

Zeitschrift für angewandte Chemie.

1898. Heft 31.

Mittheilungen aus dem Vereine deutscher Chemiker.

9. Bericht über die Neuerungen auf dem Gebiete der Theerfarbenchemie.

I. Quartal 1898.

Von

Dr. A. Buntrock.

In dem nachfolgenden Berichte sind die Neuerungen auf dem Gebiete der Theerfarbenchemie an der Hand der deutschen und ausländischen Patentliteratur während des ersten Viertels des Jahres 1898 zusammengefasst.

Selbstverständlich werden hier nur die wichtigeren neuen Verfahren, soweit sie durch Patente bekannt geworden sind, aufgeführt werden können, andere nur dann, wenn sie zur Ergänzung nötig sind, oder aber eine Kritik herausfordern.

An diese Berichte werden sich weitere anschliessen über die Neuerungen auf dem Gebiete der Färberei und des Zeugdrucks, sowie auf dem Gesamtgebiete der Veredelung der Gespinnstfasern auf chemischem Wege. In diesen werden auch die neu im Handel erscheinenden Farbstoffe besprochen werden.

Eine Theilung schien hier geboten, da das wissenschaftliche Interesse des Farbstoffchemikers im Allgemeinen wohl nicht mit dem des Färbereichemikers zusammenfällt, und umgekehrt auch das, was den Färbereichemiker interessirt, von dem Farbenchemiker weniger genau verfolgt wird.

Von einer Veröffentlichung der Constitution der etwa nach den nachfolgenden Patenten hergestellten und im Handel befindlichen Farbstoffe ist durchgehends Abstand genommen worden, da eine solche Bekanntgabe nicht im Interesse der einzelnen Farbenfabriken liegen würde.

Azofarbstoffe.

Entsprechend ihrer technischen Anwendbarkeit theilen wir die Azofarbstoffe ein in Wollfarbstoffe und Baumwollfarbstoffe.

a) Azofarbstoffe für Wolle.

Monoazofarbstoffe. Die Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. (franz. Pat. 265 446) erhalten aus der diazotirten 1.8-Amidonaphtol-3.6-disulfosäure und Phenyl- oder Tolyl-, Xylyl-, Methyl-, Äthyl-1-Naphtylamin-8-sulfosäure in essigsaurer Lösung blaue säre-, alkali- und ganz besonders lichtechte Farbstoffe. Auch die 1.8-Amidonaphtol-4-sulfosäure, welche ja auch verhältnissmässig leicht zugänglich ist, wird für den gleichen Zweck empfohlen.

Nach L. Cassella & Co. (D.R.P. 94 288) werden aus diazotirten Periamidonaphtolsulfosäuren und secundären α -Naphtylaminen brauchbare alkali-, säre- und lichtechte violette Farbstoffe gewonnen. Leicht lösliche Combinationen erhält man, wenn man von den diazotirten Periamidonaphtolsulfosäuren, beispielsweise der eben genannten 1.8-Amidonaphtol-3.6-disulfosäure, ausgeht; bei Anwendung von Monosulfosäuren werden besonders waschechte Combinationen erzeugt.

Ein rein blauer Farbstoff von gleichen Echtheitseigenschaften wird ferner von L. Cassella & Co. (D.R.P. 95 190 und 97 284) durch Einwirkung von diazotirter 1.8-Amidonaphtol-3.6-disulfosäure auf 1.5-Amidonaphtol in schwach essigsaurer Lösung erhalten.

Primäre Disazofarbstoffe. Durch Einwirkung von 2 Mol. derselben oder verschiedener Diazoverbindungen auf 1.8-Amidonaphtol-4.6-disulfosäure, am besten in essigsaurer Lösung, erhalten Kalle & Co. (franz. Pat. 271 070) neue Farbstoffe, welche Wolle grünlich schwarz bis blaustichig schwarz färben.

