

## III. Äther.

1. Specificches Gewicht. Das specifiche Gewicht des Äthers soll nicht mehr als 0,730 betragen.

2. Mischbarkeit mit Wasser. 20 cc Äther werden mit 20 cc Wasser kräftig geschüttelt. Nach dem Absetzen soll die Ätherschicht wenigstens 18 cc betragen.

## IV. Schellacklösung.

10 g der Lösung sollen beim Verdunsten auf dem Wasserbade und nach darauf folgendem Erhitzen des eingedampften Rückstandes im Trockenschrank während  $\frac{1}{2}$  Stunde auf eine Temperatur von 100 bis 105° mindestens 3,3 g Schellack hinterlassen.

## Zur Verwendung der Streudüse in der chemischen Industrie.

Die Streudüsen von Gebr. Körting in Hannover enthalten im Innern des zusammengezogenen Theiles eine Metallspirale (Fig. 158), welche durch den Druck der Flüssigkeit unbeweglich an ihrer Stelle festgehalten wird;

die Flüssigkeit dagegen nimmt beim Durchströmen des schraubenförmigen Ganges dieser Spirale eine drehende Bewegung an, so dass sie beim Austritte aus der Düse nach allen Seiten gleichmässig fortgetrieben wird und als ein Kegel von sehr kleinen Tropfen austritt.

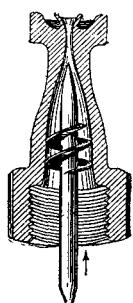


Fig. 158.

Je nach Einrichtung des Düsenkörpers und der darin liegenden Spirale wird erzielt, dass diese Tropfen mehr oder weniger fein sind, sodass sogar allerfeinster Flüssigkeitsstaub damit erzeugt werden kann, und dass der Streuungskegel der austretenden Flüssigkeit ein beliebig steiler ist.

Diese Streudüse wird zum Anfeuchten der Luft in Spinnereien, Cichorienfabriken, Mälzereien (S. 8 d. Z.) u. dgl., zum Ansaugen von Luft, Niederschlagen von Staub und ähnlichen Zwecken verwendet. Kürzlich sind nun zwei neue Verwendungen dieser kleinen Vorrichtung hinzugekommen, welche besondere Beachtung verdienen.

Aus Platin angefertigte kleinste Streudüsen dienen in einer spanischen Schwefelsäurefabrik und in der chemischen Fabrik Luisenthal bei Saarbrücken dazu, statt Dampf feinstvertheiltes Wasser in die Bleikammern einzuspritzen.

In zwei Kunstdüngerfabriken ist fol-

gende Vorrichtung zur Beseitigung der beim Aufschliessen der Phosphorite entwickelten

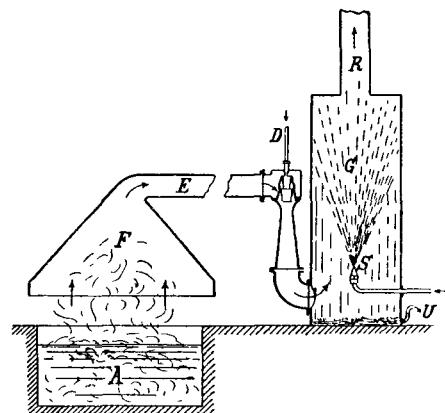


Fig. 159.

Säuredämpfe (Fluorwasserstoff u. dgl.) mit Erfolg in Gebrauch.

Über dem Aufschliessbehälter A (Fig. 159) ist eine Fanghaube F angebracht, aus welcher das Dampfstrahlgebläse D die sauren Gase durch Rohr E ansaugt und in den Behälter G treibt. Der Raum ist völlig mit feinzerstäubtem Wasser der Streudüse S angefüllt; das saure Wasser fliesst bei U ab, die entsäuerten Gase entweichen durch R. Selbstverständlich kann das Strahlgebläse D auch in den Abzug R gesetzt werden.

Vielleicht wäre es vortheilhaft, die Ausfüllung im Glover- und Gay-Lussacthurm durch solche Streudüsen zu ersetzen.

F.

## Neue Farbstoffe.

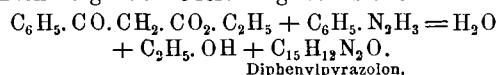
Orthonitrophenol. Nach Angabe der Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Co. in Elberfeld (D. R. P. No. 43515) erhält man Orthonitrophenol ohne Bildung von Paronitrophenol, wenn man Phenol zunächst in Paraphenolsulfosäure überführt (Ber. deutsch. G. 2 S 330), diese mit Salpetersäure oder mit Salpeter und Schwefelsäure nitriert und die Nitrosulfosäure mit überhitztem Wasserdampf behandelt. (Vgl. Ber. deutsch. G. 16 S. 2750; 19 S. 92.)

In einer emailirten, in einem Ölbad befindlichen Destillirblase wird ein Salz der auf bekannte Weise hergestellten Orthonitroparaphenolsulfosäure mit der berechneten Menge Schwefelsäure von 60° B. versetzt und nun, während das Ölbad auf etwa 150° erhitzt wird, überhitzter Wasserdampf von mehr als 150° eingeblasen. Es spaltet sich Schwefelsäure ab und Orthonitrophenol destillirt mit dem Wasserdampf über.

**Patentanspruch:** Verfahren zur Herstellung von Orthonitrophenol durch Destillation der Orthonitroparaphenolsulfosäure oder deren Salze mit überhitztem Wasserdampf.

