

Neue Farbstoffe.

(Fortsetzung von S. 411.)

Neue Disulfosäure des β -Naphtols. Nach L. Casella & Cp. in Frankfurt a. M. (D.R.P. No. 44079) geht die β -Naphtolmonosulfosäure F (D.R.P. No. 42112) bei weiterem Sulfuriren in β -Naphtol- δ -Disulfosäure über.

Zur Darstellung werden 50 k F-naphtolmonosulfosaures Natron in 100 k 66 proc. Schwefelsäure von 120 bis 140° eingetragen und die Temperatur so lange (etwa 12 Stunden) auf 120° gehalten, bis eine Probe des Reactionsgemisches mit Diazonaphthalin ein Bordeauxroth liefert, welches blaustrichiger als das bekannte Bordeaux B färbt. Statt der 66 proc. Schwefelsäure können schwächere Säuren verwendet werden. Bei Anwendung rauchender Schwefelsäure und ähnlich wirkender Sulfurungsmittel (Pyrosulfat u. dgl.) ist die Temperatur etwas niedriger zu halten und die Sulfurirung schneller beendet.

Die mit Wasser verdünnte Schmelze wird mit Kalk abgestumpft, abfiltrirt und im Filtrat das Kalksalz mittels Soda in das Natriumsalz verwandelt. Letzteres ist in Wasser leicht, in Alkohol schwer löslich. Die wässrige Lösung desselben fluorescirt grün. Man kann die Lösung unmittelbar zur Darstellung von Azofarbstoffen verwenden.

Will man jedoch die Säure in Form einer reinen Verbindung abscheiden, so bedient man sich hierzu am besten des Baryumsalzes, welches in kochendem Wasser nur sehr schwer löslich ist. Man versetzt die Lösung des Natriumsalzes mit einer Lösung einer äquivalenten Menge Chlorbaryum, erhitzt zum Sieden und filtrirt das ausgeschiedene gelblich weisse Barytsalz ab. Die Säuren des Patentes No. 3229 entstehen beim Sulfuriren der F-Säure nicht.

Die δ -Säure vereinigt sich mit Diazoverbindungen zu einer Reihe werthvoller Azofarbstoffe, deren Farbtöne bläulicher und reiner als diejenigen der entsprechenden R-Farbstoffe des Patentes No. 3229 sind.

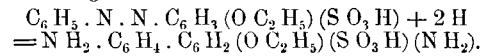
Patent-Anspruch: Verfahren zur Darstellung einer neuen Naphtoldisulfosäure durch Sulfuriren der F-Naphtolmonosulfosäure bei Temperaturen von circa 90 bis 160°.

Darstellung der Sulfosäuren ätherifizierter Oxydiphenylbasen. Die p-Phenolsulfosäure vereinigt sich nach L. Casella & Cp. (D.R.P. No. 44209) mit Diazobenzol und Diazotoluol zu Farbstoffen, in welchen die Azogruppe zu Hydroxyl in

die Orthostellung getreten ist. Werden die basischen Salze der Oxyazoverbindungen mit Halogenalkylen, ätherschwefelsäuren Salzen oder Benzylchlorid behandelt, so erhält man Farbstoffe, in denen der Wasserstoff der OH-Gruppe durch Methyl, Äthyl, Propyl, Butyl, Amyl, Benzyl ersetzt ist. Es werden z. B. 30 k benzolazo-p-phenolsulfosaures Natron in 150 k Alkohol und 4 k Natronhydrat gelöst und 11 k Bromäthyl hinzugegeben; nach mehrstündigem Kochen ist die Reaction beendet.

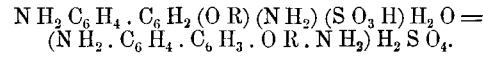
Die Äther unterscheiden sich von den ursprünglich angewendeten Farbstoffen durch bedeutend geringere Löslichkeit, besonders in alkalischen Flüssigkeiten und können daher leicht rein erhalten werden. Werden die Lösungen der ätherifizirten Farbstoffe mit Reduktionsmitteln (Zinnchlorür, Zinkstaub und Natronlauge u. s. w.) behandelt, so entstehen durch Umlagerung die Monosulfosäuren der entsprechenden ätherifizirten Oxydiphenylbasen.

32,8 k benzolazo-p-phenetolsulfosaures Natron werden in wässriger Lösung mit einer Lösung von 19 k Zinnchlorür in 40 k Salzsäure vermischt. Nach kurzem Stehen entfärbt sich die Flüssigkeit. Nach dem Entfernen des Zinns durch Schwefelwasserstoff oder Zink wird die gebildete Diamido-äthoxydiphenylsulfosäure durch vorsichtiges Neutralisiren mit Soda oder essigsaurem Natron ausgefällt. Sie wird in farblosen Nadeln erhalten, welche in Wasser schwer, in Säure sowohl wie in Alkalien sehr leicht löslich sind. Die Bildung erfolgt nach der Gleichung:



Oder es werden 38,1 k toluolazoamyl-oxyphenylsulfosäures Natron in Wasser verteilt und mit 8 k Zinkstaub und Natronlauge so lange erwärmt, bis die gelbe Farbe verschwunden ist. Man säuert alsdann mit Salzsäure an und erhält aus der salzauren Lösung mit essigsaurem Natron die Diamido-amyloxyphenyltolylsulfosäure als krystallinen Niederschlag.

Die Monosulfosäure der Äther des Diamidoxydiphenyls und des Diamidoxyphenyltolyls gehen beim Erhitzen mit Wasser quantitativ in die neutralen Sulfate der entsprechenden Diamine über. Die Reaction verläuft nach der allgemeinen Gleichung:



30,8 k Äthoxybenzidinmonosulfosäure werden mit 100 k Wasser 6 Stunden auf etwa 170° in geschlossenem Gefäss erhitzt.

Der Inhalt ist alsdann in einen Brei weisser Krystalle des schwefelsauren Diamidoäthoxydiphenyls verwandelt. Mit Soda lässt sich daraus die in kaltem Wasser unlösliche freie Base abscheiden. In entsprechender Weise werden die homologen Äther des Diamidoxydiphenyls und die Äther des Diamidoxyphenyltolyls erhalten.

Diese Basen lassen sich ebenso wie ihre Sulfosäuren leicht in Tetrazoverbindungen überführen, welche sich mit Aminen, Phenolen, deren Sulfo- und Carbonsäuren zu werthvollen Farbstoffen vereinigen.

Patent-Ansprüche: 1. Verfahren zur Darstellung der Monosulfosäuren ätherifirter Oxydiphenylbasen durch Reduction der Methyl-, Äthyl-, Propyl-, Butyl-, Amyl-, Benzyl-Äther der Benzolazo-p-phenolsulfosäure und der Toluolazo-p-phenolsulfosäure.

