

## Bericht über Patente

von

Ulrich Sachse.

Berlin, den 15. September 1891.

**Farbstoffe.** Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Co. in Elberfeld. Verfahren zur Darstellung fuchsinrother Azofarbstoffe aus der Dioxynaphtalindisulfosäure S. (D. P. 58618 vom 27. April 1890. Zusatz zum Patent 54116<sup>1)</sup> vom 25. October 1889, Kl. 22.) In dem Verfahren des Hauptpatents wird die Dioxynaphtalinmonosulfosäure S mit Vortheil durch die Dioxynaphtalindisulfosäure S ersetzt; die letztere entsteht aus der  $\alpha$ -Naphtoltrisulfosäure (erhalten durch weitere Sulfurirung von Naphtosulton) beim Verschmelzen mit Alkali. Die Farbstoffe mit dieser Dioxynaphtalindisulfosäure S zeichnen sich durch grössere Klarheit und durch ihre Leichtlöslichkeit vor den entsprechenden Combinationen der Monosulfosäure aus. Die Nuance und Lichtbeständigkeit weisen dagegen fast keine Verschiedenheit auf.

Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Co. in Elberfeld. Verfahren zur Darstellung braunrother gemischter Disazofarbstoffe. (D. P. 58621 vom 7. August 1890, Kl. 22.) Man erhält braunrothe, substantive Farbstoffe, wenn man 1 Molekül Tetrazodiphenyl (bezw. Tetrazoditoly) auf 1 Molekül Salicylsäure (bezw. *o*-Oxy-*p*-toluylsäure) einwirken lässt und die so entstehenden Zwischenproducte mit 1 Mol.  $\alpha$ -Naphtylamin kuppelt. Dieselben Farbstoffe kann man auch in der Weise darstellen, dass man die Tetrazoverbindungen zuerst mit 1 Mol.  $\alpha$ -Naphtylamin und dann mit den Oxycarbonsäuren verbindet. Diese Farbstoffe lösen sich in reinem Wasser nur sehr schwer, leichter in natron- oder seifenhaltigem; im alkalischen Seifenbad färben dieselben ungebeizte Baumwolle braunroth.

R. Erhart & Co. in Neuwied-Weissenthurm. Verfahren zur Darstellung von Disazofarbstoffen aus Diamidobenzenylamidophenylmercaptan. (D. P. 58641 vom 11. Juli

<sup>1)</sup> Diese Berichte XXIV, 3, 286.

1890. Zusatz zum Patent 54921<sup>1)</sup> vom 13. August 1889, Kl. 22.) Zu den in der Patentschrift 54921 angeführten Farbstoffen werden noch die folgenden hinzugefügt, welche in der Weise dargestellt werden, dass man 1 Molekül des aus der Patentschrift 50486<sup>2)</sup> bekannten Gemenges der Diamidverbindungen des Benzenylamidophenylmercaptans diazotirt und mit folgenden Körpern combinirt:

1. mit 2 Mol. Thioparatoluidinsulfosäure (erhalten durch Sulfoniren des Thioparatoluidins des Patentes 50525<sup>3)</sup>);

2. mit 2 Mol.  $\beta$ -Naphtholdisulfosäure (R);

3. mit 1 Mol. Naphtionsäure und 1 Mol.  $\beta$ -Naphtholmonosulfosäure (Bayer);

4. mit 1 Mol. Sulfanilsäure und 1 Mol. Resorcin; \*

ferner den Zwischenkörper mit 1 Mol.  $\beta$ -Naphtholdisulfosäure (R) weiter combinirt mit:

1 Mol.  $\alpha$ -Naphthol, 1 Mol.  $\beta$ -Naphthol, 1 Mol.  $\alpha$ -Oxynaphtoësäure, 1 Mol. Naphtionsäure, 1 Mol.  $\beta$ -Naphthylaminsulfosäure (Brönner), 1 Mol. Sulfanilsäure, 1 Mol.  $\beta$ -Naphtholmonosulfosäure (Bayer), 1 Mol.  $\beta$ -Naphtholmonosulfosäure (Schäffer), 1 Mol. Resorcin.

Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Co. in Elberfeld. Verfahren zur Darstellung blauer, direct färbender Azofarbstoffe aus Tetrazodiphenyl bezw. Tetrazoditolyl und Dioxynaphtalinmonosulfosäuren. (D. P. 58681 vom 30. August 1889. Kl. 22.) An Stelle der in der Patentschrift 35341<sup>4)</sup> genannten Dioxynaphtalinsulfosäuren werden die 1:8-Dioxynaphtalinmonosulfosäure (S) und Dioxynaphtalinmonosulfosäure (G) (aus  $\beta$ -Naphthol- $\beta$ -disulfosäure) mit Tetrazodiphenyl und Tetrazoditolyl combinirt. Das Verfahren ist das gleiche, wie das in dem genannten Patent beschriebene; die erhaltenen Farbstoffe zeichnen sich durch blauere Nüance aus.

Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning in Höchst a/M. Verfahren zur Darstellung von reinblauen bis rothvioletten Azofarbstoffen. (D. P. 58688 vom 12. December 1890, Kl. 22.) Durch Combination von Diazodiphenylamin mit Naphthol und dessen Sulfosäuren entstehen nach einer Angabe (Ann. 243, 282) rothe Azofarbstoffe; reinblaue bis rothviolette Farbstoffe, deren Nuance um so blauer wird, je mehr Sulfogruppen oder Hydroxylgruppen im Naphtholkern enthalten sind, erhält man, wenn man das (in der in den Ann. 243, 281 angegebenen Weise dargestellte) Diazodiphenylamin mit folgenden Componenten vereinigt:  $\beta$ -Naphtholmonosulfosäure

1) Diese Berichte XXIV, 3, 487.

2) Diese Berichte XXIII, 3, 217.

3) Diese Berichte XXIII, 3, 219.

4) Diese Berichte XIX, 3, 422.