Nitroverbindungen lassen sich nach v. Dechend in Berlin (D. R. P. No. 43 230) durch Zinkstaub mit oder ohne Eisen unter Anwendung der Lösungen von Chlorcalcium, Chlormagnesium oder Chlornatrium reduciren. 100 k Nitrobenzol werden z. B. auf 130° erhitzt und unter fortwährendem Röhren eine Mischung von 100 k einer wässrigen, bei 103° siedenden Lösung von Calciumchlorid und 100 k Zinkstaub eingetragen. Die Reaction tritt sofort ein. Nach Beendigung derselben entzieht man dem Zinkoxyd die Öle durch Alkohol, Benzol oder andere Lösungsmittel. Oder man löst das gebildete Zinkoxyd auf und behält die Öle neben geringen Mengen mineralischer Bestandtheile im Rückstand; von diesem lassen sich dann die Öle durch jedwedes Lösungsmittel leicht scheiden. Die gebildeten Öle bestehen aus Azoxybenzol und Anilin. Ihre Trennung von einander sowie von unverändertem Nitrobenzol geschieht durch Destillation, am vortheilhaftesten unter gleichzeitiger Benutzung der Luftleere. Sobald die Temperatur des zurückbleibenden, aus Azoxybenzol bestehenden Öles 200° beträgt, unterbricht man die Destillation; Anilin und Nitrobenzol werden auf bekannte Weise von einander getrennt.

**Diphenylpyrazolon.** Mischt man nach Angabe der Farbwerke vorm. Meister, Lucius und Brüning in Höchst (D. R. P. No. 43 726) äquivalente Mengen Benzoylessigester und Phenylhydrazin, so erwärmt sich die Masse und erstarrt auf Zusatz von Äther zu einem Brei von Krystallen, die, aus Weingeist umkristallisiert, den Schmelzpunkt 137° und die Zusammensetzung  $C_{15}H_{12}N_2O$  besitzen. Die Reaction geht also nach folgender Gleichung vor sich:



Das Diphenylpyrazolon löst sich sehr schwer in Wasser, schwierig in Äther und Ligroin, leicht in Alkohol, Chloroform, Eisessig und Benzol. Es ist zugleich Säure und Base. Der saure Charakter ist sehr schwach ausgeprägt: 1 Mol. bedarf zur vollen Lösung mehr als 10 Mol. Ätzkali, da die Alkalosalze durch Wasser dissociert werden und in Lösung nur bei Gegenwart von überschüssigem Alkali existenzfähig sind.

Saures Sulfat,  $C_{15}H_{12}N_2O(H_2SO_4)$ , Zersetzungspunkt 237°,

Isonitrosodiphenylpyrazolon, Schmelzpunkt 197 bis 200°,  
Diphenylpyrazolonazobenzol, Schmelzpunkt 170 bis 171°,  
Benzylidendiphenylpyrazolon, Schmelzpunkt 147°,  
Benzylidenbisdiphenylpyrazolon, Schmelzpunkt 220°,  
Bisdiphenylpyrazolon schmilzt bei 300° noch nicht.

Das dem Antipyrin entsprechend constituirte Diphenylmethylpyrazolon wird erhalten, wenn man das Diphenylpyrazolon mit Jodmethyl und Methylalkohol im Einschmelzrohr auf 100° erhitzt.

Die hellgefärbte Reactionsmasse wird zweckmässig mit Schwefigsäure bis zur Entfernung des Methylalkohols und Jodmethyls gekocht, wobei sich das Diphenylmethylpyrazolon als gelbes Öl ausscheidet, welches in Äther aufgenommen und aus diesem in weissen Nadeln vom Schmelzpunkt 150° krystallisiert erhalten werden kann. Das Diphenylmethylpyrazolon löst sich schwierig in kochendem Wasser und lässt sich daraus gut umkristallisieren; es ist leicht löslich in Alkohol und Eisessig, schwer löslich in Ligroin und auch in Äther, in welchem es sich in öligem Zustande leicht aufnehmen lässt.

Chlorhydrat,  $C_{16}H_{15}N_2OCl$ , atlasglänzende Nadelchen, dissociirt in Berührung mit  $H_2O$ , ferrocyanwasserstoffsäures Salz,  $(C_{16}H_{14}N_2O)_2H_4Fe(CN)_6$ , Zersetzungspunkt etwa 280°, Pikrat,  $C_{16}H_{14}N_2O \cdot C_6H_4(NO_2)_3OH$ , Schmelzpunkt 170°.

Das Diphenylmethylpyrazolon verhält sich dem Antipyrin im Ganzen ähnlich, unterscheidet sich aber von diesem durch seinen basischen Charakter. Die schönen Reactions des Antipyrins mit Salpetrigsäure und mit Eisenchlorid sind beim Diphenylpyrazolon viel weniger charakteristisch.

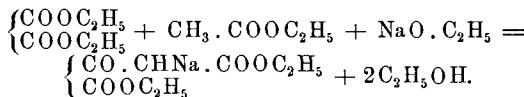
Dieses Product soll in derselben Weise wie Antipyrin zur technischen Verwerthung gelangen.

**Patentansprüche:** 1. Verfahren zur Darstellung von Diphenylpyrazolon, darin bestehend, dass man Benzoylessigester auf Phenylhydrazin einwirken lässt.

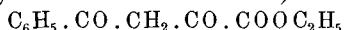
2. Verfahren zur Darstellung von Diphenylmethylpyrazolon, darin bestehend, dass man das nach 1. erhaltene Diphenylpyrazolon den bekannten Methoden der Methylirung unterwirft.

**Darstellung von Ketonsäureestern und Ketoketonen.** Nach Farbwerke vorm. Meister, Lucius und Brüning in Höchst (D. R. P. No. 43 847) gehören zu den Säureäthern, deren Säureradicale sich bei Gegenwart von Natriumalkylaten in andere Säureäther oder in Ketone einführen lassen, ausser den im Patent 40 747 (Jahresb.

1887 S. 706) genannten noch die Äther der Oxalsäure, der Ameisensäure, der Essigsäure und ihrer Homologen. Oxaläther liefert mit Essigäther und Natriumäthylat den schon von Wislicenus (Ber. deutsch. G. 19 S. 3225) beschriebenen Oxalessigäther nach der Gleichung:



In gleicher Weise erhält man aus Oxaläther und Acetophenon bei Gegenwart von Natriumäthylat den Acetophenonoxaläther (Benzoylbrenztraubensäureäther)



eine in farblosen Prismen krystallisirende, bei 43° schmelzende Verbindung, welche in Alkalien leicht löslich ist und beim Erwärmen damit in die Salze der bei 156 bis 157° schmelzenden Benzoylbrenztraubensäure übergeht.

