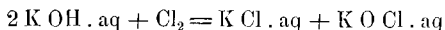
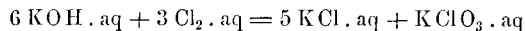


fabrikation sind m. W. noch nicht festgestellt, wohl aber, dass nach der Reaction



bei Bildung von Kaliumhypochlorit in wässriger Lösung 24600 W. E. frei werden, bei Bildung von Kaliumchlorat in wässriger Lösung:



aber 97900 W. E., wieder ein Beispiel, dass nicht immer die Reactionen am leichtesten ausführbar sind, welche die meiste Wärme geben.

### Neue Farbstoffe.<sup>1)</sup>

Darstellung von Oxydiphenylbasen. Wird nach L. Casella & Co. in Frankfurt (D.R.P. No. 44770) dem Verfahren des Hauptpatentes No. 44209 (S. 428 d. Z.) der Farbstoff zu Grunde gelegt, welcher aus  $\alpha$ -Diazonaphthalin und p-Phenolsulfosäure entsteht, so erhält man in entsprechender Weise Abkömmlinge des Diamidooxyphenyl-naphtyls. Es werden z. B. 37,8 k naphthalinazophenetolsulfosaures Natron in Wasser gelöst und mit einer Lösung von 19 k Zinnchlorür in überschüssiger Natronlauge vermischt. Nach vollendeter Reduction wird angesäuert und nach dem Entfernen des Zinns die in neutralen Flüssigkeiten sehr schwer lösliche Diamidoäthoxyphenyl-naphtyl-sulfosäure ausgefällt.

Die Benzolazoparaphenolsulfosäure und die Toluolazoparaphenolsulfosäure liefern bei gemässiger Einwirkung von Reductionsmitteln in glatter Weise die Diamidooxydiphenylsulfosäure bez. die Diamidooxyphenyltolylsulfosäure; diese gehen beim Erhitzen mit Wasser in die entsprechenden Basen über.

Beispiel 1. 30 k benzolazophenolsulfosaures Natron werden in Wasser gelöst und zu der kalt gehaltenen Lösung allmählich eine saure Lösung von 19 k Zinnchlorür zugegeben. Man lässt unter öfterem Rühren so lange stehen, bis kein unangegriffener Farbstoff mehr vorhanden ist, entfernt das Zinn durch Schwefelwasserstoff und dampft die filtrirte Lösung stark ein. Aus der concentrirten Lösung scheidet sich das salzsaure Salz der Diamidooxydiphenylsulfosäure in Krystallen aus. Dasselbe wird in einem

geschlossenen Gefäss 8 Stunden auf 170° erhitzt. Es bildet sich das schwer lösliche Sulfat des Diamidooxydiphenyls.

Beispiel 2. 31,4 k toluolazophenolsulfosaures Natron werden in angegebener Weise reducirt und das Zinn mit Zink entfernt. Durch essigsaures Natron wird die schwer lösliche Diamidooxyphenyltolylsulfosäure abgeschieden. Diese wird mit Wasser unter Druck erhitzt, wobei quantitativ das Sulfat des Diamidooxyphenyltolyls entsteht.

*Patent-Ansprüche:* 1. Verwendung der Naphthalinazophenolsulfosäure an Stelle der Benzolazophenolsulfosäure in dem im Haupt-Patent beschriebenen Verfahren.

2. Verfahren zur Darstellung der Sulfosäuren des Diamidooxydiphenyls und des Diamidooxyphenyltolyls durch Reduction der Benzol- bez. Toluolazophenolsulfosäure.

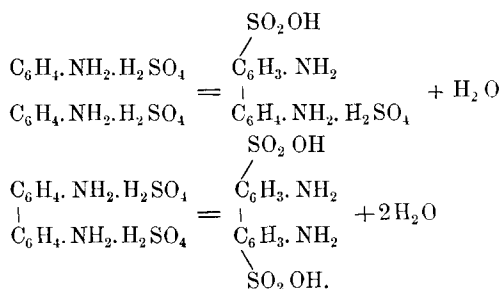
3. Verfahren zur Darstellung des Diamidooxydiphenyls und des Diamidooxyphenyltolyls durch Erhitzen der nach 2. erhaltenen Sulfosäuren mit Wasser über 100°.

