

## Bericht über Patente

von

Ulrich Sachse.

Berlin, den 1. September 1891.

**Lederbereitung.** L. Kopp in Pirmasens (Rheinpfalz). Verfahren zum Imprägniren von Leder. (D. P. 58040 vom 9. September 1890, Kl. 22.) Das Leder wird zunächst mit einem an der Luft verharzenden, mit borsauem Mangan und gebranntem Alaun versetzten Oel (Leinöl) imprägnirt und darauf mit einer alkoholischen Harzlösung überzogen. Es verharzt in Folge dessen nur ein Theil des Firnisses, während der andere in einem zähen, halbflüssigen Zustande verbleibt und dem Leder eine gewisse Geschmeidigkeit bewahrt.

**Anstriche und Farben.** H. Heyne in Landshut (Bayern). Trockenverfahren für Leim- und Gelatinelösungen. (D. P. 57706 vom 6. Februar 1890, Kl. 22.) Das Verfahren besteht darin, dass man Lösungen von Leim oder Gelatine mit Benzin, Terpentinöl oder anderen flüchtigen, gegen Leim und Gelatine indifferenten, über 100° siedenden Stoffen versetzt und dann auf heissen Flächen, Walzen oder dergl. Vorrichtungen trocknet.

Die auf die heissen Flächen gebrachte Mischung verliert zunächst den grössten Theil des Wassers, während beim weiteren Erwärmen der zurückbleibenden zähen Masse das Zusatzmittel sich in Dampf verwandelt, der eine schnelle Austreibung der letzten Reste Wasser aus der Substanz bewirkt.

Bei diesem Prozesse wird die zähe Masse nicht nur vollkommen trocken, sondern auch in einen porösen, pulvrigen Zustand übergeführt.

**G. Larrony in St. André-les-Lille (Frankreich).** Apparat zur Herstellung von gelbem und rothem Bleioxyd. (D. P. 58035 vom 13. März 1890, Kl. 22.) Bei dem Verfahren zur Herstellung von gelbem und rothem Bleioxyd kommen Oefen zur Verwendung, die durch überhitzten Dampf geheizt werden.

In den Zug eines Ofens ist ein Rahmen eingebaut, welcher von einem zweiten Rahmen eingeschlossen ist, so dass dadurch ein Hohlraum gebildet wird, welcher dazu dient, den von einem Dampferzeuger im gleichen Ofen abgehenden Dampf aufzunehmen, um die Rahmen zu erhitzen, wobei dieselben ausserdem noch dem Einfluss der Feuer-gase im Zuge ausgesetzt sind.

Auf Leisten des Rahmenkastens sind Schiefbächer mit dem zu oxydirenden Blei aufgestellt, denen durch Oeffnungen in den Zugwandungen die erforderliche Oxydationsluft zugeführt wird.

**Farbstoffe.** Farbwerk Griesheim a. M., Wm. Noetzel & Co., in Griesheim a. M. Verfahren zur Darstellungsafraninartiger Farbstoffe. (D. P. 58345 vom 8. October 1889, Kl. 22.) Entgegen den Angaben der Patentschrift 19224<sup>1)</sup> findet bei der Einwirkung von salzsaurem Nitrosodimethyl-( $\alpha$ -*äthyl*-)Anilin auf primäre, aromatische Amine bei Gegenwart von Condensationsmitteln, wie Salzsäure, Schwefelsäure, Oxalsäure, Chlorzink und bei einer Temperatur zwischen 90 und 150° C in glatter Weise Farbstoffbildung statt. An Stelle der Amine können auch Amidoazoverbindungen verwendet werden; weniger gut die Sulfosäuren derselben. Je nach der Höhe der Temperatur, der Menge der Salzsäure oder der Dauer der Reaction resultiren rothviolette, rothblaue bis rothgraue Farbstoffe. Diese bilden ähnlich den Safraninen drei Reihen von Salzen, von denen nur die einsäurigen beständig sind und sich auf der Faser fixiren lassen. Sie besitzen zum Theil stark ausgesprochene Fluorescenz sowohl in wässriger als auch in alkoholischer Lösung. Concentrirte Schwefelsäure löst die Farbstoffe mit grüner Farbe auf. Die Farbstoffe färben mit Tannin und Brechweinstein gebeizte Baumwolle sehr waschecht, auch ohne Zusatz Baumwolle direct, am schönsten Wolle in neutralem Bad ohne andern Zusatz. Sie eignen sich zum Theil besonders zum Aufsetzen oder Nüanciren von Indigoblau und zum Druck.