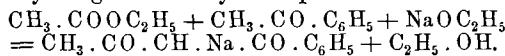
Zur Herstellung des Benzoylbrenztraubensäureäthers wird Natrium (1 At.) in der 20fachen Menge Alkohol aufgelöst und dieser Lösung nach dem Erkalten zunächst das Acetophenon (1 Mol.), dann der Oxaläther (1 Mol.) zugefügt. In wenigen Minuten ist die Mischung zu einem festen, hellgelben, feinkristallinischen Brei erstarrt, der abgesaugt und mit etwas Äther oder Ligroin gewaschen wird. Das Natriumsalz wird in Wasser gelöst und durch Einleiten von Kohlensäure oder Zusatz von Essigsäure oder Salmiaklösung der Benzoylbrenztraubensäureäther abgeschieden. Die Ausbeute beträgt etwa 80 Proc. der berechneten.

Aceton und Oxaläther vereinigen sich bei Gegenwart von Natriumäthylat äusserst leicht zu dem Natriumsalz des Acetophenonoxaläthers oder Acetylbenztraubensäureäthers



Der mittels Säuren abgeschiedene Äther ist im Vacuum unzersetzt destillirbar. Die daraus durch Verseifung gewonnene Acetylbenztraubensäure,  $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{COOH}$  krystallisiert in bei 91° schmelzenden Prismen. Man erhält den Äther durch allmähliches Hinzufügen unter guter Abkühlung von 1 Mol. Oxaläther und 1 Mol. Aceton zu 1 At. Natrium in Alkohol.

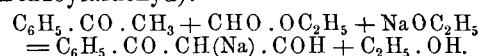
Essigäther, Acetophenon und Natriumäthylat geben Acetylacetophenon:



Die aus der wässrigen Lösung des Natriumsalzes ausgefallte Verbindung ist gleich dem von E. Fischer (Ber. deutsch. G. 16 S. 2239) auf anderem Wege erhaltenen Benzoylaceton.

Mit Propionsäureäther erhält man das entsprechende Propionylacetophenon  $\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ .

Mit Ameisenäther das Formylacetophenon (Benzoylaldehyd):



Zur Herstellung desselben wird Natrium (1 At.) in der zwanzigfachen Menge Alkohol gelöst und dieser Lösung zunächst Acetophenon (1 Mol.), dann Ameisenäther (1 Mol.) zugefügt. Nach mehrtägigem Stehen in der Kälte hat sich in reichlicher Menge das weisse krystallinische Natriumsalz des Benzoylaldehyds  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}(\text{Na}) \cdot \text{COH}$  abgeschieden, welches abgesaugt und gereinigt wird. Das Salz ist in Wasser löslich und scheidet auf Zusatz von Essigsäure den freien Ketoaldehyd als gelbliches Öl ab.

Die beschriebenen Stoffe sind sämmtlich ausgezeichnete Hypnotica und sollen als solche in der Medicin Verwendung finden. Ausserdem sind diese Verbindungen sämmtlich gegen Hydrazine und deren Sulfosäuren äusserst reactionsfähig und führen so behandelt zu Stoffen, die für die Farbentechnik von Wichtigkeit zu werden versprechen.

*Patentansprüche:* 1. Verfahren zur Darstellung von Acetylbenztraubensäureester und von Benzoylbrenztraubensäureester, darin bestehend, dass man in Gegenwart von Natriumalkylat oder einer Lösung desselben in Alkohol, analog dem im Patentanspruch 1. des Hauptpatentes genannten Verfahren, Oxalsäureester auf Aceton bez. Acetophenon einwirken lässt.

2. Verfahren zur Darstellung von Oxalessigäther, darin bestehend, dass man in Gegenwart von Natriumalkylat, analog dem im Patentanspruch 2. des Hauptpatentes genannten Verfahren, Oxalsäureester auf Essigsäureester einwirken lässt.

3. Verfahren zur Darstellung von Acetylacetophenon, Propionylacetophenon und Formylacetophenon, darin bestehend, dass man bei Gegenwart von Natriumalkylat oder einer Lösung von Natrium in Alkohol, analog dem im Patentanspruch 3. des Hauptpatentes genannten Verfahren, Essigester bez. Propionsäureester bez. Ameisensäureester auf Acetophenon einwirken lässt.

Wasserlösliche Induline erhält man nach Dahl & Co. in Barmen (D. R. P. No. 43088) mit p-Phenyldiamin, weniger gut mit m-Phenyldiamin. Es werden z. B. 60 k p-Phenyldiamin, 40 k Azophenin und 8 k Benzoësäure oder anstatt dieser 20 k salzaures p-Phenyldiamin etwa  $\frac{3}{4}$  Stunden lang auf 180° erhitzt; alsdann wird die ganze dünnflüssige Schmelze abgelassen, mit 80 k Salzsäure gelöst und die Lösung filtrirt. Durch Zusatz von Kochsalz fällt der Farbstoff aus, der in üblicher Weise gewonnen wird, während man durch Ein-

dampfen des Filtrates das überschüssige p-Phenyldiamin wieder erhält.

Oder 60 k p-Phenyldiamin, 40 k Azoparotolin und 8 k Benzöösäure werden genau auf dieselbe Weise behandelt. Der hierbei entstehende Farbstoff färbt etwas rothstichiger blau.

Erhitzt man die Mischungen, anstatt auf 180°, 3 Stunden lang auf 140 bis 150°, so entstehen, wie schon oben bemerkt, rothstichiger blau färbende wasserlösliche Induline.

**Patentanspruch:** Verfahren zur Darstellung wasserlöslicher Induline durch Einwirkung von p-Phenyldiamin auf Azophenin oder Azoparotolin bei Temperaturen über 130° und unter 190°.

Indamine und Indophenole werden von R. Nietzki und R. Otto besprochen. (Ber. deutsch. G. 1888 S. 1736.)