Darstellung der Mono- und Disulfosäure des Benzidins und Tolidins nach dem Verfahren der Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Co. in Elberfeld (D.R.P. No. 44779). Von Griess (Ber. deutsch. G. 14 S. 300) ist ein Verfahren zur Darstellung von Benzidindisulfosäure durch Einwirkung der doppelten Menge rauchender Schwefelsäure auf Benzidin mitgetheilt, und alsdann in den Patenten No. 27954 und 33088 nachgewiesen worden, dass bei dieser Reaction unter Verwendung rauchender Säure stets Sulfone und Sulfonsulfosäuren gebildet werden. Ferner ist durch das Patent No. 38664<sup>2)</sup> gezeigt worden, dass sowohl bei dieser Einwirkung als auch besonders bei dem 1½stündigen Erhitzen von schwefelsaurem Benzidin mit überschüssiger monohydratischer Schwefelsäure auf 170° eine neue Sulfosäure des Benzidins, die Monosulfosäure, entsteht, welche sich von den bekannten Sulfosäuren des Benzidins durch ihre Eigenschaft, mit Säuren wasserlösliche Salze zu bilden, unterscheidet.

Es hat sich nun herausgestellt, dass man diese beiden Sulfosäuren des Benzidins, die Mono- und Disulfosäure, dann ohne Bildung von Sulfonen glatt erhält, wenn man das saure schwefelsaure Salz des Benzidins kürzere oder längere Zeit in einem Backofen auf Temperaturen bis 220° erhitzt.

<sup>2)</sup> Jahresb. 1884 S. 588; 1885 S. 517; 1887 S. 750. Um Verwechslungen zu vermeiden, möge ausdrücklich hervorgehoben werden, dass diese Quellenangaben sich auf den Jahresb. d. chem. Technologie von Fischer beziehen.

<sup>1)</sup> Vgl. S. 60, 83, 121, 153, 174, 206, 305, 394 411, 428, 468, 530 d. Z.



Auf diese Weise wird alles Benzidinsulfat unter Verwendung der theoretischen Menge Schwefelsäure glatt in ein Gemenge von Benzidinmono- und Disulfosäure verwandelt, so dass unter Benutzung des in dem Patent No. 38 664 angegebenen Trennverfahrens leicht die Bildung dieser bisher schwer zugänglichen Stoffe in chemisch reiner Form ermöglicht ist. Je nach der Dauer des Backens und der Höhe der Temperatur erhält man grössere oder geringere Mengen der Disulfosäure. Am besten arbeitet man in folgender Weise:

50 k Benzidinsulfat werden mit Wasser zu einem dünnen Brei angerührt und genau die 1 Mol. äquivalente Menge monohydratische Schwefelsäure nach dem Verdünnen mit Wasser (also 17,5 k  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) hinzugefügt. Man dampft den so gebildeten dünnen Brei in einem emaillirten Kessel zur Trockne ein, pulvert das entstandene saure schwefelsaure Benzidin, breitet es auf Eisenblechen in dünnen Schichten aus und erhitzt es in einem Backofen auf etwa 200°. Nachdem eine Vorprobe gezeigt, dass alles Benzidin in Sulfosäure übergeführt ist, was gewöhnlich nach etwa 24stündigem Erhitzen der Fall ist, wird die gebildete Schmelze gemahlen, durch Kochen mit Kalk in das Kalksalz verwandelt und mit Salzsäure in der Kälte bis zur schwachsauren Reaction angesäuert. Das Gemenge der gebildeten Mono- und Disulfosäure fällt dann als ein grauweisser Niederschlag aus und kann nach dem in dem Patent No. 38 664 angegebenen Verfahren getrennt werden.