2. Verfahren zur Darstellung der Äther des Diamidoxydiphenyls und des Diamidoxyphenyltolyls durch Erhitzen der nach 1. erhaltenen Sulfosäuren mit Wasser über 100°.

Azofarbstoffe aus der Tetrazoverbindung der Metadiaminodiphenosäure. Wird nach Angabe der Leipziger Anilinfabrik Beyer & Kegel in Lindenau-Leipzig (D.R.P. No. 44089) im Beispiel I des Hauptpatentes 41819 das naphtoldisulfosäure Natron durch die äquivalente Menge salicylsäuren Natrons ersetzt, so entsteht ein Baumwolle im alkalischen Bade gelbfärbender Farbstoff.

Der nach Beispiel II des Haupt-Patentes erhaltene congorothähnliche Farbstoff lässt sich weiter diazotiren und die Tetrazoverbindung durch Kochen mit Wasser in den Farbstoff der α -Naphtol- α -monosulfosäure umwandeln, im Sinne des Patentes No. 28820. Man erhält einen blaurothen, auf Wolle im sauren Bade anziehenden Farbstoff. Der aus 10 k Metadiaminodiphenosäure und Naphthosäure erhaltene Farbstoff wird z. B. in Wasser gelöst, durch Eiszusatz auf 5° gekühlt und mit 16,5 k Salzsäure gefällt. Die ausgeschiedene Farbstoffsäure wird leicht durch eine Lösung von 5,2 k Nitrit diazotirt. Nach 5 bis 6 stündigem Stehen wird aufgekocht, ammoniakalisch gemacht und ausgesalzen.

ersetzt man im Beispiel III des Hauptpatentes das Diphenylamin durch die äquivalente Menge einer tertären Base, wie z. B. Dimethylanilin, so entstehen Baumwolle im alkalischen Bade gelbroth färbende Farbstoffe. Die Reaction tritt hier nicht so heftig ein und kann ohne Kühlung vorgenommen werden.

Patent-Ansprüche: 1. Umwandlung des Naphthosäurefarbstoffes in den der α -Naphtol- α -mono-

sulfosäure durch Diazotiren und späteres Kochen mit Wasser.

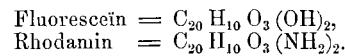
2. Vereinigung der Tetrazo diphenyldicarbon-säure mit 2 Mol. Dimethylanilin und 2 Mol. Salicylsäure.

Nach einem fernerem Zusatzpatent No. 44161 werden 10 k Metadiaminodiphenosäure diazotirt und in eine Lösung von 8,2 k Resorcin und 20 k Soda in 100 l Wasser einlaufen gelassen. Es entsteht eine schwarz dunkelrothe Lösung, aus welcher sich der Farbstoff durch Aussalzen abscheiden lässt.

Patent-Anspruch: Vereinigung der Tetrazoverbindungen der Metadiaminodiphenosäure mit 2 Molekülen Resorcin.

Rhodamine. Die Badische Anilin- und Soda-fabrik in Ludwigshafen (D.R.P. No. 44002) beschreibt die Darstellung von Farbstoffen aus der Gruppe des Meta-amido-phenol-Phtaleins.

Das erste Glied dieser Reihe ist das durch Condensation von 1 Mol. Phtalsäure-anhydrid mit 2 Mol. m-Amidophenol entstehende Rhodamin (Phtalein des m-Amidophenols). Dasselbe unterscheidet sich von dem Fluorescein (Phtalein des Resorcins) insbesondere durch die entgegengesetzte Natur der beiderseitigen salzbildenden Gruppen. Dieser für das Gesamtverhalten der Rhodamine wesentliche Unterschied ist aus nachstehenden Formeln erkennbar:



In ähnlicher Weise, wie sich aus dem Fluorescein durch Substitution in dem Phtalsäure- oder Resorcinrest die zahlreichen Glieder der Eosinklasse ableiten, lassen sich nun auch z. B. durch Anwendung von Chlor- oder Oxyphthalsäuren an Stelle des Phtalsäureanhydrids, Einwirkung von Halogenen u. s. w. entsprechende Abkömmlinge des Rhodamins erhalten, von denen einige eine gewerbliche Verwendung in Aussicht stellen.

Dagegen wird durch die Amidogruppe des Rhodamins die Darstellung einer Reihe von Substitutionsabkömmlingen ermöglicht, für welche sich in der Gruppe des Fluoresceins keine Analoga finden. Derartige Abkömmlinge entstehen durch den Ersatz der Amidwasserstoffe des Rhodamins und seiner im Phtalsäurereste substituierten Abkömmlinge, durch Alkoholradicale und Kohlenwasserstoffreste (Phenyl u. s. w.). Während in diesen Abkömmlingen noch der basische Charakter des ursprünglichen Rhodamins hervortritt, steigert sich der Farbenton mit zunehmendem Molekulargewicht der substituierenden Atomgruppen vom Röthlich-gelb bis zu den bläulichsten Tönen von

Roth und noch darüber hinaus bis zu Violett. Einige dieser Farbstoffe entsprechen an Schönheit und Fluorescenz auf der Faser ähnlich färbenden Gliedern der Eosinklasse, überragen dieselben aber insgesamt durch ihre grössere Beständigkeit gegen Luft und Licht.

Darstellung des Rhodamins. Im Gegensatz zu dem Fluorescein lässt sich das Phtalein des m-Amidophenols nicht durch einfaches Zusammenschmelzen seiner Bestandtheile darstellen. Zur Condensation des m-Amidophenols mit Phtalsäureanhydrid und zum Schutze seiner Amidogruppe hat sich die Mitwirkung von concentrirter Schwefelsäure in starkem Überschusse als erforderlich erwiesen. Man trägt z. B. 1,4 k krystallisiertes salzsäures m-Amidophenol in 10 k Schwefelsäure (66° B.) nach und nach unter fortwährendem Umrühren ein, setzt nach vollständig erfolgter Auflösung 2 k Phtalsäureanhydrid hinzu und erhitzt während 3 bis 4 Stunden auf 180 bis 190°. Nach dem Erkalten wird die dunkelrothbraune Schmelze in etwa 80 l Wasser gelöst und die filtrirte Lösung mit Kochsalz gefällt. Nach 12stündigem Stehen wird das krystallinisch ausgeschiedene salzsäure Rhodamin abfiltrirt und durch wiederholtes Umlösen aus heissem, salzsäurehaltigem Wasser vollends gereinigt.