L. Cassella & Co. in Frankfurt a. M. Verfahren zur Darstellung von Farbstoffen aus Disazoverbindungen und Amidonaphtolsulfosäure. (D. P. 58352 vom 3. Juli 1890; II. Zusatz zum Patente 55648<sup>2)</sup> vom 13. October 1889, Kl. 22.) Werthvolle Azofarbstoffe werden erhalten, wenn man in dem im Hauptpatent beschriebenen Verfahren die dort angewendete  $\gamma$ -Amidonaphtolsulfosäure durch eine Isomere der  $\alpha$ -Reihe ersetzt. Dieselbe, als Amidonaphtolsulfosäure *B* bezeichnet, wird in folgender Weise dargestellt: Die  $\beta_1$ - $\beta_2$ -Naphtalindisulfosäure wird nitriert, reducirt und aus

<sup>1)</sup> Diese Berichte XV, 2, 2645.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XXIV, 3, 490 und 815.

der so erhaltenen  $\alpha$ -Naphthylamindisulfosäure durch Erhitzen mit Natronhydrat und der doppelten Menge Wasser unter Druck bei 200—210° eine Sulfogruppe abgespalten und durch Hydroxyl ersetzt. Diese Amidonaphtolsulfosäure *B* liefert mit salpetriger Säure eine in Wasser sehr schwer lösliche, gelbe Diazoverbindung, welche beim Kochen mit Alkohol die  $\beta$ -Naphtholmonosulfosäure (Schäffer) giebt. Das in Wasser leicht lösliche Natronsalz der Amidosäure wird durch den Sauerstoff der Luft nicht verändert; ihre Constitution ist wahrscheinlich:  $\text{OH} : \text{SO}_2\text{H} : \text{NH}_2 = 2 : 6 : 8$ . Die Farbstoffe, welche aus Benzidin und den analogen *p*-Diaminen mit zwei Molekülen der Amidonaphtolsulfosäure *B* in alkalischer Lösung entstehen, sind meist etwas schwer löslich; hervorragende Eigenschaften besitzen die gemischten Azofarbstoffe, welche die Amidonaphtolsulfosäure *B* als einen Componenten besitzen. Die Nuance derselben bewegt sich zwischen braun und violett. Dargestellt werden diejenigen Combinationen, welche entstehen, wenn man die Diazoverbindungen von Benzidin, Tolidin, Diamidoäthoxydiphenyl mit zwei Molekülen Amidonaphtolsulfosäure *B* bezw. mit einem Molekül Amidonaphtolsulfosäure *B* und einem Molekül folgender Körper vereinigt:  $\gamma$ -Amidonaphtolsulfosäure, Phenol, Salicylsäure,  $\alpha$ -Naphthol- $\alpha$ -monosulfosäure,  $\beta$ -Naphtholdisulfosäure *R*, Naphthionsäure,  $\beta$ -Naphthylamin- $\beta$ -monosulfosäure, *m*-Phenylendiamin und *m*-Toluyldiamin.

Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning in Höchst a. M. Verfahren zur Darstellung aromatischer Nitro- und Amidoketone. (D. P. 58360 vom 30. November 1890, Kl. 22.) Durch Condensation von Chloral mit aromatischen Kohlenwasserstoffen bilden sich Producte der allgemeinen Formel:  $\text{CCl}_3 - \text{CH} < \begin{smallmatrix} \text{R} \\ \text{R} \end{smallmatrix}$ ; dieselben gehen leicht durch Salzsäureabspaltung in Aethylenderivate der Formel:  $\text{CCl}_2 = \text{C} < \begin{smallmatrix} \text{R} \\ \text{R} \end{smallmatrix}$  über. Beide Arten von Verbindungen, die Tri- und besonders leicht die Dichlorproducte, spalten bei der Behandlung mit rauchender Salpetersäure oder mit Salpeterschwefelsäure das chlortragende C-Atom ab unter gleichzeitiger Bildung nitrirter Ketone; so entsteht z. B. aus  $\text{CCl}_2 = \text{C} < \begin{smallmatrix} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{smallmatrix} = \text{CO} < \begin{smallmatrix} \text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2 (p) \\ \text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2 (p) \end{smallmatrix}$ . Diese nitrirten Ketone gehen durch Reduction leicht in die entsprechenden Amidoderivate über; dieselben sollen zur Darstellung von Farbstoffen der Triphenylgruppe Verwendung finden. Beschrieben sind: 1. Dinitrodiphenylketon Schmp. 189°, unlöslich in Wasser, krystallisirt gut aus Eisessig. 2. Diamidodiphenylketon Schmp. 237°, wenig löslich in Wasser; Acetylverbindung, Schmp. 235°. 3. Dinitro-di-*p*-tolylketon; krystallisirt aus Essigsäure oder besser Essigäther Schmp. 144°, unlöslich in Wasser. 4. Diamido-di-*p*-tolylketon; krystallisirt aus

sehr verdünntem Alkohol in Prismen, unlöslich in Wasser, Schmp. 171—172°. Acetylverbindung, Schmp. 197—198°.

L. Durand, Huguenin & Co. in Hünigen i. Els. Verfahren zur Darstellung von Sulfosäuren des Basler Blau. (D. P. 58363 vom 4. December 1890, II. Zusatz zum Patente No. 40886<sup>1)</sup> vom 23. September 1886, Kl. 22.) Die nach dem Patent 40886 erhaltenen, unter der Bezeichnung »Basler Neublau« bekannten Farbstoffe werden durch Behandeln mit rauchender Schwefelsäure in Mono- bezw. Polysulfosäuren übergeführt, deren Salze in Wasser leicht löslich sind und gebeizte und ungebeizte Wolle, gebeizte Baumwolle, sowie Seide im sauren Bade in blauen Nuancen färben. Die Polysulfosäuren färben in graueren Tönen als die Monosulfosäure. Die Darstellung geschieht durch Behandlung des Basler Blaus mit der 4 fachen Menge rauchender Schwefelsäure von 20—25 pCt. Anhydridgehalt bei 40—45° bezw. bei 80°.

L. Durand, Huguenin & Co. in Hünigen (Elsass). Verfahren zur Darstellung eines violetten Farbstoffes aus Diphenyl-naphtylendiamin (2:7). (D. P. 58371 vom 6. Januar 1891, III. Zusatz zum Patente No. 40886 vom 23. September 1886, Kl. 22 siehe vorstehend.) Die im Hauptpatent angegebenen Nitrosokörper können durch Chinondichlorimid ersetzt werden. Man erhält durch Einwirkung von 10 kg Chinondichlorimid auf 12 kg Diphenyl-naphtylendiamin (2:7) in 200 kg Methylalkohol bei gewöhnlicher Temperatur einen violetten Farbstoff, der sich in seinen Eigenschaften von den nach dem Verfahren des Hauptpatents dargestellten Producten durch seine grössere Löslichkeit in Wasser und Alkohol, sowie durch die bedeutend rötheren Nüancen seiner Ausfärbungen auf mit Tannin und Brechweinstein gebeizter Baumwolle unterscheidet.

Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Co. in Elberfeld. Verfahren zur Darstellung secundärer Disazofarbstoffe für Druck und Färberei aus der Amidophtalsäure. (D. P. 58415 vom 24. Mai 1889, Kl. 22.) Zur Herstellung beizenfärbender Azofarbstoffe eignen sich auch die Amidophtalsäuren; denn auch diese liefern Producte, welche infolge der in ihnen enthaltenen Carboxylgruppen befähigt sind, mit Chromsalzen einen beständigen, festen Lack zu bilden, der sie zu Druckzwecken geeignet macht. Das Verfahren zur Darstellung dieser Beizenfarbstoffe besteht (analog dem in der Patentschrift 51504<sup>2)</sup> beschriebenen) darin, dass man die Amidophtalsäure zunächst mit 1 Mol.  $\alpha$ -Naphtylamin vereinigt, den gebildeten

<sup>1)</sup> Diese Berichte XX, 3, 756 und XXII, 3, 463.