Die nach diesem Verfahren erhaltene Mono- und Disulfosäure des Benzidins zeigte sich in sämtlichen Eigenschaften mit den in dem Patent No. 38 664 und Ber. deutsch. G. 14, S. 300 beschriebenen Stoffen identisch. Auch waren die aus ihnen erhaltenen Farbstoffe vollkommen gleich denen, welche in den Patenten No. 27 954 und 38 664 geschützt sind.

Wendet man nun an Stelle des Benzidins das saure schwefelsaure Salz des homologen o-Tolidins an, ohne an den sonstigen Bedingungen etwas zu ändern (also auf 50 k o-Tolidinsulfat 16 k  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ), so bildet sich

ein Gemenge von Tolidinmono- und Disulfosäure.

Die Trennung der Tolidinmono- und Disulfosäuren beruht auf dem Verhalten dieser Säuren gegen Essigsäure. Die Monosulfosäure ist in schwach essigsaurer Lösung unlöslich, während die Disulfosäure erst durch Zusatz von mineralischen Säuren abgeschieden wird. In kaltem wie in heissem Wasser löst sich die Monosulfosäure nur wenig, und sie scheidet sich deshalb aus heiss gesättigten Lösungen beim Erkalten nicht ab. Die Säure wird durch wiederholtes Ausfällen aus Salzlösungen gereinigt und als ein körniger Niederschlag erhalten. Die Salze zeigen in gleicher Weise ein geringes Krystallisationsvermögen, sie krystallisiren aus heissen concentrirten Lösungen beim Abkühlen derselben nur als krystallinische Gebilde.

Wie die Benzidinmonosulfosäure, so gibt auch die Tolidinmonosulfosäure eine leicht lösliche Diazoverbindung. Im Gegensatz zur Monosulfosäure ist die Tolidindisulfosäure in heissem Wasser bedeutend leichter löslich als in kaltem, und es scheidet sich die Säure beim Erkalten heiss gesättigter Lösungen in weissen Nadelchen ab. Die Salze der Säuren sind gleichfalls in wohl ausgebildeten Krystallformen zu erhalten; das Natronsalz krystallisirt in Würfeln, das Kalksalz in silberglänzenden, glimmerartigen Blättchen, das Barytsalz in Nadeln. Die Diazoverbindung der Tolidindisulfosäure ist äusserst schwer löslich und von gelbem Aussehen.

Diese Reaction verläuft auch dann noch glatt, wenn man die schwefelsauren Salze des Benzidins und Tolidins mit mehr als der berechneten Menge Schwefelsäure, z. B. mit der doppelt berechneten Menge, zur Trockne eindampft und dem Backprocess unterwirft.

*Patent-Anspruch:* Verfahren zur Darstellung von Benzidinmonosulfosäure, Benzidindisulfosäure, Tolidinmonosulfosäure, Tolidindisulfosäure durch Erhitzen der sauren schwefelsauren Salze des Benzidins oder Tolidins mit oder ohne Zusatz von Schwefelsäure während längerer Zeit auf Temperaturen bis 220°.

Verfahren zur Darstellung von Tolidinsulfon und dessen Mono- und Disulfosäure derselben Farbenfabriken (D.R.P. No. 44 784). Gegenstand des Patentes No. 27 954 (J. 1884 S. 588) ist die Darstellung einer Reihe neuer Benzidinsulfonsulfosäuren und von Azofarbstoffen aus denselben. In dem Patent No. 33 088 (Jahresb. 1885 S. 517) ist ein Verfahren zur praktischen Darstellung derselben beschrieben worden, welches auf der einfachen und be-

quemen Herstellung des Benzidinsulfons selbst und der Überführung dieser Stoffe in Sulfosäuren beruht. Es hat sich nun ergeben, dass sich dasselbe Verfahren in derselben bequemen Weise auch zur Darstellung des Tolidinsulfons und von Sulfonsäuren aus demselben verwerthen lässt, wenn an Stelle des im Patent No. 33088 verwendeten Benzidinsulfats das homologe Ortho-Tolidinsulfat gesetzt wird.