(Patent 42112 <sup>1)</sup>),  $\beta$ -Naphtoldisulfosäure (R),  $\beta$ -Naphtoldisulfosäure (Patent 44079 <sup>2)</sup>), Naphtoldisulfosäure (Patent 38281 <sup>3)</sup>), Naphtoldisulfosäure  $\epsilon$  (Patent 45776 <sup>4)</sup>), das Monamid dieser Säure, Naphtoltrisulfosäure (Patent 56058 <sup>5)</sup>) und deren Monamid (ibid.), Dioxynaphtalinmonosulfosäure (Patent 42261 <sup>6)</sup>), Dioxynaphtalinmonosulfosäure (Patent 41934 <sup>7)</sup>), die Dioxynaphtalinmonosulfosäuren, welche man durch Schmelzen der nachbenannten Naphtoldisulfosäuren mit Aetzalkalien erhält: Naphtoldisulfosäuren: R und G,  $\epsilon$  und S der Patente 3229 <sup>8)</sup>, 45776 <sup>9)</sup> und 40571 <sup>10)</sup>); Dioxynaphtalindisulfosäure (Patent 40893 <sup>11)</sup>); die Dioxynaphtalindisulfosäuren, welche man durch Schmelzen der nachbenannten Naphtoltrisulfosäuren mit Aetzalkalien erhält: Naphtoltrisulfosäuren der Patente 22038 <sup>12)</sup> und 56058 <sup>13)</sup> und die Naphtoltrisulfosäure, welche durch Sulfuriren der Naphtoldisulfosäure S (Ann. 247, 343) entsteht; Amidonaphtoldisulfosäuren R und G der Patente 53076 und 53023 <sup>14)</sup> und die Amidonaphtoldisulfosäure, welche nach dem Verfahren des letzterwähnten Patents aus derjenigen Naphtylamintrisulfosäure gebildet wird, welche aus der Naphtalintrisulfosäure des Patents 38281 <sup>15)</sup> durch Nitriren und Reduciren entsteht.

Gesellschaft für Chemische Industrie in Basel. Verfahren zur Darstellung beizenfärbender basischer Farbstoffe aus Pyrogallol und Amidobenzophenon. (D. P. 58689 vom 28. December 1890. Kl. 22.) Durch Condensation von Pyrogallol mit den Amidoderivaten des Benzophenons in wässriger Lösung bei Gegenwart von Salzsäure oder Schwefelsäure entstehen die Chlorhydrate bzw. Sulfate einer Reihe basischer Farbstoffe, welche sich von den bereits bekannten Triphenylmethanfarbstoffen sowohl durch ihre Nuance, als auch besonders durch ihr Verhalten gegenüber der gebeizten Faser unterscheiden. Sie bilden mit Metallsalzen charakteristisch gefärbte »Lacke« und vermögen sich nach Art der

<sup>1)</sup> Diese Berichte XXI, 3, 117.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XXI, 3, 767.

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

<sup>4)</sup> Diese Berichte XXI, 3, 917.

<sup>5)</sup> Diese Berichte XXIV, 3, 485.

<sup>6)</sup> Diese Berichte XXI, 3, 157.

<sup>7)</sup> Diese Berichte XXI, 3, 118.

<sup>8)</sup> Diese Berichte XII, 1, 144.

<sup>9)</sup> Diese Berichte XXI, 3, 917.

<sup>10)</sup> Diese Berichte XX, 3, 667.

<sup>11)</sup> Diese Berichte XX, 3, 754.

<sup>12)</sup> Diese Berichte XXIV, 3, 485.

<sup>13)</sup> Diese Berichte XXIV, 3, 52.

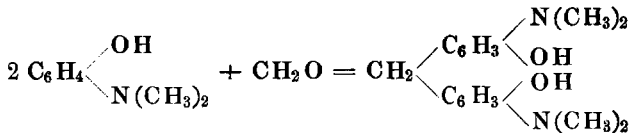
<sup>14)</sup> Diese Berichte XXIV, 3, 53.

<sup>15)</sup> Diese Berichte XX, 3, 125.

Alizarinfarbstoffe auf der Faser zu fixiren. Dargestellt werden die Farbstoffe aus Pyrogallol mit: Monoamidobenzophenon, Dimethyl- und Diäthylmonamidobenzophenon und Dimethylmonamidobenzophenonsulfosäure. Die Nuance der Farbstoffe wechselt im allgemeinen je nach der Natur der angewendeten Beize von braun bis violett. So entstehen unter Anwendung des Farbstoffs aus Pyrogallol mit Dimethylamidobenzophenon beim Zeugdruck verschiedene Nuancen; z. B. mit Tannin: braunroth; mit Tannin und Brechweinstein: schwarzviolett; mit Zinn und Chrombeize graublau. Die Farbstoffe sind durch grosse Licht- und Seifenechtheit ausgezeichnet.

L. Cassella & Co. in Frankfurt a. M. Verfahren zur Darstellung schwarz färbender secundärer Disazofarbstoffe. (D. P. 58699 vom 13. October 1889. (III. Zusatz zum Patent 39029 <sup>1)</sup> vom 3. Juli 1885.) Schwarze waschechte Azofarbstoffe erhält man, wenn man in dem Verfahren, wie es im Hauptpatent und dessen Zusätzen beschrieben ist, die Naphtolsulfosäuren durch diejenige Amidonaphtolsulfosäure ( $\gamma$ ) ersetzt, welche aus der  $\beta$ -Naphtylamin- $\gamma$ -disulfosäure durch Austausch der einen Sulfogruppe gegen Hydroxyl entsteht. Zur Anwendung gelangen die Amidoazosulfosäuren, welche durch Einwirkung von  $\alpha$ -Naphtylamin auf die Diazoderivate von Sulfanilsäure, *o*-Toluidinsulfosäure, Anilindisulfosäure,  $\beta$ -Naphtylamin- $\alpha$ -sulfosäure,  $\beta$ -Naphtylamin- $\gamma$ -disulfosäure und den  $\alpha$ -Naphtylaminsulfosäuren der Patente 41957 <sup>2)</sup>, 27346 <sup>3)</sup> und 45776 <sup>4)</sup> entstehen; dieselben werden weiter diazotirt und mit  $\gamma$ -Amidonaphtolsulfosäure combinirt.