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

Amidoazokörper diazotirt und auf irgend welche Farbstoffcomponenten einwirken lässt. Als solche werden angewandt:

*m*-Toluylendiamin,  $\alpha$ - und  $\beta$ -Naphtylamin,  $\alpha$ -Naphtylaminsulfosäure (Piria-Witt),  $\beta$ -Naphtylaminmonosulfosäure (Brönnner), Phenol, Resorcin, Salicylsäure,  $\alpha$ - und  $\beta$ -Naphtol,  $\alpha$ -Naphtolmonosulfosäuren [a) Névile-Winther, b) Clève],  $\beta$ -Naphtolmonosulfosäuren [a) Schäffer, b) Patent 18027<sup>1)</sup>],  $\alpha$ -Naphtoldisulfosäure (Patent 45776<sup>2)</sup>),  $\beta$ -Naphtoldisulfosäuren (R und F).  $\alpha$ - und  $\beta$ -Naphtolcarbonsäure, (2-7)- und (1-8)-Dioxynaphtalin,  $\beta_1$ - $\beta_1$ -Dioxy-naphtalinsulfosäure.

Die Nüancen der erhaltenen Farbstoffe bewegen sich zwischen gelbbraun und dunkelrothbraun, und von rothviolett bis stumpfblau.

Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Co. in Elberfeld. Verfahren zur Darstellung von Triphenyl- bzw. Diphenyl-naphtylmethan-Farbstoffen. (D. P. 58483 vom 22. August 1890, Kl. 22.) Das Diamidobenzhydrol und dessen in der Amidogruppe alkylirten Derivate vereinigen sich bei Gegenwart eines geeigneten Condensationsmittels mit den Hydroxylsubstitutionsproducten des Benzols und Naphtalins, sowie mit deren Carbon- und Sulfosäuren zu Leukokörpern, welche bei der Oxydation werthvolle Farbstoffe liefern.

Als Condensationsmittel wird concentrirte Schwefelsäure angewandt. Die Reaction vollzieht sich bei verschiedenen Temperaturen; je nach der Wahl der Componenten muss abgekühlt oder erwärmt werden. Die Darstellung geschieht im Allgemeinen in der Weise, dass die Phenole in eine kalte Lösung von Tetraalkyldiamidobenzhydrol in concentrirter Schwefelsäure allmählich unter Abkühlen und Umrühren eingetragen werden im Verhältniss von 1 Molekül Phenol auf 1 Mol. Hydrol.

Die Combination der Oxycarbon- bzw. der Oxycarbon-Sulfosäuren mit dem Hydrol vollzieht sich durch Eintragen der auf je 1 Mol. berechneten Gewichte der beiden Componenten in die vierfache Menge concentrirter Schwefelsäure.

Das Ende der Reaction erkennt man in allen Fällen an dem Verschwinden der zuerst gelben Farbe der Schmelze; die Leukobase wird aus der mit Eiswasser verdünnten und mit Natronlauge abgestumpften nur noch schwach sauren Flüssigkeit mit essigsaurem Natron ausgefällt und in essigsaurer Lösung mit Bleisuperoxyd zum Farbstoff oxydirt; derselbe wird aus der Lösung seines Chlorhydrats mittelst Kochsalz und Chlorzink als Chlorzinkdoppelsalz abgeschieden.

<sup>1)</sup> Diese Berichte XV, 1, 1352.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XXI, 3, 917.

Die bei der Condensation des Hydrols mit  $\alpha$ - und  $\beta$ -Naphtol entstehenden Leukobasen werden behufs Ueberführung in wasserlösliche Producte mit rauchender Schwefelsäure sulfurirt und dann erst der Oxydation unterworfen.