In reinem Zustande bildet der so erhaltene Farbstoff grüne, metallglänzende Krystallblättchen, die sich leicht in Alkohol, schwierig in kaltem und reichlicher in heissem Wasser mit gelber Farbe lösen. Die verdünnten Lösungen zeigen eine lebhafte grüne Fluorescenz. Dieselbe bleibt im Gegensatz zu der ähnlichen Fluorescenz der alkalischen Fluoresceinlösungen auch nach starkem Ansäuern mit Salzsäure bestehen, verschwindet aber auf Zusatz von Kalilauge.

Aus seinen nicht zu verdünnten kalten wässerigen Lösungen wird das Rhodamin-chlorhydrat durch Salzsäure krystallinisch gefällt. Auf Zusatz von Kalilauge scheidet sich die Farbbase in schwer löslichen Krystalschuppen ab, die sich leicht in Benzol, Äther, Alkohol, Amylalkohol, Anilin u. s. w. lösen. Auf Zusatz von wenig Salzsäure zu den farblosen Äther- oder Benzollösungen der Base scheidet sich sofort das Chlorhydrat in Krystallfimmern ab, welche das Licht mit charakteristisch purpurner Farbe durchlassen. Die Lösungen des Rhodamins in concentrirter Salz- oder Schwefelsäure sind gelb und zeigen keine Fluorescenz.

Durch Zinkstaub und Ammoniak werden die Lösungen des Farbstoffes entfärbt, die

ursprüngliche Farbe erscheint aber wieder auf Zusatz von Ferricyankalium. Ebenfalls verschwindet Farbe und Fluorescenz, wenn eine wässrige und angesäuerte Rhodaminlösung in der Kälte nach und nach mit der erforderlichen Menge einer verdünnten Natriumnitritlösung versetzt wird. Beim Aufkochen der so erhaltenen Diazoverbindung entsteht dann Fluorescein.

Eine alkoholische Lösung des Farbstoffes färbt sich auf Zusatz von Brom eosinroth und scheidet beim Vermischen mit Wasser einen scharlachrothen, in Alkalien löslichen Niederschlag ab. Eine ähnliche Farbenwandlung erleidet der Farbstoff beim Erhitzen mit Jodmethyl, Bromäthyl, Benzylchlorid u. s. w. unter Bildung seiner in Nachstehendem näher zu beschreibenden Alkylabkömmlinge.

Die Rhodaminsalze zeigen nach Art der basischen Farbstoffe erhebliche Verwandtschaft zu Tanninbeizen und lassen sich mit Hülfe derselben in gelblichrothen Tönen auf Pflanzenfasern fixiren. Zu Wolle und Seide hat der Farbstoff geringere Affinität. Seine Färbebäder lassen sich nicht vollständig erschöpfen. Die so erzielten hellen Färbungen besitzen aber einen schönen röthlichgelben oder fleischfarbenen Ton und zeichnen sich durch einen beträchtlichen Grad von Lichtbeständigkeit, sowie durch grüne Fluorescenz auf der Faser von ähnlichen Färbungen mit Eosinfarbstoffen aus.

Darstellung der alkylirten Rhodamine. Die Amidwasserstoffe des Rhodamins lassen sich durch Behandlung desselben mit Alkylhalogenen gegen Methyl, Äthyl, Benzyl u. s. w. austauschen und auf diesem Wege rothe Farbstoffe von werthvollen Färbeeigenschaften erhalten. So entstehen z. B. die in Nachstehendem beschriebenen methylirten und äthylirten Rhodamine, wenn man ein Gemisch von 1 Th. Rhodaminchlorhydrat mit 3 Th. Jodmethyl bez. Bromäthyl und 6 Th. Methyl- bez. Äthylalkohol im Druckkessel während 3 bis 4 Stunden auf etwa 150° erhitzt. Aus dem Reactionsproduct destillirt man dann die flüchtigen Bestandtheile ab, setzt die Farbbase durch Kalilauge in Freiheit, laugt mit Benzol aus und scheidet aus den Benzolauszügen den alkylirten Farbstoff durch Zusatz von verdünnter Salzsäure in Form seines Chlorhydrats ab. Je nach der Dauer der Einwirkung und der Menge des angewendeten Alkylhalogens erhält man auf diesem Wege mehr oder minder vollständig alkylirte Rhodamine von entsprechend gelblicherem oder bläulicherein Farbenton.

Zur Darstellung einheitlicher Producte

geht man indessen vortheilhafter von den entsprechend alkylirten m - Amidophenol-abkömmlingen aus und condensirt diese im Zustande möglichster Reinheit direct mit Phtalsäureanhydrid. Aus Dimethyl- bez. Diäthyl-m-amidophenol lassen sich z. B. die Tetramethyl- und Tetraäthylrhodamine nach dieser Methode mit Leichtigkeit rein erhalten.

Die genannten Dialkylabkömmlinge des m-Amidophenols sind bisher unbekannt. Zu ihrer Darstellung kann man sich der bekannten m-Amidoverbindungen des Dimethyl- und Diäthylanilins bedienen, indem man diese von Groll (Ber. deutsch. G. 1886 S. 200) beschriebenen Stoffe in verdünnter schwefelsaurer Lösung mit Natriumnitrit diazotirt und die so erhaltene Lösung der Diazoverbindung bis zum Aufhören der Stickstoffentwicklung auf dem Wasserbade erwärmt. Dann wird mit Sodalösung übersättigt und die Phenolverbindung mit Äther oder Benzol ausgezogen. Nach dem Verdampfen des Lösungsmittels, Destillation des Rückstandes im Vacuum oder im Kohlensäurestrom und Krystallisation aus einem Gemisch von Benzol und Ligroin erhält man das Dimethyl-m-amidophenol in farblosen Krystallen vom Schmelzpunkte 86°.

Diäthyl-m-amidophenol krystallisiert in farblosen harten Krystallen vom Schmelzpunkte 74°.

Diese Dialkylabkömmlinge des m-Amidophenols lassen sich ebenfalls durch directe Behandlung des m-Amidophenols mit den betreffenden Alkylhalogenen, oder einfacher durch Erhitzen des m-Amidophenolchlorhydrats mit Methyl- bez. Äthylalkohol darstellen.

Zur Darstellung des Dimethyl-m-amidophenols verfährt man z. B. zweckmässig folgendermassen: Eine Mischung von 1 k krystallisiertem salzauren m-Amidophenol mit 3 k Methylalkohol wird im Druckkessel während 8 Stunden auf ungefähr 170° erhitzt. Nach dem Abdestilliren des unverbrauchten Holzgeistes wird der Destillationsrückstand mit überschüssiger Sodalösung behandelt und nach dem Erkalten wiederholt mit Äther ausgeschüttelt. Die ätherischen Auszüge werden verdampft und das so erhaltene rohe Dimethyl-m-amidophenol, wie vorstehend angegeben, durch Destillation und Krystallisation vollends gereinigt.