A. Leonhardt & Co. in Mühlheim i. H. Verfahren zur Darstellung von Tetraalkyldiamidodioxydiphenylmethan. (D. P. 58955 vom 27. Juni 1889, Kl. 22.) Lässt man Formaldehyd auf substituirte *m*-Amidophenole bei Gegenwart einer Mineralsäure einwirken, so entsteht ein Diphenylmethanderivat nach folgender Gleichung:



Die Darstellung geschieht in der Weise, dass man die alkoholische Lösung des Amidophenols mit einer ca. 30 procentigen wässrigen

<sup>1)</sup> Diese Berichte XX, 3, 273, XXI, 3, 71 und XXIII, 3, 308.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XXI, 3, 119.

<sup>3)</sup> Diese Berichte XVII, 3, 266.

<sup>4)</sup> Diese Berichte XXI, 3, 917.

Lösung von Formaldehyd (zweckmässig unter Zusatz von Natriumacetat) versetzt. Das Condensationsproduct scheidet sich nach längerem Stehen aus. Das Tetramethyldiamidodioxydiphenylmethan krystallisirt aus Alkohol in glänzenden Blättchen vom Schmelzpunkt  $180^{\circ}$ , die äthylirte Verbindung schmilzt bei  $165^{\circ}$ . Die Producte besitzen basische und saure Eigenschaften. Dieselben sollen zur Darstellung von Azofarbstoffen verwendet werden.

Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Co. in Elberfeld. Verfahren zur Darstellung von Farbstoffen der Diphenyl-naphtylmethanreihe. (D. P. 58969 vom 30. August 1890; Zusatz zum Patent 58483<sup>1)</sup> vom 22. August 1890; Kl. 22.) Nach dem in der Patentschrift 58483 beschriebenen Verfahren condensiren sich die alkylsubstituirtten Diamidobenzhydre mit hydroxylierten aromatischen Substanzen zu Farbstoffen. In analoger Weise entstehen durch Condensation von Tetramethyldiamidobenzhydrat auch mit Naphtalin- $\alpha$ -monosulfosäure oder Naphtalin- $\beta$ -monotulfosäure Leukoverbindungen, welche durch Oxydation in Farbstoffe übergeführt werden können. Dieselben färben Wolle in saurem Bad lebhaft grün. Das Verfahren zu ihrer Darstellung entspricht dem im Hauptpatent angegebenen.

Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Co. in Elberfeld. Neuerung in dem Verfahren zur Darstellung rother basischer Farbstoffe der Diamidodiphenylmethanreihe. (D. P. 58788 vom 2. Mai 1889; Zusatz zum Patent 54190<sup>2)</sup> vom 11. April 1889, Kl. 22.) Nach den weiteren Untersuchungen über die Synthese rhodaminähnlicher Farbstoffe kann man an Stelle von Methylenchlorid in dem Verfahren des Patentes 54190 auch Acetaldehyd bezw. Paraldehyd, freie Ameisensäure oder ein Gemisch von Glycerin und Oxalsäure anwenden. Lässt man diese Körper auf in der  $\text{NH}_2$ -Gruppe mono- oder dimethylirte (bezw. äthylirte) *m*-Amidophenol oder deren Salze bei  $170$ — $180^{\circ}$  unter Anwendung von Condensationsmitteln einwirken, so entstehen Farbstoffe vom Charakter des Rhodamins. Diejenigen aus Monomethyl (bezw. -äthyl)-*m*-amidophenol sind gelbstichig roth, die aus Dimethyl- (bezw. -äthyl)-*m*-amidophenol gewonnenen blaustichig roth.

---

Berlin, den 1. October 1890.

**Anstriche.** W. A. Hall und Storcks Edson in Bellow Falls (Staat Vermont, V. St. A.). Magnesiumsilikatanstrich. (D. P. 58841 vom 22. October 1890, Kl. 22.) Die Anstrichmasse besteht aus wasser-

---

<sup>1)</sup> Diese Berichte XXIV, 3, 873.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XXIV, 3, 284.

haltigem, mit Dextrin und gebranntem Gyps versetztem Magnesiumsilikat, dem noch eine geringe Menge Calciumcarbonat, Alaun und Kochsalz beigemischt wird. Sämmtliche Bestandtheile werden als Trockenpulver zusammengemischt und das Pulver zum Gebrauch mit kochendem Wasser verrührt. — Die Masse liefert einen sehr dauerhaften, feuerfesten und gleichmässig deckenden Anstrich von harter Oberfläche, der weder abschält noch rissig wird.

**Farbstoffe.** Badische Anilin- und Sodafabrik in Ludwigshafen a. Rh. Verfahren zur Darstellung blauschwarzer bis grüner secundärer Disazofarbstoffe. (D. P. 58868 vom 31. August 1890, Kl. 22.) Die in der Patentschrift 58614 <sup>1)</sup> näher beschriebene  $\alpha$ -Amido- $\beta$ -naphtoxylessigsäure bezw. ihr Sulfoderivat vereinigt sich mit Diazoverbindungen zu Azofarbstoffen, die auf's Neue diazotirt und wieder mit Aminen, Phenolen und deren Sulfo- oder Carbonsäuren combinirt werden können. Die auf diese Weise entstehenden Farbstoffe färben auf Wolle rein schwarze, schwarzgrüne und grüne Töne. — Als besonders werthvolle Wollfarbstoffe haben sich bis jetzt die folgenden Combinationen erwiesen:

1.  $\beta$ -Naphtylaminmonosulfosäure (Patent 20760 <sup>2)</sup>) +  $\alpha$ -Amido- $\beta$ -naphtoxylessigsäure + einer der folgenden Verbindungen: a)  $\beta$ -Naphtolsulfosäure (Schäffer), b)  $\beta$ -Naphtoldisulfosäure (R).

2.  $\beta$ -Naphtylaminmonosulfosäure (Patent 20760) +  $\alpha$ -Amido- $\beta$ -naphtoxylessig- $\beta$ -sulfosäure +  $\beta$ -Naphtolsulfosäure (Schäffer).