**Azofarbstoffe.** Die Actiengesellschaft für Anilinfabrikation in Berlin gibt neue Verfahren zur Darstellung von Azofarbstoffen:

Aus Tetrazodiphenyl-o-disulfosäure (D. R. P. No. 43100):

**Patentanspruch:** Verfahren zur Darstellung von Azofarbstoffen, darin bestehend, dass 1 Mol. Tetrazodiphenyl-o-disulfosäure (hergestellt aus m-Nitrobenzolsulfosäure) mit 2 Mol.  $\beta$ -Naphthol,  $\alpha$ -Naphtholsulfosäure, Diphenylamin,  $\alpha$ -Naphthylamin,  $\alpha$ -Naphthylaminsulfosäure oder zuerst mit 1 Mol.  $\beta$ -Naphthylamin und dann mit 1 Mol. Naphthylaminomonosulfosäure (P. No. 22547) kombiniert wird.

Aus Benzidin (D. R. P. No. 43125):

**Patentansprüche:** 1. Die Combination von 1 Mol. eines Tetrazodiphenylsalzes oder Tetrazoditolylsalzes mit 1 Mol.  $\alpha$ -Amidonaphthalin- $\delta$ -disulfosäure zu einem Zwischenproduct, welches noch eine freie Diazogruppe enthält und daher mit noch 1 Mol. eines Phenols oder Amins sich zu verbinden vermag.

2. Das Verfahren der Herstellung von Azofarbstoffen durch Combination des in 1. genannten Zwischenproductes mit  $\beta$ -Naphthylamin.

Aus Diamidostilben (D.R.P. No. 43142 und 43197):

**Patentansprüche:** 1. Verfahren zur Darstellung eines blauen Farbstoffes durch Combination von Tetrazostilbenchlorid mit der nach dem Patent No. 40571 erhaltenen Naphtoldisulfosäure.

2. Verfahren zur Darstellung des aus 1 Mol. Tetrazostilben und 1 Mol. der  $\alpha$ -Naphtoldisulfosäure des Patents No. 40571 entstehenden Zwischenproductes.

3. Combination des nach Patentanspruch 1. erhaltenen Zwischenproductes mit  $\alpha$ -Naphthol,  $\alpha$ -Naphtholsulfosäure,  $\beta$ -Naphtolmonosulfosäure,  $\beta$ -Naphthol-disulfosäure R.

Rothe, violette und blaue Azofarbstoffe. Die Badische Anilin- und So-

dafabrik in Ludwigshafen (D.R.P. No. 43524) erhält o-Diamidodiphensäure nach folgendem vereinfachten Verfahren (vgl. Ber. deutsch. G. 1874 S. 1609). Gleiche Theile o-Nitrobenzoësäure, Natronlauge von 40°B. und Wasser werden auf 100° erhitzt. Dann wird eine der angewendeten Nitrobenzoësäure ungefähr gleiche Menge Zinkstaub nach und nach zugesetzt und mit dem Erhitzen fortgefahrene, bis eine mit Wasser aufgekochte Probe eine farblose Lösung gibt. Die reducirete Masse wird darauf in überschüssige Salzsäure eingetragen und aufgekocht. Nach dem Erkalten scheidet sich die o-Diamidodiphensäure in Form ihrer salzsäuren Verbindung nahezu vollständig ab. Man filtrirt und reinigt vollends durch Auflösen in Ammoniak und Fällen mit Essigsäure.

Die Tetrazoverbindung der o-Diamidodiphensäure lässt durch ihre Einwirkung auf je 2 Mol. der zur Darstellung von Azofarbstoffen gebräuchlichen Phenole, Amine und deren Sulfosäuren eine Reihe von Farbstoffsäuren entstehen, welche sämmtlich durch die Eigenschaft ausgezeichnet sind, Pflanzenfaser im schwach alkalischen Bade ohne Mitwirkung von Beizen zu färben.

Von den entsprechenden Abkömmlingen der m-Diamidodiphensäure unterscheiden sie sich durch die grössere Intensität ihrer Färbungen und durch die auffallenden Verschiedenheiten der Töne.

Folgende Farbstoffe haben praktisch verwerthbare Resultate ergeben:

$\alpha$ -Naphthylamin. In Alkalien löslicher Farbstoff färbt Pflanzenfasern im alkalischen Bade roth; beim Waschen wird die Färbung violett und nach dem Trocknen in säurefreier Atmosphäre blau. Säuren bewirken keine weitere wesentliche Veränderung. In Folge seiner ausserordentlichen Affinität zur Baumwollenfaser lassen sich mit diesem Farbstoff äusserst satte dunkelblaue Färbungen erzielen. Der entsprechende Farbstoff aus der m-Diamidodiphensäure färbt unter denselben Bedingungen braun.

$\beta$ -Naphthylamin. In Alkalien löslicher Farbstoff färbt Pflanzenfasern bläulichroth, die Färbung verändert sich nur wenig beim Waschen und Trocknen. Der entsprechende Farbstoff der Metasäure färbt wenig intensiv gelbroth.

Monosulfosäuren des  $\beta$ -Naphthylamins. Durch Anwendung der in Alkohol löslichen Fraction des nach dem Verfahren des Patentes No. 20760 dargestellten  $\beta$ -naphthylaminsulfosäuren Natrons erhält man einen die Baumwollenfaser roth färbenden Farbstoff. Die der Schäffer'schen  $\beta$ -Naphtolmonosulfosäure entsprechende  $\beta$ -Naphthylamin-

sulfosäure liefert einen Farbstoff von bläulichem Ton. Aus der m-Säure entstehen in gleicher Weise nur orangegelbe Farbstoffe.

$\alpha$ -Naphthol- $\alpha$ -monosulfosäure färbt Pflanzenfasern im alkalischen Bade intensiv blauviolett. Der entsprechende Farbstoff aus der m-Säure färbt ein mageres Carmoisinroth.

$\beta$ -Naphtolmonosulfosäure (Schäffer) ist ein violetter Farbstoff. Der Farbstoff der m-Säure färbt ein wenig intensives Roth.