Auch die 1.8-Amidonaphtol-4-sulfosäure kann mit 2 Mol. Diazoverbindungen verbunden werden. Durch Einwirkung von diazotirtem α -Naphtylamin einerseits und diazotirten Nitro- oder Chlor-o-amidophenolen andererseits auf 1.8-Amidonaphtol-4-sulfosäure werden von der Actiengesellschaft für Anilinfabrikation (franz. Pat. 272 199) neue Farbstoffe erhalten, welche bei der Be-

handlung mit Chromsalzen walkechte, säure- und alkaliechte schwarze Färbungen liefern.

b) **Azofarbstoffe für Baumwolle.**

Monoazofarbstoffe. Bei den aus diazotirtem Dehydrothiotolidin bez. Dehydrothiotolidinsulfosäure und 1-Naphtol-3-sulfosäure resultirenden Farbstoffen ist, wie die Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. gefunden haben, die Alkaliechtheit, die Säure- und Lichtechntheit und die Klarheit der mit diesen Producten erzielten blaurothen Färbungen in der Metstellung der Hydroxylgruppe zur Sulfogruppe begründet. Diese Gesetzmässigkeit erstreckt sich auch auf die aus Dehydrothiotolidin- und Chlornaphtolsulfosäuren (6-Chlor-1-naphtol-3-sulfosäure, 7-Chlor-1-naphtol-3-sulfosäure, 6-Chlor-1-naphtol-3,5-disulfosäure, 8-Chlor-1-naphtol-3,6-disulfosäure) erhaltenen rothen bis blaurothen Farbstoffe der Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. (D.R.P. 96768).

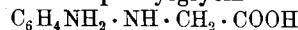
Secundäre Disazofarbstoffe. Die 2,5-Äthylamidonaphthol-7-sulfosäure als Endkomponente in Disazofarbstoffen, welche α -Naphtylamin in Mittelstellung enthalten, verwenden A. Leonhardt & Co. (D.R.P. 95624). Die auf diese Weise erhaltenen violetten Farbstoffe zeigen eine gewisse Affinität zur Baumwollfaser. Die Äthylamidonaphtholsulfosäure wird entweder direct aus Äthyl- β -naphtylamin oder besser aus dessen 5 oder 7-Monosulfosäure erhalten.

Orangefärbende, licht-, säure- und alkaliechte Farbstoffe erhalten die Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. (franz. Pat. 268465 und Zusatz vom 6. Aug. 1897) durch Einwirkung von diazotirter Amidoazobenzolsulfosäure auf Nitro-m-phenylen-diamin und Nitro-m-toluylen-diamin.

Tetrazofarbstoffe. Lässt man nach dem Verfahren des englischen Pat. 5143; 1894 oder des D.R.P. 66737 Tolidin und Formaldehyd auf einander einwirken, so erhält man basische, nicht krystallisirende Reactionsproducte, die schwer zu charakterisiren sind. Wird jedoch nach Kinzberger & Co. (D.R.P. 96104) die Quantität des Formaldehyds vergrössert, d. h. mehr als 1 Mol. Formaldehyd auf 1 Mol. o-Tolidin angewandt, so entsteht eine neue gut krystallisirende Base vom Schmelzpunkt 216°. Ihre Salze lassen sich tetrazotiren und zur Darstellung von Baumwollfarbstoffen verwenden.

Die aus dieser neuen Base gewonnenen Farbstoffe ziehen jedoch schlecht.

Das m-Amidophenylglycin



verwenden die Farbwerke vorm. Meister

Lucius & Brüning (D.R.P. 96857) als Componente in einfachen Tetrazofarbstoffen; diese färben roth (Benzidin) bis violett (Dianisidin) und sind leichter löslich in Wasser als die entsprechenden Farbstoffe aus Amidophenylloxaminsäure.

Mit Hülfe von Di-o-chlorbenzidin stellt K. Oehler (Amer. Pat. 594123) Farbstoffe dar. Nach Angabe dieser Firma kuppelt diazotirtes Benzidin oder Tolidin nicht mit 2 Mol. β -Naphtylamindisulfosäure R, weder in saurer noch in alkalischer Lösung; dagegen lässt sich diazotirtes Dichlorbenzidin leicht mit 2 Mol. dieser Naphtylamindisulfosäure in essigsaurer Lösung zu einem Farbstoffe verbinden, der Baumwolle in leuchtend blaurothen, sehr säureechten Tönen färbt.