3. Naphtylaminindisulfosäure (Patent 27346 <sup>3)</sup>) +  $\alpha$ -Amido- $\beta$ -naphtoxylessigsäure + einer der folgenden Verbindungen: a)  $\beta$ -Naphtol, b)  $\beta$ -Naphtolsulfosäure (Schäffer), c)  $\beta$ -Naphtoldisulfosäure (R).

4. *p*-Amidosalicylsäure +  $\alpha$ -Amido- $\beta$ -naphtoxylessigsäure + einer der folgenden Verbindungen: a)  $\alpha$ -Naphtol, b)  $\beta$ -Naphtol, c)  $\beta$ -Naphtolsulfosäure (Schäffer), d)  $\beta$ -Naphtoldisulfosäure (R).

5. *o*-Amidosalicylsäure +  $\alpha$ -Amido- $\beta$ -naphtoxylessigsäure + einer der folgenden Verbindungen: a)  $\alpha$ -Naphtol, b)  $\beta$ -Naphtoldisulfosäure (R).

Die mit den Amidosalicylsäuren dargestellten Farbstoffe zeigen die Eigenschaft, auf gechromter Wolle walkecht fixirt zu werden.

**K. Oehler, Anilinfarbenfabrik in Offenbach a. M.** Verfahren zur Darstellung von Azofarbstoffen aus einer Bismarckbraunsulfosäure des Patents 51662 <sup>4)</sup>. (D. P. 58657 vom 9. Juni 1889, Kl. 22.) Aus den in der Patentschrift 51662 be-

<sup>1)</sup> Diese Berichte XXIV, 3, 876.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XVI, 1, 448.

<sup>3)</sup> Diese Berichte XVII, 3, 266.

<sup>4)</sup> Diese Berichte XXIII, 3, 444.

schriebenen Bismarckbraunsulfosäuren lassen sich durch Combination mit diazotirten aromatischen Sulfosäuren direct färbende Azofarbstoffe darstellen. — Als besonders geeignet zur Erzielung kräftiger Farbstoffe erwies sich die Bismarckbraunsulfosäure, welche aus der Toluylen-diaminsulfosäure ( $\text{CH}_3 : \text{NH}_2 : \text{SO}_3\text{H} : \text{NH}_2 = 1 : 2 : 4 : 6$ ) und *m*-Phenylendiamin erhalten wird. Man combinirt dieselbe mit den Diazo-Verbindungen von Sulfanilsäure, *o*-Toluidinsulfosäure, Amidoazobenzolsulfosäure, Naphtionsäure oder  $\beta$ -Naphtylaminsulfosäure in der üblichen Weise. Die erhaltenen Farbstoffe sind sich sehr ähnlich; sie lösen sich in Wasser mit brauner Farbe, welche gegen Alkali sehr beständig ist.

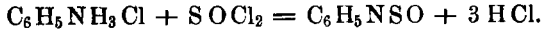
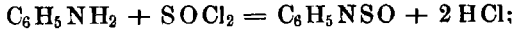
Badische Anilin- und Sodafabrik in Ludwigshafen a. Rh. Verfahren zur Darstellung gelber beizenfärbender Trisazofarbstoffe aus Fuchsin. (D. P. 58893 vom 12. October 1890, Kl. 22.) Die Trisazoverbindung des Fuchsins verbindet sich mit den gebräuchlichen Farbstoffcomponenten zu Producten, welche im allgemeinen als Farbstoffe keine technische Bedeutung haben. — Nur die Combinationen des Fuchsins mit Salicylsäure oder *o*-Kresotinsäure besitzen technischen Werth, wegen ihrer Fähigkeit, chromgebeizte Wolle in gelben, licht- und walkechten Tönen zu färben. — Die Combination geschieht in alkalischer Lösung in der üblichen Weise. — Der Farbstoff bildet ein braungelbes Pulver, welches sich in kaltem Wasser leicht und auch in Alkohol ziemlich leicht mit braungelber Farbe, in concentrirter Schwefelsäure mit tief bläulich grüner Farbe löst.

A. Leonhardt & Co. in Mühlheim (Hessen). Verfahren zur Darstellung rother basischer Farbstoffe der Pyrongruppe (Pyronine). (D. P. 59003 vom 27. Juni 1889, Kl. 22.) Die nach dem Verfahren des Patentes 58955<sup>1)</sup> dargestellten Diphenylmethanderivate liefern bei der Behandlung mit Oxydationsmitteln, wie Bichromat, Ferrycyanalium, salpetrige Säure, Superoxyden, Eisenchlorid Farbstoffe, welche sich durch ihr Krystallisationsvermögen, ihre prächtig rothen Nüancen und ihre Echtheit auszeichnen. Dieselben werden als »Pyronine« bezeichnet. Die Darstellung geschieht in der Weise, dass man z. B. Tetramethyldiamidodiphenylmethanoxyd in verdünnter Salzsäure, oder Essigsäure löst und so lange Bleisuperoxyd zusetzt, als noch Farbstoffbildung stattfindet. Der Farbstoff wird mit Kochsalz und Chlorzink abgeschieden. — Das Tetraäthylpyronin färbt bläulicher wie das entsprechende Methylderivat.

A. Michaelis in Rostock. Verfahren zur Darstellung von Thionylanilin und Thionyltoluidin. (D. P. 59062 vom

<sup>1)</sup> Diese Berichte XXIV, 3, 925.

28. November 1890, Kl. 22.) Werden Anilin oder *p*-Toluidin bezw. deren salzsaure Salze in Benzol oder einer andern indifferenten Flüssigkeit mit dem gleichen Gewicht Thionylchlorid am Rückflusskühler erhitzt, so bilden sich unter lebhafter Salzsäureentwicklung die betreffenden Thionylamine nach den folgenden Gleichungen:



Die Producte werden durch fractionirte Destillation isolirt. Dieselben liefern beim Erhitzen mit Anilin, *p*-Toluidin etc. bei Gegenwart von Condensationsmitteln schwefelhaltige Farbstoffe.