In ähnlicher Weise erhält man das Diäthyl-m-amidophenol durch Erhitzen des salzauren m-Amidophenols mit der dreifachen Gewichtsmenge Äthylalkohol während zehn Stunden auf 170°. Zur Entfernung von etwa noch vorhandenem, die Krystallisation verhinderndem Monoäthyl - m - amidophenol

empfiehlt es sich, in diesem Falle das durch Destillation im Vacuum oder Kohlensäurestrom gereinigte Product in verdünnter Essigsäure zu lösen und die Lösung fraktionirt mit Soda zu fällen, bis die sich abscheidenden Öltropfen beim Abkühlen und Berühren mit einem Krystall des Diäthyl-m-amidophenols krystallinisch erstarren. Man filtrirt dann, fällt die Lösung vollends mit Soda und krystallisiert den so gereinigten Phenolkörper schliesslich aus einem passenden Lösungsmittel, z. B. aus einer Mischung von Schwefelkohlenstoff und Petroleum.

Aus den in Vorstehendem beschriebenen dialkylirten m-Amidophenolen lassen sich nun die entsprechenden Rhodamine durch Condensation mit Phtalsäureanhydrid in folgender Weise darstellen:

Tetramethylrhodamin. In einem mit Rührwerk versehenen emaillirten Kessel wird mittels eines Ölbades eine Mischung von 10 k Dimethyl-m-amidophenol mit 12 k Phtalsäureanhydrid bei möglichst verhindertem Luftzutritt während 4 bis 5 Stunden auf 170 bis 175° erhitzt. Das krystallinische, metallisch grüne Schmelzproduct löst sich in Alkohol mit reiner carnoisirrother Farbe und besteht hauptsächlich aus dem phtalsauren Salze des Tetramethylrhodamins, welches sich durch Krystallisiren aus Alkohol leicht in reinem und schön krystallisiertem Zustande erhalten lässt. Wegen der Unlöslichkeit dieses Phtalats in Wasser ist es indessen zweckmässig, den Farbstoff in die verwendbarere Form seines wasserlöslichen Chlorhydrats überzuführen. Zu diesem Zwecke wird die feingepulverte Schmelze mehrere Stunden lang mit verdünntem Ammoniak (10 k Ammoniak von 18 Proc. NH_3 und 160 l Wasser) bei gewöhnlicher Temperatur digerirt und dann die so in Freiheit gesetzte Farbbase durch wiederholtes Ausschütteln mit Benzol ausgelaugt. Die farblosen Benzolauszüge werden darauf so lange mit sehr verdünnter heißer Salzsäure versetzt, bis denselben die Farbbase entzogen ist. Aus den von der Benzolschicht getrennten wässerigen Lösungen scheidet sich dann beim Erkalten das Chlorhydrat des Tetramethylrhodamins in grünen, bronzeglänzenden Krystallchen ab.

Statt des Ammoniaks kann man auch andere Alkalien und statt des Benzols andere Lösungsmittel zur Isolirung der Farbbase anwenden und letztere dann in andere wasserlösliche Salze, z. B. in das Sulfat oder Oxalat, überführen. Man kann ferner das in der Schmelze enthaltene Phtalat durch Digeriren mit heißer concentrirter Sodalösung zerlegen und die rückständige

Farbbase ohne Anwendung von Lösungsmitteln durch directe Behandlung mit den entsprechenden Säuren in ihre wasserlöslichen Salze umwandeln.

Das Chlorhydrat des Tetramethylrhodamins ist leicht löslich in Wasser und Alkohol mit prächtig carmoisinrother Farbe, die verdünnten Lösungen besitzen eine starke orangegelbe Fluorescenz. Auf Zusatz von wenig Salzsäure zu einer nicht zu verdünnten wässerigen Lösung scheidet sich das Chlorhydrat in grün-metallisch glänzenden Kristallflittern ab, die, so lange sie in der Flüssigkeit suspendirt sind, das Licht mit einer charakteristischen violetten oder blauen Farbe durchlassen. Ein grosser Überschuss von concentrirter Salzsäure lässt die Farbe der verdünnten wässerigen Lösung in Scharlachroth oder Orange umschlagen.

Concentrirtre Schwefelsäure löst den Farbstoff mit gelber Farbe auf. Die Farbbase ist nahezu unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und löst sich ziemlich schwer in Äther und Benzol. Die Lösungen in den beiden letztgenannten Lösungsmitteln sind farblos, auf Zusatz einer verdünnten Säure erscheint aber sofort die prächtig carmoisinrothe Färbung des betreffenden Rhodaminsalzes. Die Farbstofflösungen werden schnell und in der Kälte durch Reduction mit Ammoniak und Zinkstaub entfärbt, die ursprüngliche Färbung wird durch Ferricyankalium sofort wieder hergestellt.

Auf thierischer Faser lassen sich in neutralem oder schwach mit Essigsäure angesäuertem Bade mit Tetramethylrhodamin sehr schöne und lichtbeständige Töne vom zartesten Rosa bis zum vollen Carmoisinroth erzielen. Die Färbungen auf tannirter Baumwolle sind im Vergleich mit diesen etwas bläulicher und trüber.

Tetraäthylrhodamin. Die Condensation des Diäthyl-m-amidophenols mit dem Phtalsäureanhydrid verläuft in derselben Weise und unter denselben Erscheinungen wie die seiner niederen Homologen. Man erhitzt z. B. in gleicher Weise eine Mischung von 10 k Diäthyl-m-amidophenol mit 12 k Phtalsäureanhydrid während 4 bis 5 Stunden auf 170 bis 175°, bis die Schmelze krystallinisch erstarrt, und führt dann das so erhaltene Phtalat in der beschriebenen Weise in die Farbbase und dann in das wasserlösliche Chlorhydrat des Tetraäthylrhodamins über.

Auch die Eigenschaften des äthylirten Rhodamins sind denen der Tetramethylverbindung sehr ähnlich, nur ist die freie Farbbase in Wasser löslich und löst sich auch viel reichlicher in Benzin und Äther. Die

Farbe der Lösungen und Färbungen des Tetraäthylrhodamins ist etwas bläulicher als die des methylirten Farbstoffes. Bemerkenswerth ist auch noch eine grössere Verwandtschaft zur thierischen Faser als die des Tetraäthylrhodamins.

Patent-Ansprüche: 1. Verfahren zur Darstellung des Rhodamins (Phtalein des m-Amidophenols), darin bestehend, dass 1 Molecül Phtalsäureanhydrid mit 2 Molekülen m-Amidophenol bei Gegenwart von concentrirter Schwefelsäure condensirt wird,

2. Verfahren zur Darstellung der in den Amidogruppen des unter 1. genannten Rhodamins methylirten bez. äthylirten Derivate desselben, darin bestehend, dass Rhodamin mit Methyl- bez. Äthylhalogenen erhitzt wird.