Als Componenten haben sich brauchbar erwiesen:

Einerseits: Tetramethyl- und unsymmetrisches Dimethyldiäthyl-Diamidobenzhydrol; andererseits: *o*-, *m*-, *p*-Kresol, Resorcin, Pyrogallol,  $\alpha$ - und  $\beta$ -Naphtol, Salicylsäure, Sulfosalicylsäure, *p*-Oxybenzoesäure, *o*-Oxy-*p*-toluylsäure, *p*-Kresol-*o*-carbonsäure,  $\beta$ -Resorecylsäure,  $\alpha$ -Oxynaphtoësäure, Sulfo- $\alpha$ -oxynaphtoësäure,  $\beta$ -Oxynaphtoësäure (gewöhnl.), deren Sulfosäure,  $\beta$ -Oxynaphtoësäure (Schmp. 216°), Gallussäure, *o*-Phenolsulfosäure, *p*-Phenolsulfosäure,  $\alpha$ -Naphtolmonosulfosäuren [Névile-Winther, Clève und (1-8)],  $\beta$ -Naphtol- $\alpha$ -sulfosäure (Patent 18027<sup>1</sup>),  $\beta$ -Naphtol- $\delta$ -monosulfosäure,  $\beta$ -Naphtol- $\beta$ -sulfosäure (Schäffer), Phenoldisulfosäure,  $\beta$ -Naphtoldisulfosäuren (R und G).

Actiengesellschaft für Anilin-Fabrikation in Berlin. Verfahren zur Darstellung rother, violetter und brauner Farbstoffe, welche Baumwolle direct färben. (D. P. 58505 vom 9. Mai 1890, Kl. 22.) Substantive, rothe, violette und braune Hexa-Azofarbstoffe, welche sich von den seither bekannten durch grosse Lichtechtheit auszeichnen, werden in der Weise dargestellt, dass man die Tetrazoverbindungen von Benzidin, *o*-Tolidin oder *o*-Dianisidin auf 1 Molekül  $\alpha$ -Naphtylaminsulfosäure ( $\alpha_1$ - $\alpha_4$  oder  $\alpha_1$ - $\alpha_3$ ) einwirken lässt, die so entstehenden Producte diazotirt und alsdann mit 2 Molekülen Naphthionsäure,  $\alpha$ -Naphtoldisulfosäure (Névile-Winther),  $\alpha$ -Naphtoldisulfosäure ( $\delta$  oder  $\epsilon$ ),  $\beta$ -Naphtolmonosulfosäure (Schäffer) oder  $\beta$ -Naphtoldisulfosäure (R) vereinigt. Die Nüance der Farbstoffe wechselt nach der Wahl der Componenten zwischen roth, violett und braun.

Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Co. in Elberfeld. Verfahren zur Darstellung von Azotriphenylmethanfarbstoffen. (D. P. 58572 vom 25. Februar 1890; I. Zusatz zum Patent 57452<sup>2</sup>) vom 16. November 1889, Kl. 22.) Die in der Patentschrift 57452 beschriebenen Azotriphenylmethanfarbstoffe kann man auch in der Weise darstellen, dass man statt der Diazoverbindungen der Leukobasen der dort verwendeten *m*- und *p*-amidotetrasubstituirten Diamidotriphenylmethane hier die Diazoverbindungen der Farbstoffe benutzt.

Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Co. in Elberfeld. Verfahren zur Darstellung von Azotriphenylmethanfarbstoffen. (D. P. 58573 vom 31. Januar 1890; II. Zusatz zum Patent

<sup>1</sup>) Diese Berichte XV, 1, 1352.

<sup>2</sup>) Diese Berichte XXIV, 3, 811.

57452 vom 16. November 1889; Kl. 22 siehe vorstehend.) Es hat sich als vortheilhaft erwiesen, bei der Darstellung der in der Patentschrift 57452 beschriebenen Azotriphenylmethanfarbstoffe die Reihenfolge der Operationen derart abzuändern, dass man die Diazoverbindungen der *m*- und *p*-amidotetraalkylirten Diamidotriphenylmethanleukobasen erst oxydirt und dann mit den betreffenden Componenten kuppelt.

Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Co. in Elberfeld. Verfahren zur Darstellung von Azotriphenylmethanfarbstoffen. (D. P. 58574 vom 12. April 1890, III. Zusatz zum Patente 57452 vom 16. November 1889, Kl. 22; siehe vorstehend.) Ausser den in der Patentschrift 57452 aufgeführten Farbstoffcomponenten geben auch noch einige andere, mit Diazotriphenylmethanderivaten gekuppelt, brauchbare Farbstoffe. Die besten Resultate werden erhalten bei Anwendung von Phenol, *o*-Phenolsulfosäure, *m*-Oxybenzoesäure, Resorcin, Metanilsäure. Die mit *m*-Amidotetraalkyldiamidotriphenylmethan erzeugten Farbstoffe sind gelbgrün bis blaugrün, diejenigen aus *p*-Amidoderivaten dagegen blau, mit Ausnahme der mit Phenol und Phenolsulfosäure erhaltenen Farbstoffe, welche eine dunkelblaugrüne Nüance zeigen. In verdünnter, heisser Natronlauge lösen sich die reinen Farbstoffe leicht mit intensiv grüngelber Farbe auf; in Säuren sind sie dagegen nur sehr wenig löslich.