Es werden z. B. 27,4 k o-Diamidodiphensäure in 2000 l Wasser und 8 k Natronhydrat gelöst. Nach Zusatz von 90 k Salzsäure (20° B.) wird mit 13,7 k Natriumnitrit (gelöst in der doppelten Menge Wasser) versetzt und 3 Stunden gerührt. Die so erhaltene Tetrazoverbindung wird in 50 k  $\beta$ -Naphylaminsulfosäure (entsprechend der Schäffer'schen  $\beta$ -Naphtolmonosulfosäure), gelöst in 500 k Wasser und 80 k calcinirter Soda, eingetragen. Es entsteht sogleich eine rothe Lösung, welche so lange gerührt wird, bis eine Probe beim Aufwärmen keine Farbenveränderung und keine Stickstoffentwicklung mehr zeigt, was erst nach Ablauf von mehreren Tagen der Fall ist. Der Farbstoff wird mit Kochsalz gefällt und wie üblich aufgearbeitet.

**Patent-Anspruch:** Verfahren zur Darstellung von rothen, violetten und blauen Azofarbstoffen durch Combination der Tetrazoverbindung der o-Diamidodiphensäure mit 2 Mol.  $\alpha$ - oder  $\beta$ -Naphylamin, der ein alkhollösliches Natronsalz liefernden Fraction der nach dem Verfahren des Patentes No. 20760 dargestellten  $\beta$ -Naphylaminmonosulfosäure, der der Schäffer'schen  $\beta$ -Naphtolmonosulfosäure entsprechenden  $\beta$ -Naphylaminsulfosäure, der  $\alpha$ -Naphthol- $\alpha$ -monosulfosäure und der Schäffer'schen  $\beta$ -Naphtolmonosulfosäure.

Blaurothe Azofarbstoffe erhalten die Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & C. P. in Elberfeld (D. R. P. No. 43169) aus Benzidin oder Tolidin:

**Patentanspruch:** Verfahren zur Herstellung von Zwischenproducten, welche die Eigenschaft zeigen, in Combination mit Phenolen, Aminen, deren Sulf- oder Carbonsäuren Farbstoffe zu bilden, die ungebeizte Baumwolle im alkalischen Bade färben, durch Einwirkung von 1 Mol. der Tetrazoverbindungen von Benzidin, Tolidin, Diamidodiphenoläthern (wie Methyl- oder Äthyläther) auf 1 Mol. einer methylirten oder äthylirten  $\beta$ -Naphylaminmonosulfosäure.

Desgl. aus Diamidodiphenoläthern, Diamidostilben (D.R.P. Nr. 43 204):

**Patentanspruch:** Verfahren zur Darstellung von blaurothen, Baumwolle direct färbenden Azofarbstoffen durch Einwirkung der Tetrazoverbindung der Diamidodiphenoläther, wie Methyl-, Äthyl- oder Amyläther, des Diamidostilbens und

der Diamidostilbendisulfosäure auf Methyl- oder Äthyl- $\beta$ -naphylaminmonosulfosäuren.

**Naphylaminmonosulfosäure.** Erhitzt man nach L. Casella & C. P. in Frankfurt a. M. (D. R. P. No. 43 740) Naphtholmonosulfosäure F (S. 153 d. Z.) mit Ammoniak, so tauscht sich die OH-Gruppe gegen NH<sub>2</sub> aus und man erhält eine neue Naphylamin-sulfosäure, welche als Naphylaminsulfosäure F bezeichnet werden soll.

Man kann z. B. 50 k F-naphtholsulfosäures Natron mit 100 k Ammoniak (20 proc.) 6 Stunden auf 250° im Druckkessel (Autoclaven) erhitzen oder, unmittelbar von der  $\alpha$ -Naphthalindisulfosäure ausgehend, dieselbe mit NaOH und NH<sub>3</sub> erhitzen. Oder 33 k  $\alpha$ -naphthalindisulfosaures Natron werden in einem Druckkessel mit 25 k Natronlauge von 40 Proc. 10 Stunden auf 200 bis 250° erhitzt und hierauf 7 k Chlorammonium oder die äquivalente Menge eines anderen Ammoniaksalzes in 20 l Wasser gelöst, zugesetzt und die Temperatur weiter 10 Stunden lang auf 200 bis 250° gehalten. In beiden Fällen scheidet sich beim Ansäuern der in kochendem Wasser gelösten Reactionsmasse die F-Naphylaminsulfosäure als weisser krystallinischer Niederschlag aus; derselbe wird nach dem Erkalten abfiltrirt und durch Auswaschen mit Wasser völlig rein erhalten.

Die Lösungen der Salze der F-Säure fluoresciren rothviolett. Das Natriumsalz ist ziemlich schwer löslich und krystallisiert in Nadeln. Beim Behandeln mit Salpetrigsäure löst sich die Säure mit gelblicher Farbe zu der in Wasser sehr leicht löslichen Diazoverbindung. Diese vereinigt sich mit Aminen und Phenolen zu einer Reihe von Farbstoffen, die durch dunkle Töne sich von den analogen, bis jetzt bekannten, unterscheiden.

Die Farbstoffe, welche man durch Einwirkung von Diazoverbindungen auf die F-Säure erhält, zeichnen sich durch Beständigkeit und Klarheit der Töne aus.

**Patentansprüche:** 1. Verfahren zur Darstellung einer Naphylaminmonosulfosäure F genannten Säure durch Erhitzen der in dem Patent No. 42112 beschriebenen Naphtholmonosulfosäure F mit Ammoniak.

2. Verfahren zur Darstellung der Naphylaminmonosulfosäure F durch Combination des im Anspruch des Patentes No. 42112 angegebenen Verfahrens mit dem unter vorstehendem Anspruch 1. aufgeführten Verfahren zu einem Process.