Der Farbstoff zeichnet sich durch klare Nuance und grosse Chlorechtheit aus. Die blaurothe Nuance und die Säureechtheit dieses Farbstoffes lassen ihn als Concurrenzproduct gewisser Geranin- und Erika-Marken erscheinen; er ist jedoch weniger lichtechn.

Übrigens bietet die Kuppelung von unsubstituirtem Benzidin (und Tolidin) mit 2 Mol. β -Naphtylamindisulfosäure R keine erheblichen Schwierigkeiten.

Fast zu gleicher Zeit wie K. Oehler in Deutschland meldete Levinstein (engl. Pat. 25725; 1896) in England die Verwendung von Dichlorbenzidin zur Darstellung substantiver Farbstoffe zum Patent an. Letzterer beschreibt jedoch nur die Farbstoffe aus dieser Base und 2 Mol. α -Naphtionsäure und 2 Mol. β -Naphtylaminsulfosäure Brönnner. Diese Farbstoffe sind säureechter als die entsprechenden aus unsubstituirtem Benzidin.

Schon früher (D.R.P. 79583) haben Dahl & Co. darauf hingewiesen, dass die Natriumbisulfitverbindung des Nitroso- β -naphtols im Gegensatz zum freien Nitroso- β -naphtol sich mit Diazoverbindungen in alkalischer Lösung zu Monoazofarbstoffen vereinigen lässt.

In ähnlicher Weise lässt sich nach der genannten Firma (D.R.P. 95758) auch diazotirtes Benzidin, Tolidin u. s. w. in essigsaurer Lösung mit der Bisulfitverbindung des Nitroso- β -naphtols zu einem noch eine freie Diazogruppe enthaltenden Zwischenproduct combiniren, das sich mit den gebräuchlichen Componenten weiter kuppeln lässt und so braune Farbstoffe liefert, die durch Nachbehandlung mit Metallsalzen auf der Faser in echte Färbungen übergeführt werden können.

Die Kuppelung mit Nitroso- β -naphtol-bisulfit verläuft jedoch keineswegs glatt und die erhaltenen Farbstoffe zeichnen sich nicht durch klare Nuancen aus.

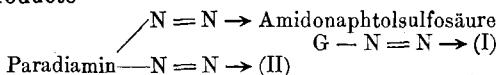
Die Farbstoffe aus diazotirtem Benzidin und 2 Mol. 1-Naphthol-3-6-8-trisulfosäure (D.R.P. 56058 und 58076) zeigen infolge der Anhäufung von Sulfogruppen im Molekül bekanntlich nur eine sehr geringe Affinität zur Baumwolle. Sandoz & Co. (engl. Pat. 4703; 1897) machen daher die selbstverständliche Variation, dass sie das 2. Molekül 1-Naphthol-3-6-8-trisulfosäure durch β -Naphthol ersetzen. Sie kommen auf diesem Wege zu leichter ziehenden, jedoch noch genügend löslichen violetten bis blauen Farbstoffen.

Grünstichig blaue Farbstoffe erhält die Actiengesellschaft für Anilinfabrikation (D.R.P. 95341) mit Hülfe der 1-8-Amidonaphthol-4-sulfosäure: β -Oxynaphthoësäure (Schmelzpunkt 216°) (oder Dioxy-naphtalinsulfosäure S) $\leftarrow N=N$ — Dianisidin — $N=N$ \rightarrow 1-8-Amidonaphthol-4-sulfosäure.

Primäre Tetrazoazofarbstoffe: Kalle & Co. (D.R.P. 96669) benutzen die Eigenschaft der 1.3-Naphtylendiamin-6-sulfosäure des Pat. 89061, sich mit 2 Mol. Diazoverbindungen zu vereinigen, zur Darstellung brauner Farbstoffe:

Oxycarbonäsäure $\leftarrow N=N$ — Paradiamin $N=N$
 \downarrow
 Amin — $N=N$ \rightarrow 1.3-Naphtylendiamin-6-sulfosäure, welche sich auf der Faser mit Metallsalzen in Farblacke überführen lassen.