A. Leonhardt & Co. in Mühlheim i. H. Neuerung in dem Verfahren zur Darstellung grüner Azinfarbstoffe. (D. P. 58576 vom 19. Juni 1890, II. Zusatz zum Patente 54087<sup>1)</sup> vom 24. December 1889, Kl. 22.) Die in dem Hauptpatent beschriebenen, basischen, Baumwolle grün färbenden Azinderivate liefern beim Sulfuriren neue Farbstoffe, welche sich zum Färben von Wolle im sauren Bade eignen. Die Umwandlung in die Sulfosäuren geschieht durch Eintragen in die vierfache Menge rauchender Schwefelsäure von 20 bis 40 pCt. Anhydridgehalt bei gewöhnlicher oder mässig erhöhter Temperatur. Die Farbstoffe stellen in Form ihrer Natronsalze dunkelgrüne, in Wasser leicht lösliche Pulver dar, ihre charakteristische Eigenschaft besteht darin, Wolle zum Unterschied von den Farbstoffen des Hauptpatents in schwach saurem Bad dunkelgrün anzufärben.

Badische Anilin- und Sodafabrik zu Ludwigshafen a/Rh. Verfahren zur Darstellung von Sulfosäuren eines rothen, basischen Naphtalinfarbstoffes. (D. P. 58601 vom 7. November 1890. II. Zusatz zum Patent 45370<sup>2)</sup> vom 6. Mai 1888; Kl. 22.) In dem Patent 45370 sind zwei in Wasser lösliche Sulfosäuren des Ros-

<sup>1)</sup> Diese Berichte XXIV, 3, 238.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XXI, 3, 921 u. XXIV, 3, 57.

indulins beschrieben, eine durch ihre Krystallisationsfähigkeit ausgezeichnete Disulfosäure und eine in kaltem Wasser leicht lösliche, nicht krystallisirende, höher sulfonirte Säure. Unter geeigneten Bedingungen gelingt es, auch eine krystallisirbare Trisulfosäure zu erhalten, welche ein Zwischenglied der oben genannten Sulfosäuren darstellt, sowie die nicht krystallisirende, in kaltem Wasser leicht lösliche Sulfosäure direct darzustellen.

Die Trisulfosäure wird erhalten durch Erhitzen des im Patentanspruch 1 des Patentes 45370 beschriebenen Farbstoffes mit 4 Theilen (21procentiger) rauchender Schwefelsäure im Wasserbad, bis sich eine Probe in der 40fachen Menge kalten Wassers löst.

Die in bekannter Weise in Form des Natronsalzes erhaltene rohe Säure wird in der Weise gereinigt und von der beigemischten nicht krystallisirenden Sulfosäure getrennt, dass man 10 kg in 100 L Wasser löst und 30 kg einer 10procentigen Schwefelsäure hinzufügt; die Trisulfosäure scheidet sich nach längerem Stehen als krystallinischer Niederschlag rein aus. Beim Umkrystallisiren aus heisser, verdünnter Kochsalzlösung erhält man das saure Natronsalz derselben. Die freie Säure besitzt die Zusammensetzung:  $C_{28}H_{16}N_3(SO_3H)_3 + H_2O$ .

In den Mutterlaugen befindet sich die leicht lösliche, nicht krystallisirende Sulfosäure; dieselbe wird direct erhalten, wenn man das oben angegebene Sulfurirungsgemisch längere Zeit erhitzt oder eine Schwefelsäure von höherem Anhydridgehalt verwendet. Man erhitzt so lange, bis eine in das Natronsalz übergeführte Probe sich bis auf das entsprechende Kochsalz in kalter, 25procentiger Salzsäure vollständig löst. Die Sulfurirungsmasse wird hierauf in bekannter Weise gekalkt, in das Natronsalz verwandelt und zur Trockne verdampft.