Trägt man Ortho-Tolidinsulfat in stark rauchende Schwefelsäure ein, so bildet sich bei Temperaturen unter  $100^{\circ}$  das Ortho-Tolidinsulfon, welches beim Erhitzen mit überschüssig rauchender Säure auf Temperaturen über  $100$  bis  $170^{\circ}$  in Tolidinsulfonmono- bez. Disulfosäure übergeführt wird.

Am besten verfährt man in folgender Weise: 1 Th. Tolidinsulfat wird mit 4 Th. rauchender Schwefelsäure von  $40^{\circ}$  Anhydrid etwa 2 Stunden bis  $80^{\circ}$  erhitzt, das Reactionsproduct auf Eis gegossen, das ausgeschiedene Tolidinsulfonsulfat abgepresst, mit Alkali behufs Entfernung etwa vorhandener Sulfosäuren in die freie Basis übergeführt, wiederum abfiltrirt, dann mit Alkohol zur Entfernung von etwa vorhandenem unveränderten Tolidin ausgekocht, in Salzsäure gelöst und mit Natronlauge das Tolidinsulfonsulfat ausgefällt. Man erhält so in quantitativer Ausbeute das Tolidinsulfon als gelbgrünen amorphen Niederschlag, der sich in verdünnter heisser Salzsäure leicht löst, beim Erkalten aber das salzsaure Salz als braungelbe Nadeln auskrystallisiren lässt. Das Sulfat ist in reinem Wasser schwer, in salzhaltigem Wasser leicht löslich. Beide Salze werden durch Kochen mit Wasser leicht zersetzt unter Bildung der Base. Durch Einwirkung von Salpetrigsäure bildet sich eine braun gefärbte, in Wasser schwer lösliche Tetrazoverbindung.

Trägt man nun das so gebildete Tolidinsulfonsulfat in rauchende Schwefelsäure ein und erhitzt auf  $120^{\circ}$ , oder erhitzt man die zur Darstellung des Tolidinsulfons bei  $80^{\circ}$  erhaltene Schmelze auf  $120^{\circ}$ , bis eine Probe in alkalischem Wasser löslich geworden, also alles Sulfon in Sulfonsäure übergeführt ist, so findet man nach dem Eingiessen der Schmelze in Wasser zwei neue, bis jetzt nicht bekannte Tolidinsulfonsulfosäuren, und zwar die Mono- und Disulfosäure, welche sich dadurch von einander unterscheiden, dass die Monosulfosäure aus ihren Salzen durch Essigsäure ausgeschieden wird, während dies die Disulfosäure nicht thut.

Man kann diese letztere Eigenthümlichkeit zur Trennung der beiden Sulfosäuren benutzen, und erhält dieselben dann als zwei

in neutralem kalten Wasser schwer löslich gefärbte Stoffe, welche sich in Alkali leicht unter Bildung gelb gefärbter Salze auflösen, die durch Kochsalz aus der Lösung ausgeschieden werden. Während die Monosulfosäure in reinem kochendem Wasser unlöslich ist, löst sich die Disulfosäure in kochendem Wasser leicht auf und fällt aus der Lösung beim Erkalten auf Zusatz von Säure quantitativ wieder aus. Durch Einwirkung von Salpetrigsäure auf dieselben bilden sich gelbbraun gefärbte Tetrazoverbindungen, welche beide in Wasser schwer löslich sind.

Alle drei Verbindungen, sowohl das Tolidinsulfon wie dessen Mono- und Disulfosäuren, geben in Form ihrer Tetrazoverbindungen mit Amiden, Phenolen und deren Sulfosäuren brauchbare direct färbende Farbstoffe.