Secundäre Tetrazoazofarbstoffe: Nach den Angaben von L. Cassella & Co. ist die in dem weiter diazotirten Zwischenproducte



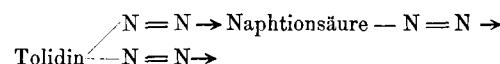
mit (I) bezeichnete Diazogruppe reaktionsfähiger als die Diazogruppe (II). Bei der Vereinigung dieses Zwischenproductes mit einem weiteren Molekül Amidonaphtholsulfosäure G tritt daher diese Componente an die Amidonaphtholsulfosäure G-Seite des Zwischenproductes, derart dass 2 Mol. Amidonaphtholsulfosäure G hinter einander mit dem gleichen „Ast“ des p-Tetrazokörpers verbunden sind. Die noch freie Diazogruppe des p-Diamins kann mit einem m-Phenyldiamin verbunden werden.

J. R. Geigy & Co. (amerik. Pat. 599552) erhalten mit diesen Farbstoffen strukturisomere, jedoch blauere Farbstoffe, wenn sie das oben formulirte Zwischenproduct zuerst, also an der mit (I) bezeichneten Diazogruppe, mit m-Phenyldiamin und dann, also am zweiter Stelle, mit Amidonaphtholsulfosäure G kuppln.

An Stelle des α -Naphtylamins, der 1.6 oder 1.7-Naphtylaminsulfosäure, der

Amidonaphtholsulfosäuren u. s. w. in Mittelstellung bei der Darstellung von directfärbenden Tetrazoazofarbstoffen verwendet A. Gerber & Co. (franz. Pat. 270663) das o-Toluidin.

Zu dieser Klasse von Azofarbstoffen würde auch ein Product, wenn es wirklich entstünde, zählen, das die Niederländische Farben- und Chemikalienfabrik zu Delft, Kullmann & Rapp (franz. Pat. 267030 und deutsche Anmeldung K. 15016) durch Einwirkung von 1 Mol. diazotirtem Tolidin auf 1 Mol. diazotirte α -Naphtionsäure und Kuppelung des sich hierbei angeblich bildenden Zwischenproductes



mit 2 Mol. α -Naphtionsäure erhalten will.

Allein eine Kuppelung von Diazoverbindung mit Diazoverbindung tritt bekanntlich nicht ein, und das Verfahren zeugt für einen recht bedenklichen Mangel an Kenntnissen der Grundregeln der Farbstoffchemie auf Seiten der geistigen Urheber dieses eigenartigen Patentes.

Zwar behauptet die Niederländische Farben- und Chemikalienfabrik in einem Circular, sie sei in der Lage, durch eine Anzahl von „Gutachten deutscher Autoritäten“ nachzuweisen, dass ihr Verfahren durchführbar sei.

Gewiss, Gutachten!

Aber von deutschen Chemikern oder gar von deutschen Autoritäten, nimmermehr!

Einstweilen sind jedenfalls derartige Gutachten noch nicht bekannt geworden.

Häufig wird allerdings gerade auf dem Gebiete der „Gutachten“ Merkwürdiges geleistet, und wir werden es als eine unserer nicht unwichtigsten Aufgaben betrachten, diese Gutachten, sofern sie besonderes Interesse bieten und soweit es angängig ist, einem grösseren Leserkreise zugänglich zu machen.

Die Niederländische Chemikalien- u.s.w. Fabrik bringt das nach „ihrem Verfahren“ hergestellte Farbstoffproduct, welches im besten Falle ein Benzopurpurin 4 B enthaltendes Farbstoffgemisch, wenn nicht überhaupt einfach deutschen Firmen geschütztes Benzopurpurin 4 B ohne jede weitere Beimengung darstellt, unter dem Namen „Diazaminroth 4 B“

in den Handel.

Auf Grund eines Gutachtens von Prof. O. N. Witt, von Prof. Thiele und von zwei hervorragenden Vertretern der technischen Farbenchemie, Dr. M. Ulrich und Dr. Diehl, wurde durch Beschluss des Kgl. Kammer-

gerichts zu Berlin der Vertrieb von Diazaminroth 4 B in Deutschland sehr bald untersagt.