L. Cassella & Co. in Frankfurt a. M. Verfahren zur Darstellung von Azinfarbstoffen aus alkylirten *m*-Diaminen. (D. P. 59063 vom 29. November 1890, Kl. 22.) Durch Einwirkung von salzsaurem Nitrosodimethyl- (bezw. -diäthyl-) anilin auf die alkylirten *m*-Diamine entstehen nach dem Verfahren des Patentes 15272<sup>1)</sup> rothe bis blauviolette Farbstoffe. Dieselben sind in Wasser leichtlöslich; die Färbungen auf tannirter Baumwolle zeigen eine hervorragende Waschechtheit. — Von alkylirten *m*-Diaminen kommen zur Anwendung: Dimethyl-, Diäthyl-, Trimethyl-, Triäthyl-, *m*-phenyldiamin oder *m*-toluylendiamin.

Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Co. in Elberfeld. Verfahren zur Darstellung secundärer Disazofarbstoffe aus Amidobenzoësäure. (D. P. 59081 vom 21. Mai 1889, Kl. 22.) Die in den Patenten 55649<sup>2)</sup> und 51504<sup>3)</sup> beschriebenen, von Amidocarbonsäuren sich ableitenden Farbstoffe eignen sich wegen ihrer Fähigkeit mit Chrom beständige Lacke zu bilden, besonders zu Druckzwecken. Es hat sich gezeigt, dass diese Fähigkeit eine Folge der allen diesen Farbstoffen eignen Carboxylgruppe ist. In Uebereinstimmung hiermit führen nun auch die Amidobenzoësäuren, wenn sie mit  $\alpha$ -Naphthylamin vereinigt, weiter diazotirt und mit Farbstoffcomponenten vereinigt werden, zu technisch werthvollen Farbstoffen, welche mit Chromsalz gedruckt, sich echt fixiren. Man erhält bei Anwendung der unten angeführten Componenten folgende Nüancen: mit

<i>m</i> -Phenyldiamin . . . . .	dunkelbraun,
$\alpha$ -Naphthylamin . . . . .	violett,
$\alpha$ -Naphthylamin- $\alpha$ -monosulfosäure (Piria) . . . . .	braun,
<i>m</i> -Sulfanilsäure . . . . .	gelbbraun,

<sup>1)</sup> Diese Berichte XV, 2645 u. XIV, 2434.

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

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



$\beta$ -Naphtylamindisulfosäure (R) . . . . .	braun,
Phenol . . . . .	gelbbraun,
Resorcin . . . . .	rothbraun,
Salicylsäure . . . . .	gelbbraun,
$\beta$ -Naphtol . . . . .	braun,
$\alpha$ -Naphtolmonosulfosäure (Néville-Winter) . . . . .	violett,
$\alpha$ -Naphtolmonosulfosäure (Clève) . . . . .	braunschwarz,
$\beta$ -Naphtolmonosulfosäure (Bayer) . . . . .	braun,
$\beta$ -Naphtolmonosulfosäure (Schäffer) . . . . .	violett,
$\beta$ -Naphtolmonosulfosäure (F) . . . . .	blauschwarz,
$\alpha$ -Naphtoldisulfosäure (Patent 45776 <sup>1)</sup> ) . . . . .	blauschwarz,
$\beta$ -Naphtylaminmonosulfosäure (Brönner) . . . . .	braun,
$\beta$ -Naphtoldisulfosäure (R) . . . . .	violettschwarz,
$\beta$ -Naphtoldisulfosäure (G) . . . . .	braun,
$\beta$ -Naphtoldisulfosäure (F) . . . . .	blauschwarz,
$\alpha$ -Naphtolcarbonsäure . . . . .	violett,
$\beta$ -Naphtolcarbonsäure . . . . .	braun,
$\alpha$ -Naphtolsulfocarbonsäure . . . . .	violett,
$\alpha_1$ - $\alpha_1$ -Dioxynaphtalin . . . . .	dunkelbraun,
$\beta_1$ - $\beta_1$ -Dioxynaphtalinsulfosäure . . . . .	dunkelbraun.

Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Co. in Elberfeld. Verfahren zur Darstellung blauer basischer Farbstoffe aus Neublau. (D. P. 59084 vom 24. August 1890, Kl. 22). Nach den Angaben der Patentschriften 56722<sup>2)</sup> und 54658<sup>3)</sup> entstehen aus den als »Neublau« bezeichneten Farbstoffe durch Einwirkung der primären Mono- und Diamine der aromatischen Reihe und der secundären Basen der Fettreihe neue, grünlich-blaue Farbstoffe. In ähnlicher Weise entstehen durch Einwirkung von Ammoniak auf die aus Nitrosodialkylanilin und  $\beta$ -Naphtol gebildeten Oxazine neue Verbindungen, welche sich von dem Ausgangsproduct durch grünlich-blauere Nüancen, sowie durch wesentlich grössere Echtheit gegen Alkali auszeichnen. Die Veränderung vollzieht sich in alkoholischer Lösung unter Zufuhr von Sauerstoff durch einen Luftstrom.

Kern & Sandoz in Basel (Schweiz). Neuerung in dem Verfahren zur Darstellung wasserlöslicher blauer Farbstoffe aus Gallocyanin. (D. P. 59134 vom 10. Juni 1890. II. Zusatz zum Patent 55942<sup>4)</sup> vom 29. September 1889, Kl. 22). Durch Einwirkung von  $\alpha$ - oder  $\beta$ -Naphtylamin auf Gallocyanin entstehen

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

<sup>2)</sup> Diese Berichte XXIV, 3, 683.

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

<sup>4)</sup> Diese Berichte XXIV, 3, 681 und 812.

Producte, welche, analog den im Patent 55942 beschriebenen aus Anilin und Gallocyanin, in Form ihrer sulfosauren Salze werthvolle Farbstoffe darstellen. Dieselben sind in Wasser leicht löslich und erzeugen auf ungebeizter Wolle und Baumwolle blaue Töne. Die Darstellung geschieht in der Weise, dass man ein Gemenge von Gallocyanin (Base oder Chlorhydrat) mit Naphtylamin bei 120—130° verschmilzt und das Product der Einwirkung von concentrirter oder rauchender Schwelsäure unterwirft.

R. Nietzki in Basel. Verfahren zur Darstellung von Azofarbstoffen aus Diazodinitrodiphenylamin und seinen Analogen. (D. P. 59137 vom 13. December 1890, Kl. 22.) Rothe Azofarbstoffe von werthvollen Eigenschaften werden erhalten, wenn man die Diazoverbindungen von *p*-Amidodinitrodiphenylamin und dessen Isomeren und Homologen (vergl. diese Berichte XXIII, 1853), mit den Sulfosäuren der Naphtole vereinigt. Die betreffenden Amidoverbindungen entstehen durch Einwirkung des unsymmetrischen Dinitrochlorbenzols auf *p*- und *m*-Phenylendiamin, *p*- und *m*-Toluyldiamin. Dieselben vereinigen sich nach dem Diazotiren mit  $\beta$ -Naphtol- $\beta$ -monosulfosäure (Schäffer),  $\alpha$ -Naphtol- $\alpha$ -monosulfosäure und  $\beta$ -Naphtoldisulfosäure (R) zu Farbstoffen, deren Nuance von lebhaftem Scharlach bis zum tiefen Bordeauxroth variirt. Dieselben sind in Wasser ziemlich schwer löslich und werden daher am besten in Pastenform angewendet.

O. Hoffmann in Halle a/S. Verfahren zur Darstellung wasserlöslicher Induline aus Disazoverbindungen des  $\alpha$ -Naphtols. (D. P. 59139 vom 17. Januar 1891, Kl. 22.) Werden die Disazoverbindungen des  $\alpha$ -Naphtols, welche man erhält, wenn man 2 Mol. einer Diazoverbindung mit 1 Mol.  $\alpha$ -Naphtol in stark alkalischer Lösung vereinigt, mit *p*-Phenylendiamin bei circa 130° verschmolzen, so entstehen indulinartige, wasserlösliche röthlichblaue Farbstoffe. Aus wässriger Lösung werden dieselben durch essigsäures Natron oder Alkali ausgeschieden. Die Färbungen auf mit Tannin und Brechweinstein gebeizter Baumwolle zeigen einen hohen Grad von Echtheit gegen Licht, Walken und Säuren. Die werthvollsten Producte entstehen beim Verschmelzen der folgenden Disazoverbindungen: Anilindisazo- $\alpha$ -naphtol, Sulfanilsäuredisazo- $\alpha$ -naphtol, Amidoazobenzoldisazo- $\alpha$ -naphtol, *p*-Nitrilanilindisazo- $\alpha$ -naphtol.

Berlin, den 15. October.

**Farbstoffe.** Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning in Höchst a. M. Verfahren zur Darstellung von schwarzen Disazofarbstoffen aus Dioxynaphtalindisulfosäure. (D. P. 59161 vom 10. Februar 1891, Kl. 22.) Die Dioxynaphtalindisulfosäure, welche man durch Verschmelzen der Naphtosultondisulfosäure des Patentes 56058<sup>1)</sup> mit Aetznatron erhält, besitzt die Fähigkeit, sich mit zwei Molekülen Diazoverbindung bezw. 1 Molekül Tetrazoverbindung zu violett- bis blauschwarz färbenden Azofarbstoffen zu vereinigen. — Die Darstellung geschieht in der Weise, dass man in stark alkalischer Lösung die zwei Moleküle der Diazoverbindung entweder auf einmal einwirken lässt, oder nacheinander. Die erstere Art eignet sich für die Anwendung von zwei Molekülen derselben Diazoverbindung, dagegen lässt man die Combination bei Verwendung von zwei verschiedenen Diazoverbindungen am besten in zwei Phasen vor sich gehen. — Die werthvollsten Eigenschaften besitzen diejenigen Farbstoffe, bei welchen zur Combination je 1 Molekül eines sulfurirten und nicht sulfurirten Diazokörpers verwendet werden. Die Farbstoffe, welche bei der Einwirkung von 2 Molekülen sulfurirter Diazoverbindungen entstehen, färben weniger gleichmässig. Diejenigen Farbstoffe, welche ausser den Sulfogruppen der Dioxynaphtalindisulfosäure keine Sulfogruppen enthalten, neigen dazu, in satten Färbungen zu bronciren und abzureiben. — Diese Farbstoffe haben noch die Eigenschaft, dass sie beim Färben im sauren Bade unter Zusatz von chromsauren Alkalien ein noch tieferes Schwarz liefern, als ohne diesen Zusatz; die so erzielten Nüancen liegen zwischen Blauschwarz bis Grünschwarz. — Zur Anwendung kommen die Diazoverbindungen von Anilin, Benzidin, Naphtionsäure und den Naphtilaminsulfosäuren (Brönnner, G. R.), der  $\beta$ -Naphtylamintrisulfosäure, welche aus der Naphtoltrisulfosäure des Patentes 22038<sup>2)</sup> durch Ammoniak erhalten wird, in Verbindung mit den Diazoverbindungen von *p*-Nitranilin, Acet-*p*-phenylendiamin,  $\alpha$ - und  $\beta$ -Naphtylamin.

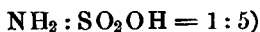
Th. Peters in Chemnitz. Darstellung eines indulinartigen Farbstoffes, genannt Indocarmin, unter Benutzung des durch Patent 45370<sup>3)</sup> geschützten Verfahrens. (D. P. 59180 vom 25. Februar 1890. Kl. 22.) Durch Schmelzen von Anilin mit einer Reihe von Naphtalinderivaten entsteht das Anilidonaphtochinonanil (diese Berichte XXI, 2621); dasselbe kann durch Sulfurirung in

<sup>1)</sup> Diese Berichte XXIV, 3, 485.

