Schmp. 190—195°. Durch Erwärmen mit Alkalien, Alkalicarbonaten oder mit verdünnten Mineralsäuren wird daraus der Oxalsäurerest abgespalten, und man erhält glatt  $\alpha$ -Nitro- $\alpha$ -naphtylamin. Dasselbe ist identisch mit dem von Liebermann dargestellten (Ann. Chem. Pharm. 183, 232); es krystallisirt in gelben Nadeln vom Schmp. 190°; in verdünnten Säuren löst es sich in der Wärme; durch anhaltendes Kochen mit Natronlauge geht es in  $\alpha$ -Nitro- $\alpha$ -naphtol über; durch Reduction erhält man  $\alpha$ - $\alpha$ -Naphtylen-diamin (Ann. Chem. Pharm. 183, 238).

Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Co. in Elberfeld. Verfahren zur Darstellung echter Azofarbstoffe für Färberei und Druck aus Amidocarbonsäuren. (D. P. 58271 vom 10. November 1889, Kl. 22.) Die in der Patentschrift 51504<sup>1)</sup> beschriebenen Azofarbstoffe aus Amidocarbonsäuren vermögen in Folge der Orthostellung der allen diesen Farbstoffen eigenen Hydroxyl- und Carboxylgruppen zu einander mit Chrom einen festen Lack zu bilden, wodurch dieselben zu Färberei- und Druckzwecken gleich gut geeignet sind. Im Patent 55649<sup>2)</sup> ist dann weiter ausgeführt, dass vor allem die Carboxylgruppe der Träger dieser Eigenschaft zu sein scheint. — Dieselben Vorzüge besitzen auch die Farbstoffe, welche aus *o*-, *m*- und *p*-Amidobenzoësäure mit Salicylsäure und den Kresolcarbonsäuren erhalten werden; ferner die Combinationen der Diazverbindungen von *o*- und *p*-Amidosalicylsäure, *o*-Amido-*m*-kresolcarbonsäure, Amido-*p*-oxybenzoësäure, *m*-Amidobenzoësäure, Amidosulfobenzoësäure, Amidosulfosalicylsäure, Amidosulfokresolcarbonsäure, Amidophtalsäure, mit  $\beta$ -Hydronaphtochinon, (1 : 2-Dioxynaphtalin), (1 : 8)-Dioxynaphtalin,  $\alpha$ -Naphtolcarbonsäuren oder  $\beta$ -Naphtolcarbonsäuren; und die Combinationen aus Diazophtalsäure mit *m*-Phenylendiamin,  $\alpha$ -Naphtylamin, Phenol, Resorcin,  $\alpha$ - und  $\beta$ -Naphtol, Salicylsäure und Kresolcarbonsäuren. — Die Farbstoffe besitzen im Allgemeinen eine gelbe bis röthlichgelbe Nüance.

Badische Anilin- und Soda-Fabrik in Ludwigshafen a/Rh. Verfahren zur Darstellung von Farbstoffen aus der Indigoreihe. (D. P. 58276 vom 15. August 1890; Zusatz zum Patente 54626<sup>3)</sup> vom 6. Mai 1890, Kl. 22.) Homologe oder Substitutionsproducte des Indigo entstehen, wenn man die homologen oder substituirten Phenylglycine der in der Patentschrift No. 54626 beschriebenen Umwandlung unterwirft. Dieselben entstehen im allgemeinen durch Erhitzen von 1 Mol. Monochloressigsäure mit 2 Mol. eines aromatischen, primären oder secundären Amins. Als besonders geeignet haben sich die Glycine des *o*-Toluidins und des Monoäthylanilins erwiesen. Das erstere ist bereits von Staats beschrieben (Ber. XIII S. 137), das letztere stellt ein dickes, gelbliches in Wasser lösliches Oel dar. Die daraus dargestellten Indigofarbstoffe gleichen im Allgemeinen dem gewöhnlichen Indigo; in Alkohol sind dieselben wenig löslich, leicht in heissem Anilin. Beim Behandeln mit rauchender Schwefelsäure (oder den bekannten Ersatzmitteln derselben) entstehen wasserlösliche Producte, welche direct zum Färben verwendet werden können.

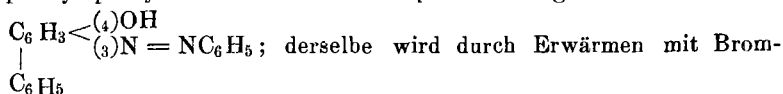
<sup>1)</sup> Diese Berichte XXIII, 3, 441.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XXIV, 3, 491.

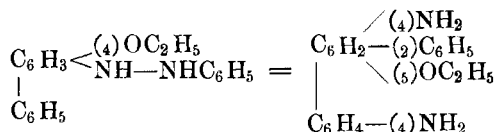
<sup>3)</sup> Diese Berichte XXIV, 3, 380.