In ihren Färbbeeigenschaften unterscheidet sich die krystallisirende Trisulfosäure von der leicht löslichen durch blauere Nuance.

Badische Anilin- und Soda-Fabrik in Ludwigshafen a./Rh. Verfahren zur Darstellung einer Amidonaphtoxylessigsäure und einer Sulfosäure derselben. (D. P. 58614 vom 12. Juli 1890, Kl. 17.) Durch Einwirkung von Chloressigsäure auf  $\alpha$ - und  $\beta$ -Naphtol, sowie auf Naphtolsulfonsäure entstehen Glycolsäurederivate von folgender Zusammensetzung. Aus Naphtol:  $C_{10}H_7 - O - CH_2COOH$   
 = Naphtoxylessigsäure, aus Naphtolsulfosäure:  $C_{10}H_6 \begin{matrix} SO_3H \\ \diagup \\ O-CH_2COOH \end{matrix}$   
 = Naphtoxylessigsulfosäure. (Gaz. chim. ital. Band 16, S. 438, 441.) Diese Verbindungen sind zu technischer Verwerthung nicht geeignet, werden jedoch durch Nitrirung und Reduction in neue aromatische Glycolsäurederivate übergeführt, welche sich mit Diazo- und Tetrazoverbindungen zu werthvollen Farbstoffen vereinigen. Die Nitroverbindung der  $\beta$ -Naphtoxylessigsäure entsteht in normaler Weise

durch Einwirkung von concentrirter Salpetersäure auf dieselbe; dieselbe lässt sich mit Zinn und Salzsäure und dergl. leicht reduciren doch entsteht dabei zunächst nicht die entsprechende Amidoverbindung,

sondern ein inneres Anhydrid derselben:  $C_{10}H_6 \begin{cases} NH-CO \\ | \\ O-CH_2 \end{cases}$ , eine

wenig reactionsfähige Verbindung, welche durch Erhitzen mit Alkali in die Amidosäure (bezw. ein Salz derselben) verwandelt wird. Das analoge Zwischenproduct bildet sich bei der Reduction der Nitroverbindung der  $\beta$ -Naphtoxylessigsulfosäure. Die  $\alpha$ -Nitro- $\beta$ -naphtoxylessigsäure bildet derbe, blassgelbe Nadeln vom Schmp. 190 bis 191°, schwer löslich in kochendem Wasser, leicht in heisser Essigsäure, Eisessig oder Alkohol. Das bei der Reduction intermediär entstehende Anhydrid bildet weisse Nadelchen vom Schmp. 200—205°, welche in Wasser kaum, schwer in Aether oder kaltem Alkohol, leicht in heissem Alkohol oder in kaltem Eisessig löslich sind. Mit Diazoverbindungen reagirt dieses Anhydrid nicht. Die Amidonaphtoxylessigsäure scheidet sich beim Kochen des Anhydrids mit Natronlauge von 40° B. in Form von schwach bräunlich gefärbten, glänzenden Nadelchen ab; dieselben sind in kaltem Wasser mässig, in heissem sehr leicht löslich; Säuren scheiden aus der gut abgekühlten Lösung vorübergehend die freie Amidosäure ab. Die  $\beta$ -Naphtoxylessig- $\beta$ -sulfosäure entsteht durch Einwirkung von Chloressigsäure auf Schaffer'sche Säure. ( $\beta$ -Naphtol- $\beta$ -monosulfosäure). Die Nitroverbindung bildet gelbe Nadelchen, in Wasser leicht löslich. Bei der Reduction mittelst Essigsäure und Eisenfeile bildet sich intermediär das Anhydrid und scheidet sich in Form seines Natronsalzes in schönen, glänzenden

Blättchen ab, von der Zusammensetzung:  $C_{10}H_5(SO_3 Na) \begin{cases} O-CH_2 \\ | \\ NH-CO \end{cases}$ .

Beim Kochen mit Natronlauge (40° B.) verwandelt sich dieses in das  $\alpha$ -amido- $\beta$ -naphtoxylessig- $\beta$ -sulfosaures Natron; dasselbe ist in Form eines undeutlich krystallinischen Pulvers erhalten worden.