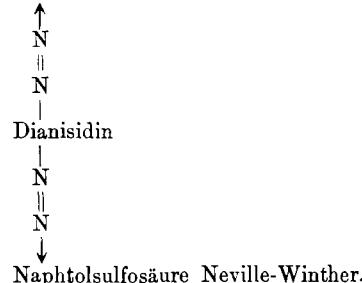
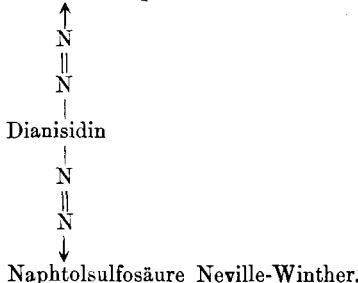
Polyazofarbstoffe. Der alkylirten Amidonaphtolsulfosäure G als Componente in schwarzen Farbstoffen bedienen sich J. R. Geigy & Co. (franz. Zusatz-Pat. vom 5. Aug. 1897 zum Pat. 250697): Amidosalicylsäure — N = N → m-Phenylendiamin ← N = N — Paraphenylendiamin — N = N → Amidonaphtolsulfosäure G — N = N → Dimethylamidonaphtolsulfosäure G; oder einfache: m-Phenylendiamin ← N = N — Paraphenylendiamin — N = N → Dimethylamidonaphtolsulfosäure G.

Als neues Ausgangsmaterial zur Darstellung von Polyazofarbstoffen benutzt H. Schneider (franz. Pat. 269940) die durch Reduction des Dinitrodiphenyldisazoresorcins (2 Mol. diazotirtes p-Nitranilin auf 1 Mol. Resorcin) mittels Schwefelnatrium gewonnene Diamidodisazoverbindung.

Auf dem Gebiete der complicirt zusammengesetzten Azofarbstoffe mit 5 und mehr Azogruppen sind wichtige Neuerungen, die überhaupt wohl kaum hier zu erwarten sein werden, nicht zu verzeichnen.

L. Durand, Huguenin & Co. (franz. Pat. 268561) stellen einen Pentakisazofarbstoff von folgender Formel her:

1.8-Amidonaphtol-3.6-disulfosäure — N = N → Resorcin



Die Farbstoffe dieses Patentes sind im Verhältniss zu den in ihnen enthaltenen Componenten zu farbschwach, sie ziehen schlecht. Man kann derartige Producte mit einfacheren Mitteln erhalten und sie werden sicherlich sehr bald nach dem normalen Erlöschen derjenigen Patente, welchen einfache Farbstoffe zu Grunde liegen, wieder vom Markte verschwinden.

Safraninazofarbstoffe.

Die bei weitem wichtigsten Vertreter dieser Farbstoffgruppe sind die Kuppelungsproducte aus diazotirten Safraninen und β -Naphtol, welche sich im Handel unter den Bezeichnungen

Azindonblau (Kalle & Co.),

Janusblau R (Farbwerke von Meister Lucius & Brüning),

Indoinblau R } (Badische Anilin- und
- BB } Soda-fabrik),

Indolblau R (Actiengesellschaft für Anilinfabrikation),

Naphtindonblau BB (Cassella) finden.

Ausser den bekannten Verfahren zur Erzeugung von Safraninazofarbstoffen der deutschen Patente 38 310, 61 692, 78 875, 83 312, 85 690, 85 932, 91 721, 92 015 und der deutschen Patentanmeldung L. 3377 sind neuerdings folgende bekannt geworden:

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. (D.R.P. 95 483): Die Einwirkung des diazotirten Safranins auf β -Naphtol wird zur Darstellung eines direct wasserlöslichen Productes unter Zusatz von Ammoniak vorgenommen.

L. Cassella & Co. (D.R.P. 95 668): Zur Darstellung grüner bis grünblauer Farbstoffe wird die Kuppelung von diazotirtem Safranin mit alkylirten Anilinen unter Ausschluss von Säuren, die sich mit der basischen Gruppe der letzteren verbinden könnten, vorgenommen.