R. Hirsch in Berlin. Verfahren zur Darstellung von alkyliertem Oxydiamidotriphenyl. (D. P. 58295 vom 29. August 1890, Kl. 22.) Durch Einwirkung von Diazobenzolehlorid auf *p*-Oxydiphenyl entsteht ein Azokörper von folgender Constitution:



alkyl in alkoholischer Lösung alkyliert und darauf der Reduction unterworfen; dabei entsteht zunächst eine Hydrazoverbindung, welche sich in der sauren Reducionsflüssigkeit, nach Art des Hydrazobenzols in Benzidin, in ein Derivat des Triphenyls in folgender Weise umlagert:



Man fällt die Verbindung, das Phenyläthoxybenzidin, mit schwefelsaurem Natron als schwerlösliches Sulfat. Auf dieselbe Art und Weise werden auch andere Alkyloxydiamidotriphenyle erhalten. Die Sulfate dieser Basen sind in Krystallform, Löslichkeit und sonstigem Verhalten einander sehr ähnlich. Sie sind in heissem Wasser erheblich leichter löslich als schwefelsaures Benzidin und krystallisiren daraus in glänzenden Nadeln. Die salzsauren Salze sind in Wasser und namentlich in freier Salzsäure sehr schwer löslich. Die freien Basen werden aus den wässerigen Lösungen der Salze durch Ammoniak in weissen, amorphen Flocken gefällt, die in Wasser unlöslich, in Alkohol, Aether, Essigsäure und Benzol leicht löslich sind, aber nicht krystallisirt erhalten wurden. Die aus den Basen durch Diazotiren und Combination mit Naphtylaminsulfosäure erhaltenen Farbstoffe färben ungebeizte Baumwolle gelbstichiger als die entsprechende Combination mit Tetrazodiphenyl.

L. Cassella & Co. in Frankfurt a/M. Verfahren zur Darstellung von secundären Disazo- und Tetrazofarbstoffen. (D. P. 58306 vom 28. März 1889, Kl. 22.) Die Verbindungen, welche durch Einwirkung von Diazosulfosäuren auf  $\alpha$ -Naphtylamin entstehen, können nach dem im Patent 39029<sup>1)</sup> beschriebenen Verfahren bekanntlich aufs Neue diazotirt und mit Phenolen etc. combinirt werden. Aehnliche Farbstoffe, welche jedoch bedeutend reiner und besonders blauer resp. grüner als die oben erwähnten sind, entstehen, wenn man das Naphtylamin als Zwischenglied durch Amido-naphtoläther und deren Sulfosäuren ersetzt.

<sup>1)</sup> Diese Berichte XX, 3, 273.

Man erhält drei Gruppen von Zwischenproducten, je nachdem man einwirken lässt:

- a) Diazosulfosäuren auf Amidonaphtoläther,
- b) Diazoverbindungen (nicht sulfurirt) auf Amidosulfonaphtoläther,
- c) Diazosulfosäuren auf Amidosulfonaphtoläther,

welche weiter diazotirt und mit Phenolen etc. combinirt werden.

Von den Naphtoläthern haben sich die Methyl- und Aethylverbindung als brauchbar erwiesen; die angewendeten Amidosulfonaphtoläther werden durch Nitriren und Reduciren der Methyl- bzw. Aethyläther der  $\beta_1$ - $\beta_3$ - und  $\beta_1$ - $\beta_4$ -Naphtolmonosulfosäure dargestellt.

Zur Anwendung gelangen die Diazoverbindungen von: Anilin, *o*-Toluidin, *m*-Xylidin, Sulfanilsäure, *o*-Toluidin-*p*-sulfosäure, Anilin-*o-p*-disulfosäure,  $\alpha$ -Naphtylamin,  $\beta$ -Naphtylamin,  $\beta$ -Naphtylamin- $\alpha$ -monosulfosäure (2 : 8),  $\beta$ -Naphtylamin- $\gamma$ -disulfosäure,  $\alpha$ -Naphtylamin- $\beta$ -disulfosäure (Patent 27346<sup>1)</sup>),  $\beta$ -Naphtylamintrisulfosäure (aus der Säure Patent 22038<sup>2)</sup>), Benzidin, *o*-Tolidin und Benzidin-*o*-disulfosäure; dieselben werden mit  $\alpha$ -Amido- $\beta$ -naphtoläther (1 : 2) bzw. mit  $\alpha$ -Amido- $\beta$ -sulfo- $\beta$ -naphtoläther verbunden, aufs Neue diazotirt und mit folgenden Körpern combinirt:  $\beta$ -Naphtol,  $\beta_1$ - $\beta_4$ -Dioxynaphtalin,  $\beta$ -Naphtol- $\beta$ -monosulfosäure,  $\alpha$ -Naphtol- $\alpha$ -monosulfosäure (1 : 4),  $\beta$ -Naphtoldisulfosäure (R) und *m*-Oxydiphenylamin.

<sup>1)</sup> Diese Berichte XVII, 3, 267.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XVI, 1, 981.