**Gemischte Azofarbstoffe.** Die Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation in Berlin (D.R.P. No. 43 493 bez. 40 954) hat gefunden, dass die  $\alpha$ -Naphtholdisulfosäure

mit Tetrazodiphenyl und Tetrazoditolyl Zwischenprodukte bildet, welche zur weiteren Vereinigung mit Aminen oder Phenolen befähigt sind. Lässt man eine Lösung von salzsaurer Tetrazodiphenyl und 18,4 k Benzidin bez. von salzsaurer Tetrazoditolyl aus 21,4 k o-Tolidin auf eine alkalische oder essigsaure Lösung von 34,8 k  $\alpha$ -Naphtholdisulfosäure des Patentes No. 40571 einwirken, so scheiden sich braungefärbte kristallinische Niederschläge ab. Die so dargestellten Produkte liefern bei der Einwirkung auf alkalische Lösungen von Phenolen Azofarbstoffe, welche Baumwolle direct im Seifenbade färben.

Bei der Anwendung von 9,4 k Phenol, 14,4 k  $\alpha$ -Naphtol, 24,6 k  $\alpha$ -naphtolmonosulfosaurem Natron oder 34,8 k  $\beta$ -naphtoldisulfosaurem Natron erhält man folgende Farben:

	Tetrazodiphenyl	Tetrazoditolyl
Phenol:	bläulichroth	rothbraun
$\alpha$ -Naphtol:	blauviolett	rothviolett
$\alpha$ -Naphtolmono-sulfosäure:	violett	blauviolett
$\beta$ -Naphtoldi-sulfosäure R:	blau	blau

*Patent-Ansprüche:* 1. Verfahren zur Darstellung von noch eine freie Diazogruppe enthaltenden Zwischenproducten, darin bestehend, dass man 1 Mol. Tetrazodiphenyl bez. Tetrazoditolyl mit 1 Mol. der in Patent No. 40571 beschriebenen  $\alpha$ -Naphtoldisulfosäure combinirt.

2. Combination der nach Patent-Anspruch 1 erhaltenen Zwischenprodukte mit Phenol,  $\alpha$ -Naphthol,  $\alpha$ -Naphtholmonosulfosäure oder  $\beta$ -Naphtholdisulfosäure R.

Rothe Azofarbstoffe. Nach Angabe der Leipziger Anilinfabrik Beyer & Kegel und O. Hoffmann in Lindenau-Leipzig (D.R.P. No. 43644) bildet sich Diamidotriphenylmethan leicht durch mehrstündiges Erhitzen von 1 Mol. Benzaldehyd, 2 Mol. Anilin und concentrirter Salzsäure. Die Homologen aus den Toluidinen, Xylidinen und Cumidinen lassen sich in gleicher Weise leicht erhalten (vgl. Ber. deutsch. G. 18 S. 334 und 2094). Zu gemischten Homologen des Triphenylmethans gelangt man, wenn man die aus 1 Mol. Benzaldehyd und 1 Mol. Aminbase entstehenden Benzylidenverbindungen mit 1 Mol. des Chlorhydrats einer anderen Base erhitzt. Die Tetrazoverbindungen dieser Basen vereinigen sich mit 2 Mol.  $\beta$ -Naphboldisulfosäure R in alkalischer oder neutraler Lösung zu rothen Azofarbstoffen, welche Wolle langsam und gleichmässig anfärben und auf Baumwolle mittels Beizen fixirt werden können.

Es werden z. B. 27,5 k Diamidotriphenylmethan in 300 l Wasser unter Zusatz von

55 k concentrirter Salzsäure gelöst und unter Eiskühlung mit 14 k Natriumnitrit in 60 l Wasser gelöst. Die klare Lösung der Tetrazoverbindung lässt man in eine Lösung von 70 k  $\beta$ -naphtoldisulfosaurem Natrium in 700 l Wasser und 25 k Soda einlaufen. Der sofort entstehende Farbstoff wird ausgesalzen, filtrirt und getrocknet. Er färbt etwas blauer als Ponceau R.

Die Farbstoffe aus den homologen Tetrazoabkömmlingen werden auf ganz gleiche Weise dargestellt, indem man statt 27,5 k Diamidotriphenylmethan die äquivalente Menge der betreffenden Base verwendet; die daraus erhaltenen Farbstoffe sind im Allgemeinen von um so blauerem Ton, je höher der Kohlenstoffgehalt der betreffenden Base ist.

**Patent-Anspruch:** Verfahren zur Darstellung von Farbstoffen durch Einwirkung von Tetrazoverbindungen der nachstehend verzeichneten Basen: Diamidotriphenylmethan, Diamiddiorthotolylphenylmethan, Diamidodiparatolylphenylmethan, Diamido-dixylphenylmethan, Diamidodicumylphenylmethan, Diamidodiphenyltolylmethan, Diamidodiphenylxyltolylmethan, Diamidodiphenylcumylmethan, Diamidophenyltolylxylmethan, Diamidophenyltolylecumylmethan auf 2 Mol.  $\beta$ -Naphtholdisulfosäure R.

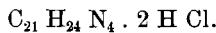
Benzoflavine. Wenn man nach K. Oehler in Offenbach (D. R. P. No. 43 714) auf ein Gemisch von 1 Mol. eines aromatischen Metadiamins und 1 Mol. seines salzsäuren oder schwefelsäuren Salzes 1 Mol. Benzaldehyd einwirken lässt, so erhält man Tetraamidosubstitutionsproducte des Triphenylmethans bez. seiner Homologen. Der Process verläuft in der Weise, dass sich zunächst aus 1 Mol. der Base und 1 Mol. des Aldehyds eine dem Benzylidenanilin  $C_6H_5N.CH.C_6H_5$  entsprechende Verbindung bildet, welche sich dann mit dem Salz jener Base zu einem Triphenylmethanderivate vereinigt.

Diese neuen Tetraamine gehen unter dem Einfluss Ammoniak abspaltender Mittel in Hydrodiamidophenylacridine über, aus welchen durch Oxydation Diamidophenylacridine gebildet werden. Diese Acridin-abkömmlinge, welche Benzoflavine genannt werden sollen, sind rein gelbe Farbstoffe und eignen sich vorzüglich zum Färben von mit Tannin gebeizter Baumwolle.