*Patent-Anspruch:* Verfahren zur Herstellung von Tolidinsulfon und dessen Mono- und Disulfosäure, darin bestehend, dass an Stelle des in dem Patent No. 33088 verwendeten Benzidinsulfats das Orthotolidinsulfat gesetzt wird.

Verfahren zur Darstellung von Metaamidophenol und alkylirten Metaamidophenolen der Gesellschaft für chemische Industrie in Basel (D.R.P. No. 44792). Das m-Amidophenolchlorhydrat wurde zuerst von Bantlin (Ber. deutsch. G. 11 S. 2101) aus dem m-Nitrophenol durch Reduction mit Zinn und Salzsäure erhalten. Es hat sich nunmehr herausgestellt, dass sich m-Amidophenol in grosser Reinheit aus der m-Amidobenzolmonosulfosäure durch Behandeln derselben mit schmelzenden Ätzalkalien in Form harter, weisser Krystalle erhalten lässt, welche, entgegen den Angaben von Bantlin, an der Luft eine bemerkenswerthe Beständigkeit aufweisen.

Zur Darstellung des m-Amidophenols werden z. B. 20 k Ätznatron mit 4 k Wasser in einem gusseisernen Kessel zum Schmelzen erhitzt, in die auf  $270^{\circ}$  erhitzte Masse 10 k der scharf getrockneten m-Amidobenzolmonosulfosäure oder deren Natronsalz eingetragen und während einer Stunde bei  $280$  bis  $290^{\circ}$  verschmolzen. Die erkaltete Schmelze wird in Wasser gelöst, mit Salzsäure angesäuert und von harzartigen Substanzen filtrirt. Aus dem Filtrat wird das Amidophenol mit Soda oder Natriumbicarbonat in Freiheit gesetzt und mit Äther ausgezogen; durch einmaliges Umkrystallisiren aus heissem Wasser wird es rein erhalten. Das m-Amidophenol bildet harte Krystallnadeln vom Schmelzpunkt  $121^{\circ}$ . Es löst sich leicht in Äther, Äthylalkohol, Amylalkohol und zeigt

grosse Neigung übersättigte Lösungen zu bilden. Es ist dagegen schwer löslich in Benzol und fast unlöslich in Ligroin. In heissem Wasser ist es ziemlich leicht löslich, beim Erkalten krystallisiren über 80 Proc. aus.

Zur Darstellung des Dimethyl-m-Amidophenols dient als Ausgangsmaterial die methyilirte Amidobenzolsulfosäure, sei dieselbe dargestellt durch Methylierung der metanilsauren Salze mit Halogenalkylen unter Druck oder durch directe Sulfurirung von Dimethylanilin mit rauchender Schwefelsäure. Man trägt z. B. 10 k Dimethylanilin in 65 k rauchende Schwefelsäure von 30 Proc. ein und erwärmt so lange auf eine Temperatur von 55 bis 60°, bis sich eine Probe klar in alkalischem Wasser auflöst. Hierauf wird die Schmelze in Wasser eingetragen, gekalkt und die Kalksalze in üblicher Weise in die Natronsalze übergeführt. Zur Ausführung der Schmelze werden in einem gusseisernen Kessel 10 k Ätznatron mit 2 k Wasser in Fluss gebracht, in die auf 270° erhitzte Schmelze 10 k des scharf getrockneten Natronsalzes der Dimethylamidobenzolsulfosäure eingetragen und die Temperatur im Verlauf von  $\frac{3}{4}$  bis 1 Stunde auf 290° gesteigert. Die erkaltete Schmelze wird in Wasser gelöst, mit Salzsäure angesäuert und die Lösung zur Abtrennung brauner Flocken filtrirt. Auf Zusatz von Soda oder besser von Natriumbicarbonat zum Filtrat fällt das Dimethylamidophenol als Öl aus, welches bald krystallinisch erstarrt. Zur Reinigung wird dasselbe mit Äther ausgezogen und nach dem Verdunsten des Lösungsmittels im Kohlensäurestrom bei 265 bis 268° der fractionirten Destillation unterworfen. Es stellt, aus Benzol krystallisirt, weisse, bei 83 bis 85° schmelzende Krystalle dar, die sich leicht in Alkohol, Äther und Benzol, ferner in Säuren und Ätzalkalien auflösen.

Ganz in derselben Weise wie aus Dimethylanilin wird aus Diäthylanilin die Diäthylamidobenzolsulfosäure dargestellt. Auf 10 k Diäthylanilin werden 70 k rauchende Schwefelsäure von 30 Proc. angewendet und die Sulfurirung bei 40 bis 50° durchgeführt. Das Natronsalz wird in der oben beschriebenen Weise mit Ätznatron verschmolzen und die Schmelze auf Diäthylamidophenol verarbeitet. Durch fractionirte Fällung und Destillation im Kohlensäurestrom bei 276 bis 281° wird das Diäthyl-m-Amidophenol gereinigt. In Bezug auf Löslichkeit, auf das Verhalten gegen Säuren und Alkalien verhält es sich dem Dimethylamidophenol analog.

Die beschriebenen Verbindungen dienen zur Herstellung von Farbstoffen.

*Patent-Ansprüche:* 1. Verfahren zur Darstellung von m-Amidophenol, darin bestehend, dass die m-Amidobenzolmonosulfosäure mit Ätzalkalien bei 260 bis 300° verschmolzen wird.

2. Verfahren zur Darstellung von Dimethyl-m-Amidophenol und Diäthyl-m-Amidophenol, darin bestehend, dass man die Dimethylamidobenzolmonosulfosäure bez. die Diäthylamidobenzolmonosulfosäure mit Ätzalkalien bei 260 bis 300° verschmilzt.

### Brennstoffe.

Das mechanische Äquivalent der Wärme bestimmte C. Dieterici (Ann. Phys. 33 S. 417) mit Hülfe des Joule-Lenz'schen Gesetzes, welches die von einem elektrischen Strome entwickelte Wärmemenge aus der Stromstärke und dem Widerstande des Leiters berechnen lässt. Als Wärmeeinheit diente die von Schuller und Wartha (das. 2 S. 359) angegebene mittlere, d. h. der hundertste Theil derjenigen Wärmemenge, welche die Gewichtseinheit Wasser beim Abkühlen von 100° auf 0° abgibt. Als Wärmeäquivalent wurde gefunden 432,7 Meterkilogr. (vgl. S. 548).

Er berechnet daraus auch die specifische Wärme des Wassers. Nach Rowland (Proc. Am. Ac. Boston 1880 S. 75) betrug die Arbeit, welche zur Erwärmung von 1 k Wasser um 1° aufgewendet werden musste, bei 6° = 429,5, bei 15° dagegen 427,4 und bei 30° nur 425,6 Meterkilogr. Diese Zahlen sind ferner sämmtlich kleiner als der von Dieterici gefundene Werth. Darnach muss die mittlere specifische Wärme zwischen 0° und 100° grösser sein als zwischen 0° und 30°, d. h. über 30° muss die specifische Wärme des Wassers wieder zunehmen. Unter der Voraussetzung nun, dass diese Zunahme proportional mit der Temperatur erfolge, berechnet Dieterici nach seinen und Rowland's Messungen über das mechanische Wärmeäquivalent folgende Werthe der specifischen Wärme des Wassers für die beistehenden Temperaturen:

0°	1,0000
10°	0,9943
20°	0,9893
30°	0,9872
40°	0,9934
70°	1,0120
100°	1,0306.

Eine Filterpresse mit Kälterahmen soll nach H. Langen in Frankenthal (\*D.R.P. No. 42342) dazu dienen, aus Leuchtgas Theer- und Ammoniakwasser abzuscheiden, so wie aus flüssigen Kohlenwasserstoffen Paraffin auszuscheiden.