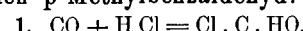
Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning (franz. Pat. 270 584): Zur Darstellung blauer bis grüner wasserlöslicher

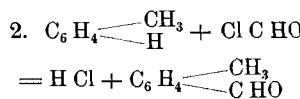
Farbstoffe lässt man diazotirte asymmetrische Dialkylphenosafranine auf β -Naphthylamin in saurer Lösung einwirken.

Triphenylmethanfarbstoffe.

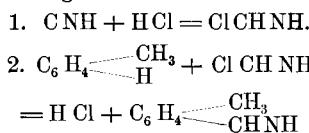
Zwei neue und interessante Verfahren zur Darstellung von Aldehyden, welche von Gattermann herrühren, gaben die Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. bekannt. (Franz. Pat. 268 168 und 270 334.)

Lässt man auf Kohlenwasserstoffe, wie Toluol, bei Gegenwart von Aluminiumchlorid und Kupferchlorid trockenes Salzsäure- und trockenes Kohlenoxydgas einwirken, so erhält man den entsprechenden, um ein Kohlenstoffatom reicheren Aldehyd, und zwar aus Toluol den p-Methylbenzaldehyd:

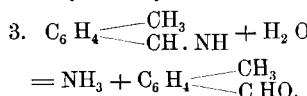




Der gleiche Aldehyd wird erhalten, wenn man auf Toluol bei Gegenwart von Aluminiumchlorid trockenes Salzsäure- und trockenes Blausäuregas einwirken lässt:



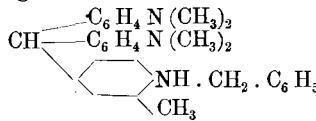
und das als Zwischenprodukt sich bildende Imid des Toluylaldehyds mit Säuren spaltet:



J. R. Geigy & Co. (franz. Pat. 269 911) führt eine Reihe von α - und β -Naphtholmono-, di- und trisulfosäuren, ferner Naphthoësäuren und Naphtoësulfosäuren durch Erhitzen mit Chloroform und Natronlauge in Oxynaphtaldehydsulfosäuren, Oxynaphtaldehydcarbonsäuren und Oxynaphtaldehydsulfo-carbonsäuren über. Diese Produkte lassen sich mit alkylirten aromatischen Aminen condensiren und aus den entstandenen Leukosulfosäuren werden durch Oxydation grüne und blaue Farbstoffe erhalten.

Während das Phenyl- β -naphthylamin bei der Condensation mit Tetramethyldiamidobenzophenon rothviolette Farbstoffe der Auramingruppe liefert, zeigen die Alkyl-derivate des Phenyl- β -naphthylamins bei der gleichen Condensation nach Angabe der Chemischen Fabrik vorm. Sandoz (D.R.P. 96 402) das normale Verhalten einer tertiären Base und liefern in guter Ausbeute blauviolette Farbstoffe, die durch Sulfirung mit Oleum in ziemlich alkaliechte, aber licht-unechte, ebenfalls blauviolette wasserlösliche Farbstoffsulfosäuren übergeführt werden können.

Durch Sulfirung der benzylirten Derivate des Triamidodiphenyl-o-tolylmethans, welche aus mineralsaurer Lösung durch Kochsalz nicht ausgesalzen werden, wie



und durch Oxydation der entstandenen Leukosulfosäuren oder durch Sulfirung der entsprechenden Farbstoffe erhalten die Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning (D.R.P. 96 230) neue Farbstoffe, welche Wolle in blauen Tönen mit grüner Übersicht färben.

Bekanntlich können zur Darstellung von Rhodaminen nur solche m-Amidophenole dienen, in welchen die Parastellung zur Amidogruppe unbesetzt ist, denn die Bindung des Methankohlenstoffes mit dem Phenolrest findet immer nur in dieser Parastellung statt. Die Baseler chemische Fabrik Bindschedler (D.R.P. 96 108) gibt an, dass die Dialkylamidoxybenzoylbenzoësäuren sich auch mit solchen m-Amidophenolen zu basischen Phtaleinfarbstoffen condensiren lassen, in welchen die Parastellung zur Amidogruppe besetzt ist, z. B. mit p-Amido-o-kresol. Wahrscheinlich entstehen hierbei Farbstoffe der Rhodolreihe; die Farbstoffe lassen sich esterificiren.