3. Verfahren zur Darstellung des Tetraethyl- bez. Tetraäthylrhodamins, darin bestehend, dass 1 Molecül Phtalsäureanhydrid mit 2 Molekülen Dimethyl- bez. Diäthyl-m-amidophenol mit Ausschluss oder in Gegenwart von Condensationsmitteln condensirt wird.

4. Verfahren zur Darstellung des unter 3. genannten Dimethyl- bez. Diäthyl-m-amidophenols, darin bestehend, dass man m-Amidodimethylanilin bez. m-Amidodiäthylanilin diazotirt, dann die so erhaltenen Diazoverbindungen durch Erhitzen ihrer wässerigen Lösungen zersetzt und die entstandenen dialkylirten m-Amidophenole durch Extraction mit indifferenten Lösungsmitteln, Destillation und Kry stallisation in festem Zustande abscheidet.

5. Verfahren zur Darstellung der unter 3. und 4. genannten dialkylirten m-Amidophenole, darin bestehend, dass man m-Amidophenol mit Methyl- bez. Äthylhalogenen, oder das Chlorhydrat des m-Amidophenols mit Methyl- bez. Äthylalkohol erhitzt und die so entstandenen dialkylirten m-Amidophenole in der unter 4. genannten Weise in festem Zustande abscheidet.

Tetraalkylirte Diamidobenzophenone. Nach Angabe der Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning in Höchst (D.R.P. No. 44 077) lassen sich ähnlich wie die Dialkylamidobenzophenone aus mono- und disubstituirten Amiden der Benzoësäuren auch die Tetraalkyldiamidobenzophenone aus den mono- und disubstituirten Amiden der Dialkylamidobenzoësäuren darstellen. Auch hier werden die substituirten Amide zunächst in ihre Chloride übergeföhrt, diese mit terciären Basen condensirt und die erhaltenen Condensationsprodukte mit verdünnten Säuren bez. Säuren oder Alkalien zersetzt. (Vgl. Jahress. 1887 S. 720.)

Die substituirten Amide der Dialkylamidobenzoësäuren lassen sich am einfachsten durch Einwirkung primärer oder secundärer Amine auf die Chloride der betreffenden Säuren gewinnen. Die monosubstituirten Amide können auch durch Erhitzen eines primären Amines mit der Dialkylamidobenzoësäure und die disubstituirten auch durch

Erhitzen des sogenannten Harnstoffchlorids einer secundären Base mit einem tertiären Amin in Gegenwart von Chlorzink erhalten werden.

Folgende Dialkylamidobenzamide werden zu diesem Zwecke verwendet: 1. Monosubstituirte: Dimethylamidobenzo-Anilid, -o-Toluidid, -p-Toluidid, m-Xylylidid, -p-Dimethylphenyleniamin, -m-Phenyleniamin, -Benzidin, - α -Naphtylamin, - β -Naphtylamin, Diäthylamidobenzo-Anilid, -o-Toluidid, -p-Toluidid, - α -Naphtylamin, - β -Naphtylamin;

2. Disubstituirte: Dimethylamidobenzo-Methylanilin, -Äthylanilin, -Diphenylamin, - α -Phenylnaphtylamin, - β -Phenylnaphtylamin, Diäthylamidobenzo-Methylanilin, -Äthylanilin, -Diphenylamin.

Die Überführung dieser Stoffe in ihre Chloride wird bewirkt durch Erhitzen mit Chlorphosphor oder Phosphoroxychlorid im Wasserbade.

Die erhaltenen Chloride erscheinen im durchfallenden Lichte gelb bis roth, sie zeigen Metallglanz, lösen sich etwas in Wasser, leichter in Alkohol mit gelber bis rother Farbe, zersetzen sich aber in diesen Lösungen schon nach kurzer Zeit und namentlich beim Erwärmen unter Rückbildung der Benzoverbindung.

Die Condensation der Chloride mit tertiären Basen vollzieht sich gewöhnlich bei Wasserbadtemperatur, sie kann in der Praxis vortheilhaft mit der Chloridschmelze zu einer Operation vereinigt werden, indem man auf eine Mischung des Benzamids mit der tertiären Base Phosphoroxychlorid oder dessen Ersatzmittel einwirken lässt.

Von den tertiären Basen haben bis jetzt brauchbare Resultate ergeben: Dimethyl-anilin, Diäthylanilin, Methyldiphenylamin.

Die Schmelzen der Condensationsprodukte sind äusserlich den obigen Chloridschmelzen sehr ähnlich, sie zeigen Metallglanz und lösen sich ebenfalls etwas schwerer in Wasser, leichter in Alkohol. Diese Lösungen färben gebeizte Baumwolle in den Tönen von gelborange bis braun und carminroth, doch werden die darin enthaltenen Farbstoffe wegen ihrer Unbeständigkeit eine allgemeinere Bedeutung kaum erlangen. Die Lösungen entfärben sich nämlich unter Abscheidung fester Stoffe schon beim Kochen oder längerem Stehen. Beschleunigend wirkt dabei die Gegenwart freier Mineralsäure.

Verdünnte Säuren bewirken bei den Condensationsprodukten der mono- und disubstituirten Dialkylamidobenzamide die Spaltung in Ketone und primäres oder secundäres Amin.

Gegen fixe Alkalien und Ammoniak sind

die Condensationsprodukte der monosubstituirten Amide beständig. Die Condensationsprodukte der disubstituirten Amide werden durch fixe Alkalien ebenfalls unter Bildung von Ketonen zerlegt, während Ammoniak an Stelle des abgespaltenen secundären Amines tritt und auf diese Weise Ketonamine erzeugt.

Tetramethyldiamidobenzophenon: 10 k Dimethylamidobenzanilid, 18 k Dimethyl-anilin und 8,5 k Phosphoroxychlorid werden vorsichtig 2 Stunden lang im Wasserbade erhitzt; es muss namentlich darauf geachtet werden, dass die Temperatur nicht durch zu schnelles Anwärmen infolge plötzlich eintretender Reaction auf einmal in die Höhe geht, in welchem Falle leicht Bildung von Nebenproducten eintreten kann.

Eine gut geleitete Schmelze ist zäh-flüssig, gelbbraun und von schwachem Metallglanz. Die Zersetzung des gebildeten Condensationsproduktes erfolgt mit verdünnter Säure. Die Aufarbeitung kann auf zweierlei Weise bewerkstelligt werden:

1. Der Kesselinhalt wird mit ungefähr dem fünffachen Vol. Wasser unter Zusatz von 1 k Salzsäure bei 50 bis 70° digerirt, bis alles zergangen ist; es wird hierauf mit noch dem 20fachen Vol. Wasser vorsichtig verdünnt, ohne dass eine Abscheidung von Dimethylanilin stattfindet, neutralisiert und dann filtrirt, wobei das Keton als Rückstand bleibt. Es zeigt nach dem Umkristallisiren den Schmelzpunkt 173 bis 174°. Aus den Mutterlaugen wird anilinhaltiges Dimethyl-anilin gewonnen, welches wieder zur Darstellung des Benzokörpers Verwendung finden kann.