Zur Darstellung des Monobenzyliden-m-Toluylendiamins werden 12 k m-Toluylendiamin mit Wasser angerieben und mit 10,6 k Benzaldehyd versetzt. Die Masse erwärmt sich und scheidet die neue Verbindung als halbfüssiges Harz ab, welches nach und nach ganz hart wird. Dasselbe wird gepulvert, ausgewaschen und getrocknet.

Zur Darstellung des Tetraamidotolylphenylmethans werden 75 k Monobenzyliden-m-Toluylendiamin und 85 k schwefelsaures m-Toluylendiamin mit 500 k Wasser so lange auf 60 bis 70° erwärmt, bis alles in Lösung gegangen ist. Hierauf wird mit Wasser verdünnt, filtrirt und die gebildete Leukobase mit Alkalien gefällt.

Anstatt zunächst das Monobenzyliden-m-Toluylendiamin abzuscheiden und dann mit einem Salze des Metadiamins zu condensiren, kann man auch die Darstellung der Tetraamidobasen in einer Operation vornehmen. Es werden z. B. 48 k schwefelsaures m-Toluylendiamin mit 20 k Natronlauge von 40 Proc. und 30 l Wasser zusammengerieben; zu dem entstandenen Brei fügt man 10,6 k Benzaldehyd in 24 k Alkohol von 95° T. und erwärmt so lange auf 60°, bis vollständige Lösung eingetreten ist. Nach dem Verdünnen der Flüssigkeit mit Wasser wird die gebildete Base mit Soda oder Natronlauge ausgefällt, ausgewaschen, gepresst und getrocknet. Oder 61 k m-Toluylendiamin und 98 k seines salzsauren Salzes werden in 200 k Alkohol gelöst und mit 53 k Benzaldehyd versetzt. Nachdem die Masse einige Zeit im Wasserbade auf 70 bis 80° erhitzt worden ist, beginnt die Ausscheidung des in Alkohol sehr schwer löslichen salzsauren Salzes der Tetraamidobase. Sobald diese Ausscheidung aufgehört hat, lässt man die breiartig erstarrte Masse erkalten und filtrirt. Das auf dem Filter gesammelte, mit Alkohol gewaschene salzsäure Salz der neuen Base ist bei Anwendung reiner Stoffe vollkommen rein und zur weiteren Verarbeitung geeignet. Seine Zusammensetzung entspricht der Formel:



Zur Darstellung des Hydrodiamidodimethylphenylacridins wird 1 k des salzsauren Tetraamidotolylphenylmethans mit 5 k einer Salzsäure von 13 Proc. in einem Druckkessel mehrere Stunden auf 160° erhitzt. Nach dem Erkalten besteht der Kesselinhalt aus einem festen Kuchen feiner, röthlich gefärbter Nadeln des salzsauren Hydrodiamidodimethylphenylacridins, welches ohne Weiteres zur Farbstoffdarstellung verwendet werden kann. Die Zusammensetzung der Hydrobase wird durch die Formel  $C_{21}H_{21}N_3$  ausgedrückt. Die Salzsäure lässt sich hierbei durch Schwefelsäure, Phosphorsäure, Chlorzink u. s. w. ersetzen.

Das Hydrodiamidodimethylphenylacridin wird bereits durch den Sauerstoff der Luft in das Diamidodimethylphenylacridin übergeführt, so dass bei dem Versuche, die Salze

der Hydrobase umzukristallisiren, stets Farbstoffbildung eintritt. Wenn es nun auch gelingt, mittels Durchleitens von Luft durch die Lösungen der Hydrobase Farbstoffe darzustellen, so kommt man doch rascher zum Ziele, wenn man gelinde wirkende Oxydationsmittel, wie Eisenchlorid, anwendet. Man verfährt in der Weise, dass man eine verdünnte, salzsäure und Chlorzink haltende Lösung von 100 k Hydrobase mit 350 k einer Eisenchloridlösung von 30 Proc. in der Kälte versetzt; der Farbstoff scheidet sich sofort als gelber voluminöser Niederschlag ab, den man abfiltrirt, presst und trocknet. Die Farbstoffbase besitzt die der Formel  $C_{21}H_{19}N_3$  entsprechende Zusammensetzung.

An Stelle des m-Toluylendiamins lässt sich zum Zwecke der Darstellung eines Benzoflavins auch m-Phenylendiamin verwenden.

Die Benzoflavine lösen sich schwer in kaltem, leichter in heissem Wasser; aus ihren wässerigen Lösungen werden sie durch verdünnte Salzsäure gefällt. Concentrierte Schwefelsäure liefert mit den Farbstoffen gelbliche Lösungen von starker grüner Fluorescenz. Besonders charakteristisch für die Benzoflavine ist die sehr intensive gelbgrüne Fluorescenz ihrer alkoholischen Lösungen, die durch Zusatz von verdünnten Säuren verschwindet. Die Farbstoffbasen sind farblose Verbindungen, unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Äther.

*Patentansprüche:* 1. Verfahren zur Darstellung von Monobenzylidenverbindungen des m-Phenylendiamins und des m-Toluylendiamins durch Einwirkung von 1 Mol. Benzaldehyd auf 1 Mol. der genannten Basen.

2. Verfahren zur Darstellung von Tetraamidodervaten des Triphenylmethans und seiner Homologen durch Einwirkung von Benzaldehyd auf ein Gemisch 1 Mol. der unter 1. genannten Metadiamine mit 1 Mol. eines Salzes dieser Basen.

3. Verfahren zur Darstellung von Hydrodiamidophenylacridinen aus den unter 2. aufgeführten Tetraamidodervaten des Triphenylmethans und seiner Homologen durch Ammoniak abspaltende Mittel: als solche können verwendet werden: Salzsäure, Schwefelsäure, Phosphorsäure, salzsaurer Anilin, ferner Metallchloride, wie Chlorzink.

4. Verfahren zur Darstellung von gelben basischen Farbstoffen, genannt Benzoflavine, durch Oxydation der unter 3. aufgeführten Hydrodiamidophenylacridine zu Diamidophenylacridinen mit Luftsauerstoff oder anderen Oxydationsmitteln, wie z. B. Eisenchlorid.