Die nach diesem Verfahren in genügender Ausbeute erhältlichen klaren Farbstoffe färben tannirte Baumwolle erheblich gelbstichiger als Rhodamin 6 G. Sie sind jedoch wenig waschecht.

Neue violettröthe bis gelbrothe unsymmetrische o-Tolylrhodamine und o-Tolylrhodole stellt die Badische Anilin- & Soda-fabrik (D.R.P. 96 668) in der Weise her, dass sie 1 Mol. Phtalsäureanhydrid statt mit 2 Mol. m-Oxyphenyl-o-tolylamin (nach dem Verfahren des Pat. 44 002 und der Zusätze) mit 1 Mol. dieses und 1 Mol. eines anderen m-Amidophenols oder auch mit Resorcin condensirt und die entstehenden spritlöslichen Farbstoffe durch Sulfirung, die sehr leicht eintritt, in wasserlösliche überführt.

Rhodaminähnliche Farbstoffe erbält die Badische Anilin- und Soda-fabrik (franz. Pat. 269 821) ferner durch Condensation von benzylirten Alkyl-m-amidophenolen mit Benzaldehyd, Sulfirung und Oxydation der entstehenden Leukofarbstoffe.

Thiazinfarbstoffe.

Beizenziehende Farbstoffe dieser Gruppe werden nach der Badischen Anilin- und Soda-fabrik (D.R.P. 96 690) aus Indophenolthiosulfosäuren gewonnen, indem die von p-Diaminthiosulfosäuren bez. den entsprechenden Sulfiten oder Mercaptanen einerseits und 1.2-Dioxynaphtalin, bez. 1.2-Amidonaphtol-6-sulfosäure sich ableitenden Oxy-naphtindophenolthiosulfosäuren oder Sulfite mit conc. Mineralsäuren unter Bildung des Thiazinringes behandelt werden.

Diese Produkte sind mit den seit Jahren von den Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. hergestellten, als sehr licht-echten Chromfarbstoffen bekannten Brillant-alizarinblaus identisch. Da das Verfahren dem der Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. nahesteht, so ist das obige Patent nur in Abhängigkeit von dem bezüg-

lichen Patente der Farbenfabriken ertheilt worden.

Nicht ohne Weiteres zu entscheiden ist, ob die von den Farbwerken vorm. Meister Lucius & Brüning (D.R.P. 95 738) aus p-Amidodimethylaminolinthiosulfosäure und Diimido- α -naphtholsulfosäure erhaltenen blauen Säurefarbstoffe als Thiazinfarbstoffe zu betrachten sind. Von den Brillant-alizarinblaus sind sie verschieden.

Azinfarbstoffe.

Von Azinfarbstoffpatenten liegen nur die folgenden vor:

Die Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning (engl. Pat. 8383 [1897]) stellen neue Farbstoffe der Safraninreihe her durch Condensation von Alkylsafraninen mit Formaldehyd in Gegenwart starker Mineralsäuren, wobei graue Farbstoffe entstehen, deren Ausfärbungen auf Seide gut wasserecht sind.

Die Actiengesellschaft für Anilinfabrikation (D.R.P. 95 189) gewinnt lösliche, bläulichrothe basische Baumwollfarbstoffe aus Benzolazo-1-naphthylamin-2-sulfosäure in der Anilinschmelze bei Gegenwart von α -Naphthylamin.

Bekanntlich entstehen schon in der einfachen Rosindulinschmelze geringe Mengen eines rothen basischen wasserlöslichen Farbstoffes. Der Zusatz von α -Naphthylamin führt nun bemerkenswerther Weise zur Bildung eines erheblich grösseren Antheils eines wasserlöslichen Productes, das indessen keine besonderen Vortheile gegenüber sonstigen violetten basischen Baumwollfarbstoffen zu besitzen scheint.

Alizarinfarbstoffe.