2. Der Kesselinhalt kommt in einen Abtreiber und wird hier alkalisch mit directem Dampf behandelt, wobei zunächst alles Dimethylanilin entfernt wird und das Condensationsproduct in Gestalt seiner Base als fester körniger Rückstand bleibt. Letztere wird von der alkalischen Brühe getrennt, gewaschen und nunmehr erst durch Behandlung mit Säure in Anilin und Tetramethyldiamidobenzophenon gespalten. Zu diesem Zwecke wird dieselbe bei ungefähr 50 bis 70° in 50 l Wasser und 5 k Salzsäure eingesetzt; es entsteht zunächst eine tief gelb-rothe Lösung, die sich rasch wieder entfärbt und nun beim Verdünnen mit Wasser und vorsichtigem Neutralisieren mit Natron das gebildete Keton in Form eines krystallinischen Niederschlages abscheidet. Das Keton wird abfiltrirt, das Filtrat auf Anilin verarbeitet.

Tetraäthylamidobenzophenon: 10 k Diäthylamidobenzanilin, 15 k Diäthylanilin und 8,5 k Phosphoroxychlorid werden 2 Stunden

im Wasserbade erhitzt und das gebildete Condensationsproduct ebenso wie oben behandelt. Das Keton wird als halbfeste, kry stallinisch erstarrende Masse erhalten, die, aus Alkohol krystallisiert, den Schmelzpunkt 95° hat.

Dimethyldiäthyldiamidobenzophenon: 10 k Diäthylamidobenzanilid, 15 k Dimethylanilin und 8,5 k Phosphoroxychlorid werden 2 Stunden im Wasserbade erhitzt und das gebildete Condensationsproduct nach der oben gegebenen Vorschrift verarbeitet. Das Keton fällt aus seinen sauren Lösungen beim Verdünnen mit Wasser oder Neutralisiren mit Alkali als halbfeste, schmierige Masse aus, die aber nach einiger Zeit erstarrt und aus Alkohol in gelblichen Krystallen erhalten wird, deren Schmelzpunkt bei 94° liegt. Eine Verbindung von Dimethylamidobenzanilid und Diäthylanilin führt natürlich zu demselben Product.

Dimethylmethylphenyldiamidobenzophenon: 10 k Dimethylamidobenzanilid, 9 k Methyldiphenylamin und 8 k Phosphoroxychlorid werden 2 Stunden im Wasserbade erhitzt und das gebildete Condensationsproduct nach der für das Tetramethyldiamidobenzophenon gegebenen Vorschrift I (also mittels Säure) verarbeitet. Das erhaltene Rohketon wird durch Umkrystallisiren aus Petroleumnaphta gereinigt. Schmutzigweisse Nadeln vom Schmelzpunkt 141 bis 142° .

Die übrigen monosubstituirten Amide der Dimethylamido- und Diäthylamidobenzösäure verhalten sich dem in obigem Beispiel vertretenen Dimethylamido- und Diäthylamidobenzanilid ganz analog. Es sind eine Reihe der sich bei Verarbeitung des Kesselinhaltes mittels Alkali ergebenden Basen, in denen verschiedene Amide vertreten sind, in reinem Zustande dargestellt und ihre Schmelzpunkte bestimmt.

Base des Condensationsproductes aus Dimethylamidobenzanilid und Dimethylanilin. Gelbes Krystallpulver vom Schmelzpunkt 172° .

Base aus Diäthylamidobenzanilid und Dimethylanilin. Gelbes Krystallpulver vom Schmelzpunkt 136 bis 137° .

Base aus Diäthylamidobenzanilid und Diäthylanilin. Gelbes Krystallpulver vom Schmelzpunkt 124 bis 125° .

Base aus Dimethylamidobenzo- α -Naphtylamin und Dimethylanilin. Gelbes Krystallpulver vom Schmelzpunkt 225° .

Base aus Diäthylamidobenzo- α -Naphtylamin und Dimethylanilin. Gelbes Krystallpulver vom Schmelzpunkt 177 bis 178° .

Base aus Diäthylamidobenzo- α -Naphtylamin und Diäthylanilin. Gelbes Krystallpulver vom Schmelzpunkt 157 bis 158° .

Base aus Dimethylamidobenzo- β -Naphtylamin

und Dimethylanilin. Gelbes Krystallpulver vom Schmelzpunkt 179 bis 180° .

Base aus Diäthylamidobenzo- β -Naphtylamin und Dimethylanilin. Gelbes Krystallpulver vom Schmelzpunkt 163 bis 164° .

Base aus Diäthylamidobenzo- β -Naphtylamin und Diäthylanilin. Gelbes Krystallpulver vom Schmelzpunkt 155° .

Base aus Dimethylamidobenzo-m-Xyliid und Dimethylanilin. Gelbes Krystallpulver vom Schmelzpunkt 174 bis 175° .

Base aus Dimethylamidobenzo-o-Toluidid und Dimethylanilin. Gelbes Krystallpulver vom Schmelzpunkt 173 bis 174° .

Base aus Dimethylamidobenzo-p-Toluidid und Dimethylanilin. Gelbes Krystallpulver vom Schmelzpunkt 178° .

Base aus Dimethylamidobenzo-p-Dimethylphenyldiamin und Dimethylanilin. Gelbes Krystallpulver vom Schmelzpunkt 178° .

Sämtliche Basen sind in Alkohol schwer löslich.

Tetramethyldiamidobenzophenon: 10 k Dimethylamidobenzodiphenylamin, 12 k Dimethylanilin und 5 k Phosphoroxychlorid werden unter den gleichen Vorsichtsmassregeln, wie oben angegeben, 2 Stunden auf dem Wasserbade erhitzt. Das gebildete Condensationsproduct zeigt Metallglanz und löst sich in Wasser wenig, in Alkohol reichlich mit schön carminrother Farbe; diese Lösungen färben gebeizte Baumwolle ähnlich wie Safranin, zersetzen sich aber nach einem Stehen oder sofort, wenn man etwas Mineralsäure hinzufügt.