Nach ferneren Angaben desselben (D. R. P. No. 43 720) hat sich herausgestellt, das Benzaldehyd auch auf die neutralen Salze der aromatischen Metadiamine unter Bildung des entsprechenden Salzes des Tetraamidotriphenylmethans oder eines seiner Homologen

einwirkt. Ein Gemisch von 100 k schwefelsaurem m-Toluylendiamin mit 200 k Alkohol von 50 Proc. und 25 k Benzaldehyd wird z. B. einige Stunden am Rückflusskühler zum Sieden erhitzt. Das Salz des m-Toluylendiamins löst sich nach und nach auf, und es scheidet sich schwefelsaures Tetraamidoditolylphenylmethan als sandiges Krystallpulver ab. Letzteres Salz hat die Zusammensetzung  $C_{21}H_{24}N_4 \cdot 2H_2SO_4$  und kann direct für die Darstellung des Hydrodiamido-dimethylphenylacridins benutzt werden. Zu diesem Zwecke werden 100 k schwefelsaures Tetraamidoditolylphenylmethan in 360 k Salzsäure von 16,5 Proc. gelöst und mehrere Stunden im Druckkessel auf  $160^\circ$  erhitzt. Die erhaltene Hydrobase wird in oben angegebener Weise weiter verarbeitet.

*Patentanspruch:* Verfahren zur Darstellung von Tetraamidoderivaten des Triphenylmethans und seiner Homologen durch Einwirkung von Benzaldehyd auf die neutralen Salze der im Haupt-Patente im Anspruch 1. aufgezählten aromatischen Metadiamine.

### Brennstoffe.

Den Feuchtigkeitsgehalt der Grubenwetter bestimmte R. Nasse (Z. Bergh. 1888 S. 179); er zeigt, dass die eingeführte Frischluft in Folge der Erwärmung stark austrocknend wirkt.

Schlagwetter untersuchte B. Franke (J. pr. Ch. 37 S. 113) nach einem mangelhaften Verfahren. Auffallend ist auch die Art und Weise, wie derselbe aus einem Gasgemenge die Kohlensäure nach unten, das Methan nach oben wandern lässt.

Zur Herstellung von Wassergas sind nach Quaglio (Verh. Gew. Sitzungsber. 1888 S. 123) zur Zeit 24 Generatoren im Betriebe (vgl. Jahresb. 1888 S. 174).

Erdöl aus Argentinien enthält nach C. Engler und G. Otten (Dingl. 268 S. 375) Cumol, was in so fern von Bedeutung ist, als die Anwesenheit aromatischer Kohlenwasserstoffe auf die Mitwirkung höherer Temperaturgrade bei der Bildung des Erdöles schliessen lässt.

Zur Bildung des Erdöles gibt C. Engler (Ber. deutsch. G. 1888 S. 1816; Sonderabdr.) werthvolle Beiträge. H. Hoefer<sup>1)</sup>

<sup>1)</sup> Hoefer in Bolley's Technologie „Die Mineralölindustrie“ von H. Hoefer und F. Fischer, I. Lieferung, S. 101.

kommt aus geologischen Gründen zu dem Schluss, dass das Erdöl thierischen Ursprungs sein müsse und dass zu seiner Bildung die Thierreste früherer geologischer Epochen, insbesondere also Fische, Saurier, Korallen-thiere, Tintenfische, Muscheln und andere Weichthiere beigetragen haben. Engler hat nun Versuche über die Zersetzung thierischer Fette unter starkem Überdruck ausgeführt.

Krey, Director der Fabriken der Riebeck'schen Montanwerke zu Webau, hatte die Freundlichkeit es zu gestatten, dass diese Versuche mittels des ihm patentirten Apparates, der die Destillation unter einem Drucke von bis zu 10 Atmosphären ermöglicht, ausgeführt wurden.

In dem Apparat (D.R.P. No. 37 728; Jahresb. 1886, 1100) wurden 492 k braun-blanker nordamerikanischer Fischthran (vom Menhaden-Fisch, *Clupea tyronn.*, an der Westküste Nordamerika's gefangen) von 0,930 spec. G. der Destillation unterworfen. Unter einem Anfangsdruck von etwa 10 Atm., der aber allmählich auf 4 Atm. sank, und einer Temperatur von anfänglich  $320^\circ$ , gegen Ende etwas über  $400^\circ$ , ging neben brennbaren Gasen ein Destillat über, welches sich in eine untere wässrige und eine obere ölige Schicht schied. Letztere wurde in Fractionen aufgefangen und davon diejenigen, welche bei der Vorprüfung noch erhebliche Mengen von ungesättigten Fetten bez. Fettsäuren aufwiesen (im Ganzen 217 k des Destillates), einer nochmaligen Druckdestillation unterworfen. Es wurden im Ganzen 299 k öliges Destillat erhalten, was einer Ausbeute von rund 60 Proc. entspricht. An wässrigem Destillat wurden etwa 20 k aufgefangen, doch liess sich nicht vermeiden, dass mit dem zeitweise sehr kräftigen Gasstrome erhebliche Mengen Wasserdampfs und leichtsiedender Öle mitfortgerissen wurden. Immerhin war die Kühlung so gut, dass das Öl nach oberflächlicher Reinigung schon bei  $34^\circ$  zu sieden begann.

Das Rohöldestillat ist von bräunlicher Farbe, in dünneren Schichten durchsichtig, von stark grüner Fluorescenz und riecht nicht unangenehm; der stechende Geruch des Acroleins fehlt. Spec. G. 0,8105. Beim Durchschütteln gibt es ab:

an Wasser . . . . .	0,4 Vol.-Proc.
- Kalilauge . . . . .	4,8 - -
- Engl. Schwefelsäure . . . . .	20,8 - -
- Gemisch v. gewöhnl. und rauchender Schwefelsäure . . . . .	9,6 - -

Eine fractionirte Destillation von 100 cc = 81 g des Rohöles ergab an Hauptfraktionen: