

säure. Bruchtheile von 1 g genügen, um mehrere Liter 10proc. Säuren vor der Schimmelbildung zu bewahren. Die Weinsäure, welche ich im Gebrauch habe, besteht aus: 100 g Weinsäure, 1000 cc Wasser und 0,1 g Salicylsäure. Der Citronensäure gebe ich auf 100 g Citronensäure und 1000 cc Wasser = 0,2 g Salicylsäure. Beide Lösungen halten sich jahrelang. Sonderbarer Weise hält sich bernsteinsaures Natrium trotz Salicylsäurezusatz nicht in wässriger Lösung; z. B.: in einer Lösung, bestehend aus 200 g bernsteinsaurem Natrium, 1000 cc Wasser und 0,2 g Salicylsäure, trat die Schimmelbildung sehr bald ein und wird man in diesem Falle das Präparat erst kurz vor dem Gebrauche auflösen.

Duisburg-Hochfeld, October 1888.

Neue Farbstoffe.

[Fortsetzung von S. 580.]

Eine neue Naphtalindisulfosäure entsteht nach Ewer & Pick in Berlin (D. R. P. No. 45 229), wenn die bekannte β -Naphtalinsulfosäure einem weiteren Sulfonirungsprocess bei einer 150° nicht übersteigenden Temperatur unterworfen wird.

Man sulfonirt die freie β -Naphtalinsulfosäure bez. ein Salz derselben mit so viel rauchender Schwefelsäure bei Wasserbadtemperatur, dass der Anhydridgehalt der rauchenden Säure gerade genügt, um den Eintritt der zweiten Sulfogruppe zu bedingen. Ein Überschuss von rauchender Schwefelsäure ist nicht schädlich, da Trisulfosäuren nicht gebildet werden. Für die Praxis hat es sich bewährt, 2 Th. 25proc. rauchender Säure auf 1 Th. Natronsalz anzuwenden; zur Beschleunigung des Processes kann man zum Schluss auf dem Wasserbad erwärmen. Wird die Sulfonierungsmasse mit $\frac{1}{2}$ Raumth. Wasser versetzt, so scheidet sich die freie Sulfosäure bez. das saure Natronsalz derselben zum grössten Theil krystallinisch ab und kann direct gewonnen werden. Praktischer ist es jedoch, durch Sättigen mit Kalk zunächst das Kalksalz und aus diesem dann in bekannter Weise das Natronsalz darzustellen. Das letztere ist in Wasser sehr leicht löslich und krystallisirt aus der concentrirten Lösung in charakteristischen Nadeln.

Zur Darstellung des entsprechenden Dioxynaphtalins verschmilzt man 1 Th. der neuen Naphtalindisulfosäure bez. eines Salzes derselben in offenen Gefässen oder unter Wasserzusatz und unter Druck in Druckkesseln (Autoclaven) mit 4 bis 5 Th.

Alkali bei Temperaturen von 220 bis 350°. Beim Eintragen der Schmelze in Säure scheidet sich bei grosser Concentration das neue Dioxynaphtalin in weissen Nadeln ab. Der Rest kann durch Ausschütteln mit Äther, Benzol u. s. w. gewonnen werden. Das neue α - β -Dioxynaphtalin krystallisirt aus Benzol in gezähnten Blättchen, welche bei 135,5° schmelzen. Es sublimirt in derselben Krystallform. Das α - β -Dioxynaphtalin wird zur Darstellung von Farbstoffen verwendet.

Patent-Ansprüche: 1. Verfahren zur Darstellung einer neuen Naphtalindisulfosäure durch weiteres Sulfoniren von β -Naphtalindisulfosäure bei Temperaturen unter 150°.

2. Verfahren zur Darstellung eines Dioxynaphtalins aus dieser Naphtalindisulfosäure durch Erhitzen derselben mit Alkalien auf 230 bis 350°.

Darstellung von Farbstoffen aus der Gruppe des m-Amidophenol-Phtaleins. Die Badische Anilin- und Sodafabrik in Ludwigshafen (D. R. P. No. 45 263) geht zur Darstellung der im Hauptpatent No. 44 002 (S. 429 d. Z.) erwähnten Abkömmlinge des Rhodamins, bei denen Amidowasserstoff durch aromatische Kohlenwasserstoffreste, z. B. Phenyl, ersetzt ist, von den entsprechenden Phenyl- u. s. w. Substitutionsproducten des m-Amidophenols aus, welche man zweckmässig aus dem Resorcin nach bekanntem Verfahren (Berichte 1881 S. 2345) durch Erhitzen mit aromatischen Aminen darstellt.

Zur Darstellung des symmetrischen Diphenylrhodamins (Phtalein des m-Monophenylamidophenols) werden 15 k Monophenylm-Amidophenol (m-Oxydiphenylamin, Ber. deutsch. G. 1883 S. 2786), 10 k Phtalsäureanhydrid und 10 k Chlorzink in einem emaillirten Kessel unter Umrühren und möglichst beschränktem Luftzutritt während 4 bis 5 Stunden bei 160 bis 170° verschmolzen. Die tief violette Schmelze wird nach dem Erkalten gepulvert, durch längeres Erwärmen mit verdünntem Ammoniak in der Wärme vom Chlorzink und dem Phtalsäureanhydrid befreit, abfiltrirt und getrocknet.

Die so erhaltene freie Diphenylrhodaminbase ist in kaltem wie in heissem Wasser unlöslich, schwer löslich in Äther und Benzol; aus der farblosen Benzollösung scheidet sich die Base auf Zusatz von Ligroin in blauen Flocken ab. Alkohol löst in merklicher Menge erst beim Erwärmen, auf Säurezusatz tritt sofortige Lösung mit tief violetter Farbe ein. Concentrirte Schwefelsäure löst den Farbstoff mit weinrother Farbe. Alkoholische Lösungen werden beim Erwärmen mit Zinkstaub und Ammoniak

rasch entfärbt, auf Zusatz von Ferricyan-kalium tritt die ursprüngliche Farbe wieder auf.

Als Beispiel für Rhodamin, bei dessen Herstellung das Phtalsäureanhydrid durch das Anhydrid der Oxyphthalsäure ersetzt wird, sei die Darstellung des symmetrischen β -Oxydiphenylrhodamins beschrieben. 10 k Monophenyl-m-Amidophenol und 10 k β -Oxyphthalsäureanhydrid (Ber. deutsch. G. 1877 S. 1082) werden während 5 bis 6 Stunden bei 160 bis 170° im emaillierten Kessel unter Umrühren bei gehindertem Luftzutritt geschmolzen. Die dunkelvioletten Schmelze wird nach dem Erkalten gepulvert, in verdünnter Natronlauge gelöst und aus der filtrierten Lösung der Farbstoff durch Zusatz von Salmiaklösung gefällt. Man filtriert, wäscht und trocknet.

Die Farbbase ist in Wasser und verdünnten Säuren unlöslich und in concentrirter Schwefelsäure mit scharlachrother Farbe löslich. Dagegen nehmen verdünnte Lösungen von Kali- oder Natronhydrat den Farbstoff leicht mit weinrother Farbe auf. Mit derselben Farbe ist er auch in Alkohol löslich. Auf Seide und Wolle lassen sich damit im sauren Bade violette Färbungen erhalten. Dieselben sind von rötherem Ton als die entsprechenden Färbungen des zuerst beschriebenen Phtaleins.

Zur Darstellung von Dichlortetramethylrhodamin werden 10 k Dichlorphtalsäureanhydrid, 12,5 k Dimethyl-m-Amidophenol und 6 k Chlorzink im emaillierten Kessel unter Umrühren und verhindertem Luftzutritt während 5 bis 6 Stunden bei etwa 160° verschmolzen. Die gepulverte Rohschmelze wird zweckmässig in 175 k Schwefelsäure von 66° B. unter Umrühren in der Wärme gelöst und die erkaltete Lösung in ungefähr 900 l kalten Wassers im dünnen Strahl einfließen gelassen. Der ausgeschiedene Farbstoff wird filtrirt, gut gewaschen und getrocknet. In kaltem Wasser ist derselbe sehr wenig, in heissem Wasser reichlicher mit violettrother Farbe löslich. Alkohol löst das gechlorte Phtalein leicht mit bläulichrother Farbe, die verdünnten Lösungen besitzen lebhaft rothe Fluorescenz. In verdünnten wässrigen Lösungen von ätzenden oder kohlensauen Alkalien löst sich der Farbstoff in der Kälte leicht mit rothvioletter Farbe und rother Fluorescenz. Beim Erwärmen oder Zusatz von concentrirter Alkalilauge scheidet sich die Farbbase zum Theil ab. In Benzol ist dieselbe mit schwach röthlicher Farbe löslich, die Lösung in Äther ist farblos. Auf Zusatz von Säuren tritt sofort die violettrothe

Farbe der entsprechenden Salze auf, welche bei Anwendung eines Überschusses von Salzsäure in das Scharlachrothe und von concentrirter Schwefelsäure in das Braune umschlägt. Gegen Zinkstaub und Ammoniak zeigt der Farbstoff das bei den früher beschriebenen Rhodaminen geschilderte Verhalten.

Dichlortetramethylrhodamin färbt Seide lila mit intensiv rother Fluorescenz, Wolle bläulichroth und tannirte Baumwolle bläulichviolett.

Zur Darstellung von Dichlortetraäthylrhodamin ersetzt man in dem vorhergehenden Verfahren die daselbst angegebene Menge von Dimethyl-m-Amidophenol durch 15 k Diäthyl-m-Amidophenol und verfährt im übrigen wie beschrieben. Der Farbstoff unterscheidet sich von seinem niederen Homologen durch die leichtere Löslichkeit der freien Farbbase in Benzol, Äther und Ligroin, und durch die trägere Löslichkeit der Salze des Farbstoffes in schwach alkalischen Laugen. Die Färbungen auf Seide und Wolle sind ähnlich, aber bläulicher als die des Dichlortetramethylrhodamins.

Bei den beschriebenen Farbstoffdarstellungen kann man die Anhydride der Phtalsäure und ihrer Oxy- und Chlorabkömmlinge durch die entsprechenden Phtalsäuren ersetzen, wenn man die Anhydridbildung in der Schmelze selbst, sei es durch gesteigerte Temperatur, sei es durch Zusatz von wasserentziehenden Mitteln, sich vollziehen lässt. Bei Anwendung der Anhydride tritt die Farbstoffbildung in allen Fällen auch ohne die beschriebene Mitwirkung des Chlorzinks, indessen nicht so glatt und vollständig ein.

Patent-Ansprüche: 1. Verfahren zur Darstellung von symmetrischem Diphenylrhodamin, darin bestehend, dass an Stelle des in dem Patent-Anspruch 3 des Hauptpatentes genannten Dimethyl- oder Diäthyl-m-Amidophenols 2 Mol. Monophenyl-m-Amidophenol (m-Oxydiphenylamin) durch Erhitzen mit Phtalsäureanhydrid (1 Molecül), mit oder ohne Gegenwart von wasserentziehenden Mitteln, condensirt werden.

2. Verfahren zur Darstellung von symmetrischem β -Oxydiphenylrhodamin, darin bestehend, dass an Stelle der in dem Patent-Anspruch 3 des Hauptpatentes genannten Rhodamincomponenten (Dimethyl- oder Diäthyl-m-Amidophenol und Phtalsäureanhydrid) einerseits Monophenyl-m-Amidophenol (2 Molecüle) und andererseits β -Oxyphthalsäureanhydrid (1 Molecül) durch Erhitzen, mit oder ohne Gegenwart von wasserentziehenden Mitteln, mit einander condensirt werden.

3. Verfahren zur Darstellung von Dichlortetramethylrhodamin bez. von Dichlortetraäthylrhodamin, darin bestehend, dass an Stelle des in dem Patent-Anspruch 3 des Hauptpatentes genannten Phtalsäureanhydrids 1 Mol. Dichlorphtal-

säureanhydrid mit 2 Mol. Dimethyl-m-Amidophenol bez. Diäthyl-m-Amidophenol durch Erhitzen, mit oder ohne Gegenwart von wasserentziehenden Mitteln, condensirt wird.

4. Ersatz der in den vorstehenden Patent-Ansprüchen 1 bis 3 genannten Anhydride durch die entsprechenden Phtalsäuren bei gleichzeitiger Anwendung von wasserentziehenden Mitteln oder einer für die Anhydridbildung erforderlichen höheren Temperatur.

Nitrosoverbindungen der dialkylierten Metaamidophenole. Nach Angabe der Badischen Anilin- und Sodafabrik (D.R.P. No. 45268) lassen sich die tertiären Alkylabkömmlinge des m-Amidophenols durch Behandlung mit Salpetrigsäure bez. deren Salzen und Äthern in Mononitrosoverbindungen überführen, welche nach mehrfachen Richtungen hin eine gewerbliche Verwerthung in Aussicht stellen. Insbesondere verdichten sich diese Nitrosoverbindungen mit einer Reihe von primären, secundären und tertiären aromatischen Aminen zu Gliedern einer neuen Farbstoffklasse.

Als Vertreter dieser Klasse folgen zunächst die blauen Farbstoffe, welche durch Verdichtung der Nitrosoverbindung des Diäthyl-m-Amidophenols mit α -Naphtylamin bez. mit dessen Monoäthyl- oder Dimethyl-derivaten entstehen.

Zur Darstellung der Nitrosoverbindungen des Diäthyl- bez. Dimethyl-m-Amidophenols werden 10 k Diäthyl-m-Amidophenol in 30 k Salzsäure (enthaltend 32 Proc. HCl) gelöst. In die durch Eintragen von Eisstücken auf 0° abgekühlte Lösung lässt man dann eine gleichfalls abgekühlte Lösung von 4,4 k Natriumnitrit (von 96 Proc. NaNO₂) in 9 l Wasser langsam einfließen und erhält die Temperatur der Mischung auf 0°. Das sich in gelben Kryställchen abscheidende salzsaure Nitrosodiäthyl-m-Amidophenol wird abfiltrirt, gepresst und bei Lufttemperatur getrocknet.

Die Nitrosirung des Dimethyl-m-Amidophenols erfolgt in gleicher Weise unter Anwendung von 5,3 k Natriumnitrit (96 Proc. NaNO₂) auf je 10 k Dimethyl-m-Amidophenol. Das salzsaure Salz der Nitrosoverbindung scheidet sich bei der Darstellung ebenfalls in gelben bis orangegelben Kryställchen aus. In Wasser lösen sich die salzsauren Salze beider Nitrosoverbindungen leicht mit gelbrother Farbe.

Zur Darstellung eines blauen Condensationsproductes aus Nitrosodiäthyl-m-Amidophenol und α -Naphtylamin erhitzt man eine Mischung von 10 k salzsaurem α -Naphtylamin, 40 k Eisessig und 20 l Wasser in einem emailirten Kessel auf 60°, setzt dann

unter beständigem Rühren 10 k salzsaures Nitrosodiäthyl-m-Amidophenol hinzu und steigert die Temperatur auf 100°. Nachdem ein Farbumschlag nach Blau sich vollzogen hat, erwärmt man die Mischung noch weitere 3 Stunden auf 100°, lässt dann die Schmelze auf 30° abkühlen und mischt sie mit 25 l Wasser. Der ausgeschiedene blaue Farbstoff wird dann filtrirt, mit 100 l Wasser ausgekocht und nach dem Abkühlen der Mischung bis auf 60° von neuem filtrirt, gepresst und bei 50 bis 60° getrocknet.

Das so in Form eines grünen, lebhaft bronceglänzenden Krystallpulvers erhaltene salzsaure Salz des Farbstoffes wird wegen seiner Schwerlöslichkeit in Wasser zweckmässig in das leichter lösliche und deshalb besser verwendbare Sulfat übergeführt, indem man dasselbe in der achtfachen Menge Schwefelsäure von 66° B. unter beständigem Umrühren und Erwärmen auf 60° auflöst und die erkaltete Lösung in die 7- bis 8fache Menge Wasser einträgt. Das Sulfat scheidet sich anfangs harzig aus, wandelt sich aber nach einigen Stunden bei zeitweisem Umrühren in ein krystallinisches Pulver um, welches man dann filtrirt, mit Glaubersalzlösung von 10° B. bis zur Entfernung der freien Säure wäscht, presst und trocknet. Bei Anwendung von freiem Naphtylamin an Stelle eines salzsauren Salzes ist die Farbstoffbildung weniger glatt und reichlich. Statt des Eisessigs lassen sich auch andere Verdünnungsmittel, z. B. mit Salzsäure schwach angesäuertes Wasser, verwenden.

Zur Herstellung eines blauen Farbstoffs aus Nitrosodiäthyl-m-Amidophenol und Monoäthyl- α -Naphtylamin werden in einem emailirten Kessel 10 k Monoäthyl- α -Naphtylamin, 13,3 k salzsaures Nitrosodiäthyl-m-Amidophenol und 50 k Eisessig unter beständigem Umrühren auf 110° erwärmt und nach dem Eintritt der tief blauen Färbung noch eine weitere halbe Stunde auf der angegebenen Temperatur erhalten. Nach dem Erkalten trägt man die Schmelze in 350 l heisses Wasser ein, rührt bis zur Lösung, filtrirt und fällt nach Zusatz von 14 k Chlorzinklösung von 70° B. den Farbstoff mit Kochsalz aus. Zur Reinigung löst man nochmals in heissem Wasser und fällt mit Chlorzink und Kochsalz.

In trockenem Zustande bildet der Farbstoff ein kupferroth glänzendes, amorphes Pulver, welches hinlänglich leicht in Wasser löslich ist, um in dieser Form direct zum Drucken und Färben verwendet werden zu können.

Blauer Farbstoff aus Nitrosodiäthyl-

m-Amidophenol und Dimethyl- α -Naphthylamin. Man ersetzt in der vorstehenden Vorschrift die secundäre Base durch ihre gleiche Menge Dimethyl- α -Naphthylamin und verfährt im übrigen wie daselbst angegeben. — In beiden Fällen können statt der Basen auch ihre salzsauren Salze zur Farbstoffcondensation verwendet werden.

Die so erhaltenen blauen Farbstoffe färben, ihrem basischen Charakter zufolge, thierische Faser in neutralem oder schwach angesäuertem Bade direct in lebhaft blauen Tönen an und lassen sich auf Baumwolle mittels Tanninbeizen fixiren. Die Färbungen zeigen eine gewisse Ähnlichkeit mit denen des Methylenblauen, die Farbstoffmischungen der alkylirten Naphthylamine sind grünstichiger als die des Naphthylamins.

Patent-Ansprüche: 1. Verfahren zur Darstellung der Mononitrosoverbindungen des Dimethyl-bez. Diäthyl-m-Amidophenols, darin bestehend, dass man je 1 Molecül eines der genannten dialkylirten m-Amidophenole mit je 1 Molecül eines Alkalinitrits und der zur Freimachung der darin enthaltenen salpetrigen Säure erforderlichen Menge einer stärkeren Mineralsäure (Salzsäure oder Schwefelsäure) bez. mit freier salpetriger Säure oder Amylnitrit in bis auf 0° abgekühlter und freie Salzsäure enthaltender Lösung langsam und unter Vermeidung von Temperaturerhöhung vermischt und die so entstandenen Mononitrosoverbindungen durch Krystallisirenlassen bez. Aussalzen der Mischung in Form ihrer entsprechenden Hydrochlorate in fester Form abscheidet.

2. Verfahren zur Darstellung eines blauen Farbstoffes, darin bestehend, dass man eine mit Wasser bez. mit Essigsäure, verdünnter Salzsäure oder Lösungen von Chlorammonium, Chlorcalcium oder Chlorzink verdünnte Mischung oder Lösung, enthaltend das Hydrochlorat der unter 1 genannten Mononitrosoverbindung des Diäthyl-m-Amidophenols und eine moleculare Gewichtsmenge von salzsaurem α -Naphthylamin mit oder ohne Zusatz von freiem α -Naphthylamin, auf eine ungefähr 100° betragende Temperatur erhitzt und dann den so entstandenen blauen Farbstoff durch Behandlung der Schmelze mit Wasser in Form seines schwer löslichen Hydrochlorats abscheidet bez. durch Auflösen des letzteren in concentrirter Schwefelsäure und Ausfällen der schwefelsauren Lösung durch Wasser in sein leichter lösliches Sulfat umwandelt.

3. Verfahren zur Darstellung blauer Farbstoffe, darin bestehend, dass man eine mit den unter 2 genannten Lösungs- oder Verdünnungsmitteln bereitete Mischung oder Lösung, enthaltend das Hydrochlorat der unter 1 genannten Mononitrosoverbindung des Diäthyl-m-Amidophenols und eine moleculare Gewichtsmenge von freiem oder salzsaurem Monoäthyl- bez. Dimethyl- α -Naphthylamin auf eine ungefähr 110° betragende Temperatur erhitzt und dann die so entstandenen wasserlöslichen blauen Farbstoffe durch Extrahiren der Schmelze mit Wasser und Aussalzen der wässerigen Farbstofflösungen mit Kochsalz und Chlorzink abscheidet.

Gelbe und gelbrothe Farbstoffe aus Benzil. Nach R. Meyer in Reichenberg (D.R.P. No. 45272) werden bei Einwirkung von Hydrazinsulfosäuren auf Benzil Verbindungen gebildet, welche in Form ihrer Alkalisalze als gelbe und gelbrothe Farbstoffe Verwendung finden können. Zur Darstellung dieser Farbstoffe wird 1 Mol. Benzil und die betreffende Hydrazinsulfosäure (2 Mol.) mit Wasser übergossen und das Gemisch dann so lange zum Sieden erhitzt, bis das in Wasser unlösliche Benzil verschwunden ist. Die Bildung der entstehenden Farbstoffsäuren erfolgt leicht. Einige der Farbstoffsäuren sind schwer löslich und scheiden sich beim Erkalten der Flüssigkeit krystallinisch ab. Sind sie leicht löslich, so werden sie durch Neutralisiren ihrer Lösung mit Soda in die Natriumsalze übergeführt und diese durch Aussalzen oder Eindampfen in festem Zustande gewonnen. Statt der freien Hydrazinsulfosäuren können auch deren Alkalisalze benutzt werden, in welchem Falle direct die entsprechenden Farbstoffsalze erhalten werden.

Eine Mischung von 2 Th. Phenylhydrazinsulfosäure, 1 Th. Benzil und 6 Th. Wasser wird z. B. so lange unter Ersatz des verdampfenden Wassers zum Sieden erhitzt, bis das Benzil ganz oder fast ganz verschwunden ist, die entstandene Farbstoffsäure dann mit Soda neutralisirt und der Farbstoff selbst mit Kochsalz gefällt. Nach dem Trocknen bildet derselbe ein gelbes krystallinisches Pulver. Aus heissem Wasser, in welchem er leicht löslich ist, krystallisirt er in dunkelgelben Nadeln. Die entsprechende freie Säure bildet ebenfalls gelbe, in Wasser leicht lösliche Nadeln.

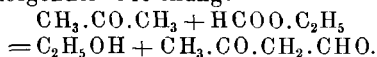
Das Natriumsalz der Benzilphenylhydrazinsulfosäure erhält man direct, indem man 1 Th. Benzil mit einer wässerigen Lösung von 2,1 Th. phenylhydrazinsulfosaurem Natron kocht, bis das Benzil verschwunden ist und aus der Lösung den Farbstoff mit Kochsalz aussalzt.

Ersetzt man bei dem in diesen Beispielen beschriebenen Verfahren die Phenylhydrazinsulfosäure durch die äquivalente Menge von o-Tolylhydrazinsulfosäure, p-Tolylhydrazinsulfosäure, Xyllylhydrazinsulfosäure, α -Naphthylhydrazinsulfosäure oder β -Naphthylhydrazinsulfosäure, so werden entsprechende Farbstoffe erhalten. — Das benzil-o-tolylhydrazinsulfosaure Natron bildet ein hochrothgelbes, krystallinisches, in Wasser leicht lösliches Pulver. — Das benzil-p-tolylhydrazinsulfosaure Natron ist ein rothgelbes Pulver, welches ebenfalls in Wasser leicht löslich ist. — Das benzilxyllylhydrazinsulfo-

saure Natron ist ebenfalls rothgelb und löst sich leicht in Wasser. — Die Benzil- α -Naphthylhydrazinsulfosäurekrystallisirt ebenso wie die entsprechende β -Verbindung (aus Benzil- und β -Naphthylhydrazinsulfosäure) in kleinen, hellgelbbraunen Nadelchen; beide sind in Wasser schwer löslich.

Patent-Anspruch: Verfahren zur Darstellung von gelben und gelbrothen Farbstoffen, darin bestehend, dass man auf Benzil in Gegenwart von heissem Wasser eine der folgenden Hydrazinsulfosäuren einwirken lässt: Phenylhydrazinsulfosäure, o-Tolylhydrazinsulfosäure, p-Tolylhydrazinsulfosäure, Xylhydrazinsulfosäure, α -Naphthylhydrazinsulfosäure, β -Naphthylhydrazinsulfosäure, oder dass man bei diesem Verfahren an Stelle der freien Hydrazinsulfosäure ein Alkalisalz derselben verwendet.

Darstellung von Ketoaldehyden.
Nach Angabe der Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning in Höchst (D.R.P. No. 45367) entstehen in gleicher Weise, wie Säureester allgemein bei Gegenwart von Natriumalkylaten auf Ketone unter Bildung von Ketoketonen wirken (D.R.P. No. 40747), durch gleichzeitige Einwirkung von Ameisensäureestern auf Ketone der Fettreihe bei Gegenwart von Natriumalkylaten Ketoaldehyde (D.R.P. No. 43847 S. 405 d. Z.). An Stelle des Acetophenons können auch die Ketone der Fettreihe zur Anwendung kommen, und man gelangt beispielsweise bei Anwendung von Aceton und Ameisensäureäthyläther zum Acetylaldehyd $\text{CH}_3\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CHO}$ nach folgender Gleichung:



Alkoholfreies, bei 200° getrocknetes Natriumäthylat (1 Mol.) wird mit einem indifferenten Lösungsmittel (Ligroin, Äther u. dg^l) übergossen und der mit Eis gekühlten Mischung ein Gemisch von Aceton und Ameisensäuremethyläther zugesetzt (je 1 Mol.). Das Ganze erstarrt fast sofort zu einer weissen, im Wesentlichen aus dem Natriumsalz des Acetaldehyds bestehenden Masse, welche abgesaugt, mit Ligroin oder Äther gewaschen und auf porösen Platten im Vacuum getrocknet wird. Der freie Ketoaldehyd ist aus diesem Salz nicht isolirbar, da er sich schon bei längerem Stehen der mit Essigsäure versetzten Lösung des Natriumsalzes in Triacetylbenzol, Schmelzpunkt 161°, verwandelt.

Patent-Anspruch: Verfahren zur Darstellung von Acetylaldehyd, darin bestehend, dass man in Gegenwart von Natriumalkylaten Ameisensäureäther auf Aceton einwirken lässt, analog dem im Patent-Anspruch 3 des Haupt-Patentes No. 40747 genannten Verfahren zur Darstellung von Ketoketonen (β -Diketonen).

Darstellung violetter und braunvioletter Azofarbstoffe. Ersetzt man nach Angabe der Actiengesellschaft für Anilinfabrikation in Berlin (D.R.P. No. 45342) in den Vorschriften der Patente 40571 u. 43493 (S. 408 d. Z.) die Phenole und Sulfosäuren durch α -Naphthylamin, β -Naphthylamin, m-Phenylendiamin, m-Oxydiphenylamin, Dimethylanilin, Resorcin, β -Naphthol oder β -Naphtholmonosulfosäure, so entstehen Azofarbstoffe, welche ebenfalls die Eigenschaft besitzen, Baumwolle direct zu färben.

Das Verfahren zur Darstellung dieser Farbstoffe besteht darin, dass man zunächst die im Patent No. 43493 beschriebenen Zwischenverbindungen aus Tetrazodiphenyl bez. Tetrazoditoly und der α -Naphtholdisulfosäure des Patentes No. 40571 herstellt und dieselben sodann mit einem Molecül der vorhin bezeichneten Amine oder Phenole vereinigt. Von den letzteren kommen auf 18,4 k Benzidin (bez. 21,4 k o-Tolidin) und 34,8 k α -Naphtholdisulfosäure des Patentes No. 40571 zur Verwendung: 14,3 k α -Naphthylamin, 14,3 k β -Naphthylamin, 10,8 k m-Phenylendiamin, 13,6 k m-Dimethylphenylendiamin, 17,5 k m-Oxydiphenylamin, 12,1 k Dimethylanilin, 11 k Resorcin, 14,4 k β -Naphthol, 22,4 k Naphtholmonosulfosäure. Bei den genannten Basen wird die Vereinigung mit den Zwischenproducten in saurer, bei den Phenolen in alkalischer Lösung vorgenommen.

Die auf diese Weise erzielten Töne sind folgende:

	Tetrazodiphenyl: Tetrazoditoly:	
α -Naphthylamin . . .	rothviolett	braunviolett.
β -Naphthylamin . . .	rothviolett	rothviolett.
m-Phenylendiamin . . .	braunviolett	braunviolett.
m-Dimethylphenylendiamin . . .	braunviolett	braunviolett.
m-Oxydiphenylamin . . .	rothviolett	blauviolett.
Dimethylanilin . . .	braunviolett	rothviolett.
Resorcin	braunviolett	braunviolett.
β -Naphthol	blauviolett	blauviolett.
β -Naphtholsulfosäure (Schäffer)	blauviolett	blauviolett.
β -Naphtholsulfosäure F .	blauviolett	blauviolett.

Patent-Anspruch: Verfahren zur Darstellung von gemischten Azofarbstoffen, darin bestehend, dass man in dem Verfahren des Patents Nr. 40954 die daselbst genannte β -Naphtholdisulfosäure durch die α -Naphtholdisulfosäure des Patents Nr. 40571 ersetzt, und zwar in der Weise, dass man die mit 1 Mol. dieser α -Naphtholdisulfosäure einerseits und mit 1 Mol. Tetrazodiphenylsalz oder 1 Mol. Tetrazoditolyalsalz andererseits erhaltenen Zwischenproducte combinirt mit α -Naphthylamin, β -Naphthylamin, m-Phenylendiamin, m-Dimethylphenylendiamin, m-Oxydiphenylamin, Dimethylanilin, Resorcin, β -Naphthol oder β -Naphtholmonosulfosäure.

Benzoflavine. Zur Darstellung von Tetraamidotritolylmethan werden nach K. Oehler in Offenbach (D.R.P. No. 45 294) 12 k Toluylaldehyd mit 31,6 k des einfach salzsauren Metatoluylendiamins (Ber. deutsch. G. 1878 S. 1759) in alkoholischer Lösung einige Stunden auf dem Wasserbade erhitzt. Dann wird der Alkohol abdestilliert, der Rückstand mit Wasser verdünnt, filtriert und mit Alkali im Überschuss versetzt. Die abgeschiedene Base wird mit Wasser gewaschen, gepresst und getrocknet (vgl. S. 410 d. Z.).

Patent-Ansprüche: 1. Verfahren zur Darstellung von substituierten Monobenzylidenverbindungen des Metatoluylendiamins, indem man in dem im Haupt-Patente beschriebenen Verfahren den Benzaldehyd durch Toluylaldehyd oder Metabenz. Paranitrobenzaldehyd ersetzt.

2. Verfahren zur Darstellung von substituierten Tetraamidoderivat des Ditolylphenylmethans, indem man in dem im Anspruch 2 des Haupt-Patentes beschriebenen Verfahren den Benzaldehyd durch die im Patent-Anspruch 1 genannten Aldehyde ersetzt.

3. Verfahren zur Darstellung der im Patent-Anspruch 2 erwähnten Tetraamidobasen, darin bestehend, dass in dem im ersten Zusatz-Patente beschriebenen Verfahren der Benzaldehyd durch die im Patent-Anspruch 1 aufgezählten Aldehyde ersetzt wird.

4. Verfahren zur Darstellung von Pentamidoderivat des Ditolylphenylmethans durch Reduction der nach Patent-Anspruch 2 und 3 dargestellten Nitroderivate des Tetraamidoditolylphenylmethans.

5. Verfahren zur Darstellung von substituierten Hydrodiamidophenylacridinen aus den unter Patent-Anspruch 2 und 4 aufgeführten Amidoderivat des Di- und Tritolylphenylmethans nach der im Patent-Anspruch 3 des Haupt-Patentes beschriebenen Methode.

6. Verfahren zur Darstellung von substituierten Benzoflavinen durch Oxydation der nach vorstehendem Patent-Anspruch 5 dargestellten substituierten Hydrodiamidophenylacridine nach der im Patent-Anspruch 5 des Haupt-Patentes beschriebenen Methode.

Benzoflavine. Wenn man ferner nach K. Oehler (D.R.P. No. 45 298) 10 k Tetraamidoditolylphenylmethansulfat, welches nach dem S. 410 d. Z. beschriebenen Verfahren dargestellt ist, in der fünffachen Menge Schwefelsäure von 66° B. auflöst und bei 5 bis 15° mit 4,6 k Nitrirsäure (d. i. eine Mischung von 2 Th. Schwefelsäure 66° B. und 1 Th. Salpetersäure 44° B.) versetzt, so wird die Leukobase in ein Mononitrosubstitutionsproduct übergeführt. Aus der mit Wasser verdünnten Reaktionsmasse fällt man die Nitroleukobase durch Sodalösung und reinigt sie durch Auflösen in verdünnten

Säuren, Filtrieren der Lösung und Fällung der letzteren mit Alkalien. Auch das schwefelsaure Salz der Nitroleukobase, welches in verdünntem Alkohol schwer löslich ist, kann man zu ihrer Reindarstellung benutzen.

Das nitrierte Tetraamidoditolylphenylmethan bildet ein orangefarbenes Pulver, sehr schwer löslich in Alkohol, Äther und Chloroform; in Benzol ist es weniger schwer, in Eisessig leicht löslich. Sehr wahrscheinlich ist diese Nitroleukobase mit derjenigen identisch, die durch Condensation von Paranitrobenzaldehyd mit m-Toluylendiamin entsteht.

Durch Reduction wird sie in ein Pentamidoditolylphenylmethan übergeführt, aus dem durch Erhitzen mit verdünnter Salzsäure auf 140 bis 160° ein Hydrotriamidodimethylphenylacridin gebildet wird. Letzteres liefert bei der Oxydation mit Eisenchlorid ein Amidobenzoflavin, welches genau so färbt, wie das Paraamidobenzoflavin.

Patent-Anspruch: Verfahren zur Darstellung eines Mononitrotetraamidoditolylphenylmethans durch Nitrierung des Tetraamidoditolylphenylmethans des zum Haupt-Patent gehörigen ersten Zusatz-Patentes Nr. 43 720.

Azofarbstoffe aus Diamidotolan. Aus dem Paranitrotolan von Elbs und Bauer (J. pr. Ch. 34 S. 343) wird nach Kalle & Cp. in Biebrich (D.R.P. No. 45 371) durch Reduction ein Paradiamidotolan (Siedep. 236°) erhalten, welches beim Erwärmen mit verdünnten Säuren unter Aufnahme von 1 Mol. Wasser glatt in ein Diamidodesoxybenzoin (Siedepunkt 145°) übergeht.

Die Tetrazoverbindung des Diamidotolans kann mit zwei gleichen oder verschiedenen Moleculen einer Amidosulfosäure, Oxysulfosäure oder Oxycarbonsäure zu Azofarbstoffen verbunden werden, welche ungebeizte Baumwolle färben. 1 Mol. dieser Sulfosäuren oder Carbonsäuren lässt sich auch durch 1 Mol. eines Amins oder Phenols ersetzen.

Es werden z. B. 15 k Diamidotolansulfat in 400 l Wasser aufgeschlämmt und unter Kühlen mit 6 k Schwefelsäure von 66° B. und 6,7 k Nitrit versetzt. Die gebildete Tetrazoverbindung lässt man in eine Lösung von 24,5 k naphthionsaurem Natron in 200 l Wasser fließen und fügt 6 k krystallisiertes essigsaures Natron hinzu. Nach längerem Stehen wird dann die Farbstoffsäure abfiltriert, mit Soda aufgenommen und die klare Lösung mit Kochsalz gefällt. Der Farbstoff färbt Baumwolle roth in der Tönung des Benzopurpurs 4 B.

Diesem Beispiel entsprechend, werden Farbstoffe hergestellt aus 15 k Diamidotolansulfat mit je:

		Ton des Farbstoffes auf Baumwolle:
24,5 k β -naphtylamin- β -sulfosaurem	Natron	roth,
24,5 k β -naphtylamin- δ -sulfosaurem	Natron	roth,
24,5 k β -naphtylamin- γ -sulfosaurem	Natron	roth,
24,5 k β -naphtylamin- α -sulfosaurem	Natron	röthlichgelb,
24,5 k naphthalidinsulfosaurem	Natron	roth,
24,6 k α -naphtolmonosulfos.	Natron aus Naphtionsäure	blauröth,
24,6 k Bayer'schem β -naphtolmonosulfos.	Natron	rothviolett,
34,8 k β -naphtoldisulfosaurem	Natron (R-Salz)	röthlichblau,
16,0 k salicylsaurem	Natron	gelb.

Zur Herstellung eines gemischten Azofarbstoffes gibt man die aus 15 k Diamidotolansulfat erhaltene Tetrazoverbindung zu einer Lösung von 11,9 k naphtionsaurem Natron und 9,9 k essigsaaurem Natron in 100 l Wasser. Es entsteht dadurch ein schwer lösliches Zwischenproduct, welches in eine Lösung von 8,2 k salicylsaurem Natron in 200 l Wasser und 20 k Soda eingetragen wird. Der erhaltene Farbstoff färbt ungebeizte Baumwolle gelbroth.

In gleicher Weise werden Farbstoffe hergestellt aus 15 k Diamidotolansulfat mit je:

	Tönung des Farbstoffes auf Baumwolle:
12 k naphtionsaurem Natron und 7,9 k α -Naphtol	roth,
12 k naphtionsaurem Natron und 7,9 k β -Naphtol	roth,
12 k naphtionsaurem Natron und 12,7 k Bayer'schem β -naphtolmonosulfosaurem	Natron bläulichroth,
12 k naphtionsaurem Natron und 12,7 k α -naphtolmonosulfosaurem	Natron blauroth,
8,8 k salzsaaurem α -Naphtylamin und 12,7 k Bayer'schem β -naphtolmonosulfos.	Natron blauroth,
12,7 k α -naphtolmonosulfosaurem	Natron und 8,8 k salzsaaurem β -Naphtylamin blauroth,
12,7 k α -naphtolmonosulfosaurem	Natron und 8,8 k salzsaaurem α -Naphtylamin blauroth.

Patent-Ansprüche: 1. Herstellung von Azofarbstoffen durch Combination der aus Diamidotolan entstehenden Tetrazoverbindung mit Naphtionsäure, β -Naphtylamin- β -Sulfosäure, β -Naphtylamin- δ -Sulfosäure, β -Naphtylamin- γ -Sulfosäure, β -Naphtylamin- α -Sulfosäure, Naphtalidinsulfosäure, α -Naphtolmonosulfosäure aus Naphtionsäure, Bayer'scher β -Naphtolmonosulfosäure, β -Naphtoldisulfosäure (R-Salz), Salicylsäure.

2. Herstellung von gemischten Azofarbstoffen durch Combination der aus 1 Mol. Diamidotolan entstehenden Tetrazoverbindung mit je:

- 1 Mol. Naphtionsäure und 1 Mol. Salicylsäure,
- 1 Mol. Naphtionsäure und 1 Mol. α -Naphtol,
- 1 Mol. Naphtionsäure und 1 Mol. β -Naphtol,
- 1 Mol. Naphtionsäure und 1 Mol. Bayer'scher β -Naphtolmonosulfosäure,
- 1 Mol. Naphtionsäure und 1 Mol. α -Naphtolmonosulfosäure,
- 1 Mol. α -Naphtylamin und 1 Mol. Bayer'scher β -Naphtolmonosulfosäure,
- 1 Mol. α -Naphtolmonosulfosäure und 1 Mol. α -Naphtylamin,
- 1 Mol. α -Naphtolmonosulfosäure und 1 Mol. β -Naphtylamin.

Das Verfahren der Badischen Anilin- und Sodafabrik zur Darstellung eines rothen basischen Naphtalinfarbstoff-

es und dessen Sulfosäuren beruht auf der Beobachtung, dass durch Verschmelzen des Anilidonaphtochinonanils (Naphtochinon-

dianilid, Beilstein, Aufl. I, Bd. 2 S. 1724) mit salzsaurem Anilin und Anilin ein rother basischer Farbstoff entsteht, der sich in Sulfosäuren von werthvollen Färbeeigenschaften überführen lässt.

Bekanntlich bildet sich das Anilidonaphtochinonanil bei der Einwirkung von Anilin auf Abkömmlinge des α - und β -Naphtochinons, auf Nitroso- und Azoverbindungen der Naphtalinreihe u. s. w. Erhitzt man daher diese Verbindungen mit salzsaurem Anilin und Anilin, so lässt sich die Bildung des Anilidonaphtochinonanils mit seiner Um-

wandlung in den rothen Farbstoff zu einer Operation vereinigen. Derartige bekannte Generatoren des Anilidonaphtochinonanils sind:

Amidonaphtochinonimid (Bericht 13 S. 123; 15 S. 480);

β -Naphtochinon (Ber. 14 S. 1493);

β -Naphtochinonanilid (Ber. 14 S. 1493);

Benzol-azo- α -naphtylamin (Ber. 21 S. 679);

Benzol-azo-äthyl- α -naphtylamin (Bericht 21 S. 679);

Benzol-azo-phenyl- α -naphtylamin (Bericht 21 S. 679);

Benzol-azo- α -naphtol (Ber. 21 S. 679);

Nitrosophenyl- α -naphtylamin (Ber. 21 S. 679);

Nitroso- α -naphtol (Bericht 8 S. 1023; 21 S. 391);

Nitroso- β -naphtol (Ber. 21 S. 391);

Dibrom- α -naphtol (Chem. N. 49 S. 146).

Nach den Beobachtungen der Erfinder lassen sich auch nachstehende Verbindungen, deren Umsetzung zu Anilidonaphtochinonanil bisher noch nicht nachgewiesen ist, durch Erhitzen mit salzsaurem Anilin und Anilin in einen rothen Farbstoff überführen: α -Naphtochinon, Monochlor- α -naphtochinon, Schmelzpunkt 109 bis 111°, Oxy- α -naphtochinon,

Anilido- α -naphthochinon, Benzol-azo-dimethyl- α -naphtylamin.

Zur Darstellung des basischen Farbstoffes werden z. B. 10 k Anilidonaphthochinonanil mit 10 k salzsaurem Anilin und 35 k Anilin im Ölbad auf 130 bis 160° während ungefähr 6 Stunden bez. so lange erhitzt, bis eine Probe sich in Äther mit rother und nicht mehr braungelber Farbe zu lösen beginnt und eine weitere Probe beim Auflösen in concentrirter Schwefelsäure an Stelle der anfänglich violetten und dann schwarzen Färbung die grüne, für den neuen Farbstoff charakteristische Farbe seiner schwefelsauren Lösung hervortreten lässt.

Die erkaltete Schmelze wird dann mit verdünnter Salzsäure aufgeköcht. Nach dem Erkalten wird filtrirt und der Filtrerrückstand bis zur Entfernung der Anilinsalze u. s. w. mit Wasser gewaschen und getrocknet. Eine weitere Reinigung des so erhaltenen Farbstoffes lässt sich durch Anwendung geeigneter Lösungsmittel und am vollständigsten durch Darstellung seiner schön krystallisirenden Base ausführen.

Zweckmässig behandelt man zunächst 10 k des rohen Farbstoffes wiederholt mit je 30 k Toluol bei 100° bis zur Entfernung der darin mit brauner Farbe löslichen Verunreinigungen. Der ungelöste Rückstand wird darauf vom Toluol befreit und in ungefähr 20 k Alkohol heiss gelöst. Wird dann die rothviolette alkoholische Lösung mit Natronlauge bis zur alkalischen Reaction versetzt, so scheidet sich die Farbstoffbase ab und kann nach dem Filtriren, Waschen und Trocknen durch Behandeln mit geeigneten Lösungsmitteln, z. B. durch Umlösen in der fünffachen Menge heissen Toluols in glänzenden dunkelrothbraunen Krystallen vom Schmelzpunkt 233 bis 234° erhalten werden.

In concentrirter Schwefelsäure löst sich die reine Farbstoffbase mit rein grüner Farbe. Auf Wasserzusatz scheidet sich aus dieser Lösung das Sulfat des Farbstoffes als rother Niederschlag ab, welcher sich in reinem Wasser reichlich mit rother Farbe löst. Eine ähnliche Löslichkeit zeigt das durch Behandeln der Farbstoffbase mit Salzsäure erhaltliche Chlorhydrat. Weder die wässerigen, noch die alkoholischen Lösungen des Farbstoffes weisen irgend eine Fluorescenzerscheinung auf, und unterscheiden sich bereits hierdurch wesentlich von den Lösungen der früher dargestellten Naphtalinfarbstoffe, insbesondere von denen des Magdalaroths (Ber. 2 S. 414; 7 S. 1291). Die bisherigen Analysen der Farbstoffbase entsprechen der empirischen Formel:

$C_{28}H_{21}N_3$, und durch sein Gesamtverhalten schliesst sich dieser Farbstoff den Farbstoffen der Indulinreihe an.

Beispiel 2: 10 k gelbes Nitroso- α -naphthol werden mit 10 k salzsaurem Anilin und 35 k Anilin im Ölbad auf 130 bis 140° erhitzt. Nachdem die zuerst eintretende und durch Vermischen einer Probe mit Äther leicht zu erkennende Bildung des Anilidonaphthochinonanils sich vollzogen hat, wird die Temperatur auf 150 bis 160° gesteigert und auf dieser Höhe erhalten, bis die im ersten Beispiel beschriebenen Äther- und Schwefelsäureproben die Beendigung der Farbstoffbildung anzeigen. Die weitere Aufarbeitung der Schmelze geschieht dann in der oben angegebenen Weise.

Beispiel 3: 10 k salzsaures Benzol-azo- α -naphtylamin, 10 k salzsaures Anilin und 35 k Anilin werden im Ölbad innerhalb einer Stunde bei allmählich steigender Temperatur auf 100 bis 130° erhitzt. Die Farbstoffbildung tritt in diesem Falle schneller als in den vorangegangenen Beispielen ein und lässt sich durch weiteres Erhitzen auf 130° zu Ende führen. Die Schmelze wird zweckmässig in der beschriebenen Weise aufgearbeitet.

Beispiel 4: 10 k Monochlor- α -naphthochinon (Ber. 15 S. 485), 10 k salzsaures Anilin und 35 k Anilin werden im Ölbad von 150 bis 160° während ungefähr 8 Stunden bez. bis zum Eintritt der im ersten Beispiel beschriebenen Endreaction erhitzt und in der angegebenen Weise weiter behandelt.

Die in den vorstehenden Beispielen angewendeten Mengenverhältnisse haben die besten Resultate geliefert, lassen sich aber innerhalb weiter Grenzen abändern. Eine Erhöhung oder Verringerung der Menge freien Anilins bewirkt im Wesentlichen nur eine entsprechende Verlangsamung oder Beschleunigung des Reactionsverlaufes.

Darstellung der Sulfosäuren. Durch directe Sulfonirung des rothen basischen Farbstoffes lassen sich drei durch ihre Löslichkeit unterschiedene Sulfosäuren erhalten.

Concentrirte Schwefelsäure erzeugt selbst bei energischer Einwirkung fast ausschliesslich eine in Wasser nahezu unlösliche Monosulfosäure. Bei Anwendung der rauchenden Schwefelsäure, des Schwefelsäuremonochlorhydrins oder ähnlicher durch ihren Anhydridgehalt wirkender Stoffe entsteht sowohl aus dieser Monosulfosäure, wie auch direct aus dem nicht sulfonirten Farbstoff zunächst eine in heissem Wasser lösliche und durch ihre Krystallisationsfähigkeit ausgezeichnete Disulfosäure, die bei gesteigerter Einwirkung

des Mittels in eine im kalten Wasser leicht lösliche, aber nicht mehr in krystallinischer Form abzuschheidende, voraussichtlich höher sulfonirte Säure übergeht.

Zur Darstellung der Monosulfosäure werden 10 k Farbstoff (Base, Hydrochlorat oder Sulfat) mit 50 k Schwefelsäure von 66° B. auf 95 bis 100° unter beständigem Rühren so lange erhitzt, bis eine mit Wasser gefällte und gewaschene Probe sich vollständig in kalter und verdünnter Natronlaug löst. Man trägt hierauf das Säuregemisch in die zehnfache Menge Wasser ein, filtrirt, wäscht und presst. Zur Überführung der so erhaltenen Monosulfosäure in ein zu ihrer vollständigen Reinigung besonders geeignetes, schwer lösliches und krystallisirbares Natronsalz wird dieselbe in etwa 800 l kaltem Wasser vertheilt und durch allmählichen Zusatz von Natronlauge in Lösung gebracht. Wird dann diese Lösung zum Kochen erhitzt und gleichzeitig durch Zusatz von fernerem 20 k Natronlauge 40° B. stark alkalisch gemacht, so tritt vollständige Abscheidung des Natronsalzes ein. Man lässt erkalten, filtrirt, wäscht und zerlegt das krystallinische Natronsalz durch verdünnte Schwefelsäure.

Durch dieses bequeme und sichere Verfahren zur Reindarstellung der Monosulfosäure wird man auch in den Stand gesetzt, einen nicht völlig gereinigten Farbstoff, insbesondere die von Anilinsalzen befreite Rohschmelze für die Sulfonirung zu verwenden.

Zur Darstellung der Disulfosäure werden 10 k basischer Farbstoff bez. Monosulfosäure mit 40 k rauchender Schwefelsäure von 23 Proc. Anhydridgehalt unter beständigem Rühren auf 90 bis 95° erhitzt, bis eine Probe, mit der zehnfachen Menge Wasser gefällt, einen rothen Niederschlag abscheidet, welcher sich in reinem Wasser beim Aufkochen vollständig löst. Man trägt sodann das Säuregemisch in 200 l Eiswasser ein, filtrirt, presst die auf dem Filter gesammelte Sulfosäure, vertheilt sie in 400 l Wasser und setzt Ammoniak bis zum Eintritt völliger Lösung zu. Die so entstandene Lösung wird hierauf so lange gekocht, bis aus einer Probe derselben sich nach dem Abkühlen das Ammoniaksalz der Disulfosäure nahezu vollständig in krystallisirter Form abscheidet. Man lässt sodann die Gesamtmenge der Lösung erkalten und filtrirt, presst und trocknet den sulfonirten Farbstoff.

In entsprechender Weise lassen sich die Kali- und Natronsalze der Disulfosäure darstellen. Diese Alkalisalze scheiden sich ebenfalls, wie das vorerwähnte Ammoniaksalz, beim Erkalten der genügend concentrirten Lösungen in rothen, lebhaft bronzeglänzen-

den Kryställchen ab, welche beim Trocknen matt werden. Auch die freie Salzsäure lässt sich aus siedendem Wasser krystallisirt erhalten. Die Disulfosäure färbt thierische Fasern im sauren Bade lebhaft bläulichroth.

Zur Darstellung der in kaltem Wasser leicht löslichen Sulfosäure werden 10 k basischer Farbstoff bez. eine entsprechende Menge seiner Mono- oder Disulfosäure in 60 k rauchender Schwefelsäure von 23 Proc. freiem Anhydrid unter Umrühren eingetragen. Man erhitzt dann im Wasserbade, bis eine Probe sich in der 20fachen Menge kalten Wassers leicht und vollständig löst. Das Säuregemisch wird hierauf mit 1000 l Wasser verdünnt, mit Kalkmilch neutralisirt und in bekannter Weise durch Umsetzen des so entstandenen löslichen Kalksalzes mit Natriumcarbonat, Filtriren und Abdampfen auf das Natronsalz der Sulfosäure verarbeitet.

Wegen der Leichtlöslichkeit der Sulfosäure und ihrer Salze, wodurch eine schliessliche Reinigung des Farbstoffes erschwert wird, muss man in diesem Falle möglichst reine Ausgangsmaterialien für die Sulfonirung verwenden. Die Sulfosäure färbt thierische Fasern im sauren Bade lebhaft bläulichroth.

Patent-Ansprüche: 1. Verfahren zur Darstellung eines rothen basischen Naphtalinfarbstoffes durch Erhitzen von Anilidonaphtochinonanil, α -Naphtochinon, Monochlor- α -naphtochinon, Oxy- α -naphtochinon, Anilido- α -naphtochinon, Amidonaphtochinonimid, β -Naphtochinon, β -Naphtochinonanilid, gelbes Nitroso- α -naphtol, Nitroso- β -naphtol, Dibrom- α -naphtol, Benzol-azo- α -naphtol, Benzol-azo- α -naphtylamin, Benzol-azo-dimethyl- α -naphtylamin, Benzol-azo-äthyl- α -naphtylamin, Benzol-azo-phenyl- α -naphtylamin mit salzsaurem Anilin und Anilin.

2. Überführung des in Patent-Anspruch 1 genannten rothen basischen Farbstoffes in eine in Wasser nahezu unlösliche Monosulfosäure durch Erhitzen desselben mit concentrirter Schwefelsäure bis zum Löslichwerden in kalten und verdünnten alkalischen Laugen.

3. Darstellung einer in kaltem Wasser schwer, in heissem Wasser leicht löslichen krystallisirbaren Disulfosäure des rothen basischen Farbstoffes (Patent-Anspruch 1) durch Digeriren desselben oder seiner Monosulfosäure (Patent-Anspruch 2) mit rauchender Schwefelsäure, Schwefelsäuremonochlorhydrin oder ähnlichen durch ihren Anhydridgehalt wirkenden Sulfonierungsmitteln bis zum Eintritt der genannten Löslichkeitsgrade.

4. Verfahren zur Darstellung einer in kaltem Wasser leicht löslichen Sulfosäure des rothen basischen Farbstoffes (Patent-Anspruch 1), darin bestehend, dass man denselben bez. seine Monosulfosäure (Patent-Anspruch 2) oder seine Disulfosäure (Patent-Anspruch 3) mit rauchender Schwefelsäure, Schwefelsäuremonochlorhydrin oder ähnlichen durch ihren Anhydridgehalt wirkenden Sulfonierungsmitteln bis zum Eintritt des genannten Löslichkeitsgrades erhitzt.