Die Überführung des Condensationsproductes in Tetramethyldiamidobenzophenon wird in der Weise bewerkstelligt, dass man den Kesselinhalt mit ungefähr dem fünfachen Volumen Wasser vermischt, 1 k Salzsäure hinzufügt und einige Zeit, bis alles zergangen ist, bei 50 bis 70° digerirt. Es wird dann mit ungefähr 20 Th. Wasser verdünnt, alles etwa überschüssige Dimethylanilin mit Salzsäure vorsichtig neutralisirt und hierauf das Ganze filtrirt, wobei das Keton, vermischt mit Diphenylamin, als Rückstand bleibt. Von letzterem wird es durch Waschen mit Alkohol oder Ansziehen mit Salzsäure getrennt. Es zeigt nach dem Umkrystallisiren den Schmelzpunkt 173 bis 174° . Die Spaltung des Condensationsproductes kann auch durch einstündiges Kochen mit verdünnter Natronlauge erzielt werden.

Tetraäthyldiamidobenzophenon: 10 k Diäthylamidobenzoäthylanilin, 15 k Diäthylanilin, 8 k Phosphoroxychlorid werden etwa 2 Stunden im Wasserbade erhitzt und das gebildete Condensationsproduct in gleicher Weise, wie beim Tetramethyldiamidobenzophenon angegeben ist, behandelt. Das abgeschiedene secundäre Amin findet sich in

diesem Falle in den Mutterlaugen neben Diäthylanilin vor. Das Keton krystallisiert aus Alkohol und schmilzt bei 95°.

Dimethyldiäthyldiamidobenzophenon: 10 k Dimethylamidobenzodiphenylamin, 10 k Diäthylanilin und 5 k Phosphoroxychlorid werden 2 Stunden im Wasserbade erhitzt und das gebildete Condensationsproduct auf die oben beschriebene Weise zerlegt. Das Keton scheidet sich, vermischt mit Diphenylamin, ab und kann von diesem durch verdünnte Salzsäure getrennt werden; es wird aus den sauren Lösungen durch Neutralisiren mit Natron als halbfeste Masse gewonnen, die aus Naphta krystallisiert und bei 94 bis 95° schmilzt.

Dimethylmethylphenyldiamidobenzophenon: 10 k Dimethylamidobenzomethylanilin, 7,5 k Methyldiphenylamin, 8 k Phosphoroxychlorid werden 2 bis 3 Stunden im Wasserbade erhitzt und das gebildete Condensationsproduct auf die oben beschriebene Weise mit verdünnter Salzsäure zerlegt. Es wird eine harzige Abscheidung erhalten, die man mit heissem Benzol auszieht. Die Auszüge setzten beim Erkalten und Eindampfen das Keton krystallinisch ab; es schmilzt bei 141 bis 142°.

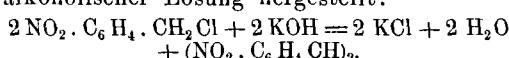
Patent-Anspruch: 1. Verfahren zur Darstellung von Chlorideu der

A. monosubstituirten Dialkylamidobenzamide: Dimethylamidobenzo-Anilid, -o-Toluidid, -p-Toluidid, -m-Xylylidid, -p-Dimethylphenylenediamin, -m-Phenylenediamin, -Benzidin, - α -Naphtylamin, - β -Naphtylamin, Diäthyldiamidobenzo-Anilid, -o-Toluidid, p-Toluidid, - α -Naphtylamin, - β -Naphtylamin;

B. disubstituirten Dialkylamidobenzamide: Dimethylamidobenzo-, -Methylanilin, -Äthylanilin, -Diphenylamin, - α -Phenylnaphtylamin, - β -Phenylnaphtylamin, Diäthyldiamidobenzo-Methylanilin, -Äthylanilin, -Diphenylamin, darin bestehend, dass man auf diese Körper Chlorphosphor oder Oxychlorphosphor einwirken lässt.

2. Darstellung von Condensationsproducten aus den unter 1. beanspruchten Chloriden mit den tertiären Basen: Dimethylanilin, Diäthylanilin, Methyl-diphenylamin, aus welchen Condensationsproducten durch Behandlung mit verdünnten Säuren bzw. Alkalilösungen die entsprechenden Ketone, nämlich: Tetramethyldiamidobenzophenon, Tetraäthyldiamidobenzophenon, Dimethyldiäthyldiamidobenzophenon, Dimethylmethylphenyldiamidobenzophenon, erhalten werden.

Azofarbstoffe aus Ortho - Diamidostilben. C. A. Bischoff (Ber. deutsch. G. 1888 S. 2071 u. 2079) hat Orthodinitrostilben aus Orthonitrobenzylchlorid in alkoholischer Lösung hergestellt:



Das Orthodinitrostilben wurde mit fein gekörntem Zinn innig gemischt, mit Salzsäure von 1,19 sp. G. übergossen und langsam erwärmt. Nach vollständiger Lösung des Metalles wurde auf dem Wasserbade erhitzt. Das beim Erkalten ausgeschiedene Zinndoppelsalz wurde abfiltrirt, mit viel heissem Wasser gelöst und mit wässriger Natronlauge zersetzt. Das so erhaltene Orthodiamidostilben $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{N}_2$ schmilzt bei 176°.

Zur Überführung dieses Orthodiamidostilbens in Azofarbstoffe wurden 16,8 g desselben mit 40 cc Salzsäure (1,145 sp. G.) zersetzt, mit Wasser heiss gelöst und auf 2 l verdünnt. Je 250 cc dieser Lösung wurden dann mit der entsprechenden Nitritmenge diazotirt. Mit der Tetrazoverbindung wurden in üblicher Weise verbunden 2 Mol. Salicylsäure, 2 Mol. napholsulfosaures Natrium u. a. Diese vom Orthodiamidostilben abstammenden Farbstoffe scheinen nicht genügend waschecht zu sein.

Das Verfahren zur Darstellung gelber und brauner Farbstoffe von R. Nietzki in Basel (D.R.P. No. 44170) beruht auf der Beobachtung, dass die nitirten Diazoverbindungen sich mit gewissen Oxy carbonsäuren zu Azofarbstoffen vereinigen, welche nach Art der Alizarinfarbstoffe auf metallische Beize anfärben. Die dazu geeigneten Oxy carbonsäuren sind vorzüglich die Salicylsäure und die α -Oxynaphtoësäure.

Es werden z. B. 10 k Metanitranilin in 40 k Salzsäure von 20° B. und 150 l Wasser gelöst. Unter guter Kühlung werden 5,4 k Natriumnitrit, gelöst in der nötigen Menge Wasser, zugefügt. Nach einigem Stehen lässt man diese Flüssigkeit in eine Lösung von 10 k Salicylsäure und 25 k calcinirter Soda in etwa 150 l Wasser einlaufen. Der zum grössten Theil sich ausscheidende Farbstoff wird durch Kochsalz völlig ausgesalzen und durch geeignete Behandlung in Form einer Paste gebracht. Das Metanitranilin kann durch die gleiche Menge Paranitranilin, sowie durch die Äquivalente (11 k) der isomeren Nitrotoluidine oder 11,8 k Nitroxylin din ersetzt werden.

Die erwähnten Nitroverbindungen erzeugen mit Salicylsäure gelbe bis orangegelbe, mit α -Oxynaphtoësäure tiefbraune Farbstoffe. Da letztere für die technische Verwendung zu schwer löslich sind, bedient man sich zur Verbindung mit α -Oxynaphtoësäure zweckmässig der von Nietzki und Benckiser (Ber. deutsch. Chem. G. 18, S. 294) beschriebenen Orthonitranilinsulfosaure.

Oder 5 korthonitranilinsulfosaures Kalium werden in 50 l Wasser gelöst und durch

Zusatz von 10 k Salzsäure und 1,5 k Natriumnitrit die Diazoverbindung hergestellt. Die Flüssigkeit lässt man in eine Lösung von 3,5 k α -Oxynaphtoësäure und 7 k calcinirter Soda in 50 l Wasser einlaufen und fällt den entstehenden Farbstoff mit Kochsalz.

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung von Farbstoffen:

1. durch Einwirkung von Salicylsäure auf die Diazokörper, welche aus folgenden Nitroaminen dargestellt werden:

m-Nitranilin, m-Nitro-p-toluidin (Schmelzpunkt 77,5),
o-Nitro-p-toluidin (Schmelzp. 114),
p-Nitro-o-toluidin (Schmelzp. 128).
m-Nitro-o-toluidin (Schmelzp. 107):

statt welcher Körper auch die durch partielle Reduction des technischen Binitrotoluols, sowie die durch Nitrirung der technischen Toluidine erhaltenen Gemenge benutzt werden können, ferner das durch Nitrieren des technischen Xylidins erhaltene Nitroxylidin;

2. durch Combination der o-Nitrodiazobenzolsulfosäure mit α -Oxynaphtoësäure.

Darstellung violetter Azofarbstoffe. O. N. Witt in Westend-Charlottenburg (D.R.P. No. 44 171) lässt zu einer abgekühlten, mit überschüssigem, kohlen-saurem oder essigsaurem Natrium versetzten Auflösung von 23 Th. einer β -Naphtylamin-monosulfosäure langsam und unter stetem Umrühren die eiskalte Lösung eines Dinitrodiazobenzolsalzes fliessen, welches unmittelbar vorher aus 18,5 Th. Dinitroanilin (1, 2, 4 vom Schmelzpunkt 175 bis 180°) in bekannter Weise bereitet wurde. Der Farbstoff scheidet sich sofort in tiefblauvioletten Flocken aus und kann durch Filtriren, Abpressen, Umlösen und Aussalzen völlig rein erhalten werden. Er färbt Wolle und Seide aus saurem Bade in tiefvioletten Tönen.

Die verschiedenen Sulfosäuren des β -Naphtylamins liefern bei diesem Verfahren Farbstoffe, welche sich weder im Ton, noch in anderen Eigenschaften wesentlich technisch von einander unterscheiden. Am bequemsten ist die Verwendung der leicht zugänglichen sogen. Brönner'schen Säure oder der ihr sehr ähnlichen β -Naphtylamin- δ -sulfosäure.

Aus der von der Meister, Lucius & Brüning'schen β -Naphtoldisulfosäure R sich ableitenden, durch Behandlung mit Ammoniak aus ihr erhaltenen β -Naphtylamindisulfosäure entsteht durch Vereinigung mit Dinitrodiazobenzol ebenfalls ein dunkelvioletter Farbstoff, welcher etwas leichter löslich ist als die aus den genannten Monosulfosäuren erhaltenen.

Patent-Anspruch: Die Darstellung violetter Azofarbstoffe durch Einwirkung des dem Gottlieb-

schen Dinitroanilin ($\text{NH}_2 \cdot \text{NO}_2 \cdot \text{NO}_2 = 1 \cdot 2 \cdot 4$) entsprechenden Dinitrodiazobenzols auf die Mono- und Disulfosäuren des β -Naphtylamins.

Die Herstellung von Phtalimidblau geschieht nach L. Reese in Leipzig (D.R.P. No. 44 268) durch Condensation von Phtalimid und Resorcin mit concentrirter Schwefelsäure, wodurch eine neue Verbindung, genannt „Resorcinphtalimidinsulfosäure“ entsteht, deren Salze die Eigenschaft besitzen, sich mit Fasern jeder Art innig zu verbinden und zur Violett- und Blaufärbung verwendet werden. Phtalimid (1 Mol.) und Resorcin (2 Mol.) werden gut gemengt, mit ungefähr dem gleichen Gewicht concentrirter Schwefelsäure durchgerührt und die sich schnell gründlich schwarz färbende Masse unter stetem Umrühren kurze Zeit auf 100° erhitzt, bis sie homogen und dünnflüssig geworden ist. Die erkaltete Schmelze wird zur Entfernung überschüssiger Schwefelsäure mit Wasser durchgerührt, in welchem die Resorcinphtalimidinsulfosäure unlöslich ist.

Patentanspruch: Verfahren zur Herstellung eines Farbstoffes, darin bestehend, dass Phtalimid und Resorcin durch concentrirte Schwefelsäure als wasserentziehendes Mittel condensirt werden und hierdurch die Resorcinphtalimidinsulfosäure entsteht, deren Salze zur Färbung Verwendung finden.

Die Bestimmung des Zuckers durch Inversion.

Die Untersuchung der Melasse nach dem Inversionsverfahren bespricht A. Herzfeld (D. Zuckerind. 1888 S. 70), unter Berücksichtigung der Vorschläge von Reichardt und Bittmann (Jahresb. 1882 S. 789), Creydt (Jahresb. 1887 S. 941) und Landolt (S. 114 d. Z.).

Zur Ausführung des Verfahrens ist ein Polarisationsrohr mit Wasserkühlung zu empfehlen. Die directe Polarisation geschieht wie gebräuchlich; für die Inversion bedient man sich der Vorschrift von Creydt unter sorgfältiger Innehaltung aller von ihm angegebenen Vorsichtsmassregeln. Von der mit Salzsäure ausgewaschenen Knochenkohle wendet man nicht mehr wie 0,5 bis 1 g nach Reichardt und Bittmann's Beispiel an. Nachdem man das Polarisationsrohr gefüllt hat, lässt man, sofern die Flüssigkeit schon annähernd 20° Temperatur hat, das Kühlwasser doch $\frac{1}{4}$ Stunde, andernfalls aber $\frac{1}{2}$ Stunde fliessen, ehe man abliest. Unmittelbar vor und nach jeder Beobachtung bemerkt man die Temperatur.