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

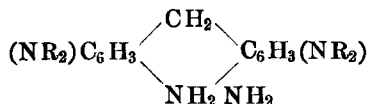
<sup>3)</sup> Diese Berichte XXI, 3, 921.

wasserlösliche, zum Theil werthvolle Farbstoffe übergeführt werden (Patent 45370). — Durch Anwendung bestimmter Sulfoderivate des Naphtalins gelangt man beim Schmelzen mit Anilin direct zu wasserlöslichen (bezw. alkalilöslichen) Producten, welche leicht durch Behandlung mit conc. Schwefelsäure in werthvolle Farbstoffe umgewandelt werden können. — Die zur Erreichung dieses Effectes verwendbaren Sulfoderivate sind die Nitroso- $\beta$ -naphtolmonosulfosäure Meldolas, die nitrosirten  $\beta$ -Naphtoldisulfosäuren R und G, die Nitrosoverbindung der Phenyl- $\beta$ -naphtylaminsulfosäure (Stellung der Substituenten nach dem auch weiterhin verwendeten Schema von Erdmann:  $\text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 : \text{SO}_2\text{OH} = 2 : 6$ ), sowie diejenigen Azoverbindungen, welche entstehen durch Combination der Diazokörper (und auch der Tetrakzokörper, wie z. B. des Tetrazodiphenyls), der Benzolreihe mit Schäffer'scher  $\beta$ -Naphtolmonosulfosäure, mit den  $\beta$ -Naphtoldisulfosäuren R und G, mit der Brönnner'schen  $\beta$ -Naphtylaminmonosulfosäure und deren durch Substitution der Amidgruppe durch Alkyle, Phenyl oder Tolyll resultirenden Derivaten, mit der Laurent'schen  $\alpha$ -Naphtylaminsulfosäure (Naphtalidinsulfosäure von Witt:



und mit der dieser letzteren entsprechenden  $\alpha$ -Naphtol- $\alpha$ -sulfosäure ( $\text{OH} : \text{SO}_2\text{OH} = 1 : 5$ ). — Die bei der Schmelze entstehende Sulfosäure ist verschieden von dem durch Sulfurirung des oben erwähnten Naphtochinonanils erhaltenen Product; dieselbe besitzt nur sehr geringes Färbevermögen, dagegen ist solches in hervorragendem Grade dem aus ihr darstellbaren höher sulfurirten Producte eigen. Die Ammoniakverbindung derselben bildet kastanienbraune, metallisch schimmernde Krystallflimmer, die sich in Wasser mit intensiv bläulichrother Farbe lösen und die thierische Faser in satter, röthlich violetter Nüance färben. — Der Farbstoff kommt unter dem Namen »Indocarmin« in den Handel.

A. Leonhardt & Co. in Mühlheim i. H. Verfahren zur Darstellung eines Orange-Farbstoffes der Acridinreihe. (D. P. 59179 vom 17. December 1889.) Aus substituirten Tetraamidokörpern der Diphenylmethanreihe von der Formel:



entstehen durch Ammoniakabspaltung und darauf folgende Oxydation Farbstoffe der Acridinreihe, welche durch ihre feurige orangefarbige Nüance, ihre prächtige Fluorescenz und ihre Echtheit ausgezeichnet sind. — Die substituirten Tetraamidokörper werden dargestellt durch Condensation von Formaldehyd mit substituirten, aromatischen *m*-Di-

aminen; die Ammoniakabspaltung gelingt im Allgemeinen durch Erhitzen mit Mineralsäuren auf höhere Temperatur. Zur Oxydation wird am zweckmässigsten Eisenchlorid verwendet. — Besonders werthvoll ist der Farbstoff, der aus Tetramethyltetraamidodiphenylmethan entsteht. Derselbe eignet sich besonders zum Färben von gebeizter Baumwolle und von Seide.

**Badische Anilin- und Sodafabrik in Ludwigshafen a. Rh.** Verfahren zur Darstellung eines basischen Farbstoffes aus Nitrosodimethylanilin und *p*-Phenylendiamin. (D. P. 59185 vom 28. September 1890, Kl. 22.) Beim Verschmelzen von *p*-Phenylendiamin mit Nitrosodimethylanilinchlorhydrat entsteht ein blauer Farbstoff, dessen Färbungen auf tannirter Baumwolle durch Licht- und Seifenechtheit ausgezeichnet sind. — Zur Darstellung dieses Farbstoffs wird entweder ein Gemisch von Nitrosodimethylanilinchlorhydrat mit etwa der doppelten Menge *p*-Phenylendiamin bei 130—150° verschmolzen, oder das Nitrosodimethylanilinchlorhydrat wird in das geschmolzene *p*-Phenylendiamin eingetragen. — Der Farbstoff stellt ein bläulich-schwarzes Pulver dar, welches sich in Wasser sehr leicht mit violetter, in Alkohol mit blauer, in concentrirter Schwefelsäure mit blauvioletter Farbe löst. — Das Product ist vollständig verschieden von dem sog. Toluylenblau, dem Neutralroth und dem Neutralviolett, welche den Gegenstand des Patentes 15272<sup>1)</sup> bilden.

**Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning in Höchst a./M.** Verfahren zur Darstellung von Nitro- und Amidoalizarinblau. (D. P. 59190 vom 17. Januar 1891, Kl. 22.) Aus Alizarinblau entsteht durch Behandeln mit Salpeterschwefelsäure ein Nitroalizarinblau, welches durch geeignete Reductionsmittel in Amidoalizarinblau übergeführt werden kann. Werden Nitro- und Amidoalizarinblau unter denselben Bedingungen wie Alizarinblau gefärbt oder gedruckt, so liefert das erstere blaugrüne, das letztere sehr kräftige rothviolette Nuancen. — Das Nitroalizarinblau bildet ein dunkelgrünblaues Pulver, welches in den gebräuchlichen Lösungsmitteln schwer löslich ist; aus Naphthalin lässt es sich umkrystallisiren. In Ammoniak löst es sich mit grüner Farbe. Die Ueberführung in den Amidokörper geschieht mittelst alkalischer Reductionsmitteln, wie Traubenzucker, Schwefelalkalien oder Zinnoxidul. — Das Amidoalizarinblau besitzt eine dunkelrothblaue Farbe. In Ammoniak löst es sich mit rein blauer Farbe. — Das Amidoalizarinblau ist ein sehr ausgiebiger Farbstoff; es liefert rothviolette Färbungen. Es kann zum Färben und Drucken von Baumwolle sowohl direct, als gelöst mit Bisulfit verwendet werden.

<sup>1)</sup> Diese Berichte XIV, 2434 u. XV, 2645.

Leopold Cassella & Co. in Frankfurt a./M. Verfahren zur Darstellung rother Disazofarbstoffe. (D. P. 59216 vom 4. September 1889, Zusatz zum Patente 54084<sup>1)</sup> vom 28. Juli 1889, Kl. 22.) Werden in dem Verfahren des Hauptpatentes an Stelle das Aethylhalogens dessen Homologe oder Benzylchlorid verwendet, so erhält man rothe Farbstoffe, welche ungebeizte Baumwolle, Wolle und Seide in saurem sowohl als in alkalischem Bade färben.

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. in Elberfeld. Verfahren zur Darstellung beizenfärbender Hydrazinfarbstoffe aus Dioxyweinsäure. (D. P. 59217 vom 7. Januar 1890, Zusatz zum Patente 58069<sup>2)</sup> vom 17. November 1889, Kl. 22.) Durch Vereinigung von 1 Mol. Dioxyweinsäure mit 2 Mol. Hydrazincarbonensäure entstehen beizenziehende Farbstoffe (Patent 58069.) An Stelle von 2 Molekülen einer Hydrazincarbonensäure können nun auch Gemische von 1 Mol. verschiedener Hydrazinverbindungen mit 1 Mol. Hydrazincarbonensäure zur Anwendung kommen. — Von diesen so zu erhaltenden gemischten Hydrazinfarbstoffen haben sich diejenigen am brauchbarsten erwiesen, welche entstehen durch Condensation von 1 Mol. Dioxyweinsäure mit 1 Mol. *m*-Phenylhydrazincarbonensäure und je 1 Mol. Phenyl-, Toly-, Xyllylhydrazin oder Phenylhydrazinsulfosäure. — Die Producte sind in Wasser schwer löslich und drucken und färben gelb.

Société anonyme des matières colorantes et produits chimiques de St. Denis. Verfahren zur Darstellung von nitrirtem Fuchsin und Methylviolett. (D. P. 59220 vom 30. April 1890, Kl. 22.) Durch Behandeln von Fuchsin oder Methylviolett mit einer Mischung von Salpeter- und Schwefelsäure bei 0° entstehen werthvolle Nitrofarbstoffe. Der Farbstoff aus Methylviolett färbt Wolle, Seide sowie tannirte Baumwolle violettblau; das Nitroproduct aus Fuchsin färbt granatroth. Je nach der Menge der angewandten Salpetersäure entstehen mehr oder weniger nitrirte Producte.

Badische Anilin- und Soda-Fabrik in Ludwigshafen a./Rh. Verfahren zur Darstellung eines wasserlöslichen naphthalinhaltenen Indulins. (D. P. 59247 vom 27. Februar 1891, Zusatz zum Patente 56112<sup>3)</sup> vom 6. Juni 1890, Kl. 22.) In derselben Weise, wie durch Verschmelzen von Azofarbstoffen des (1.5)-Naphtylendiamins mit *p*-Phenyldiamin wasserlösliche, blaue Induline entstehen (Patent No. 56112), können auch aus den Combinationen des (1.8)-Naphtylendiamins indulinartige Producte erhalten werden; an Stelle der Azo-

<sup>1)</sup> Diese Berichte XXIV, 3, 248.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XXIV, 3, 846.

<sup>3)</sup> Diese Berichte XXIV, 3, 496.

körper aus reinem (1.8)-Naphtylendiamin kann auch ein Gemisch derselben mit Azokörpern aus (1.5)-Naphtylendiamin Verwendung finden. Der Farbstoff zeigt einen noch stumpferen, graublauen Ton, im übrigen dieselben Eigenschaften wie der Farbstoff des Hauptpatentes.

Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Co. in Elberfeld. Verfahren zur Darstellung von Nitroso- (2.6)-Dioxynaphtalin. (D. P. 59268 vom 19. April 1890, Zusatz zum Patente 53915<sup>1)</sup>, Kl. 22.) Durch Einwirkung von salpetriger Säure auf das (2.6)-Dioxynaphtalin (aus Schäffer'scher  $\beta$ -Naphtol- $\beta$ -monosulfosäure durch Verschmelzen mit Alkalien) entsteht eine Nitroverbindung, welche, mit Chrom- oder Eisensalzen auf Baumwolle gedruckt oder auf mit Metallsalzen gebeizte Wolle gefärbt, licht- und luftechte dunkelbraune bis schwarzbraune Lacke bildet. Die Farbentöne sind alkalibeständig. — Die Darstellung dieser Nitroverbindung geschieht analog der im Hauptpatent beschriebenen Weise.

Joh. Rud. Geigy in Basel. Verfahren zur Darstellung von braunen Farbstoffen aus *p*-Nitrotoluolsulfosäure und *p*-Diaminen unter Benutzung des durch Patent 46252<sup>2)</sup> geschützten Verfahrens. (D. P. 59290 vom 4. October 1890, Kl. 22.) Aus *p*-Nitrotoluolsulfosäuren entstehen durch Condensation mit *p*-Phenylen- oder *p*-Toluylendiamin unter dem Einfluss von kautischen Alkalien braune Farbstoffe, welche die Eigenschaft besitzen, sich auf der Faser diazotiren und combiniren zu lassen. Dieselben färben die ungebeizte Baumwolle rothbraun; beim Eintauchen in eine saure Nitritlösung wird die gefärbte Faser braunschwarz, und liefert nun mit alkalischer Naphtollösung bordeauxrothe, mit Resorcin und *m*-Phenylendiamin braune, mit  $\alpha$ -Naphtylamin schwarze Töne von grosser Intensivität und Seifenechtheit. — Die oben genannten braunen Farbstoffe gehören vermuthlich zur Klasse der Azokörper.

<sup>1)</sup> Diese Berichte XXIII, 3, 781.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XXII, 3, 116.