Auf dem schon seit Jahren so erfolgreich bearbeiteten Farbstoffgebiete der Anthracenreihe ist wiederum über einige werthvolle Glieder zu berichten, welche die durch eine Reihe praktisch erprobter Producte dieser Gruppe begründete allgemeine Anschauung von den vorzüglichen Echtheitseigenschaften noch weiter gefestigt haben, und welche als Derivate gewisser Oxyanthrachinone, speciell der Di- und Trioxyanthrachinone, charakterisiert sind.

Eine Anzahl von Patenten der Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., welche in allererster Linie auf diesem Gebiete fruchtbar gewesen sind (die nachfolgenden Patente sind, sofern nicht anderes bemerkt, im Besitze der Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co), beruht auf der schon vor Jahren gemachten Beobachtung, dass durch Condensation gewisser Oxyanthrachinone bez. deren Leukoverbindungen mit

primären Aminen, wie Anilin, o- und p-Toluidin, und bez. nachfolgende Oxydation neue Producte entstehen, deren Sulfosäuren gebeizte und ungebeizte Wolle im sauren Bade in sehr egalen blauen, blauschwarzen bis rein grünen Tönen anfärbten und sich durch lebhafte Nuance und hervorragende Lichtehtheit auszeichnen.

Die Oxydation derartiger Condensationsproducte aus Leukooxyanthrachinonen und aromatischen Aminen, wie sie z. B. im deutschen Patent 91 152 beschrieben sind, zu den entsprechenden Farbstoffen lässt sich in verschiedenster Weise (D.R.P. 95 547), z. B. in saurer Lösung durch Braunstein und Schwefelsäure oder auch in alkalischer Lösung durch Hindurchleiten von Luft bewerkstelligen.

Der mitunter gewählte Umweg, Oxyanthrachinone oder deren Sulfosäuren erst nach ihrer Reduction mit Aminen zu condensiren, und die so erhaltenen Leukoverbindungen der Oxydation zu unterwerfen, ist in gewissen Fällen geboten; so verläuft die Bildung des Condensationsproductes wesentlich glatter, wenn die Leukochinizarinsulfosäure mit p-Toluidin condensirt und oxydiert wird (D.R.P. 95 625).

Anschliessend hieran sei an die interessante Beobachtung des älteren Patentes 89 027 erinnert, nach welchem Purpurin bez. Polyoxyanthrachinone mit Purpurinstellung (1 : 2 : 4) bei der Reduction in neutraler, alkalischer oder saurer Lösung in Leukochinizarin bez. in Leukooxyanthrachinone mit Chinizarinstellung (1 : 4) übergeführt werden.

Diese leichte Elimination der in 2. Stellung befindlichen Gruppe im Purpurinmolekül findet eine gewisse Analogie in der That, dass die Producte, welche durch Zusammentreten von 1 Mol. Purpurin mit 1 Mol. einer aromatischen Base entstehen, bei der Behandlung mit Reduktionsmitteln gleichfalls in Leukochinizarin übergehen (D.R.P. 95 271).

Wie oben gezeigt, tritt Leukochinizarinsulfosäure mit Aminen zu Leukochinizarin-grünsulfosäure zusammen; analog entstehen aus Leukochinizarin selbst Leukofarbstoffe ohne Sulfogruppen.

Es ist indessen, mag nun für die Darstellung des Leukochinizarins Purpurin oder dessen mit Aminen hergestelltes Condensationsproduct Verwendung finden, nicht erforderlich, das Leukochinizarin zu isoliren, sondern es können die einzelnen Operationen, Reduction und Condensation in einem einzigen Processe vereinigt werden (D.R.P. 95 494).

Die Condensationsproducte des Purpurins mit Anilin u. s. w., welche das Ausgangs-

material zu Leukochinizarinfarbstoffen abgeben können, sind übrigens im sulfirten Zustande sehr werthvolle Farbstoffe, welche mit Chrom gebeizte Wolle in blaugrauen bis blauschwarzen, sehr licht- und waschechten Tönen anfärben (Amerik. Pat. 599 425).

In anderer als der bisher beschriebenen Weise können ferner Amine in gewisse Oxyanthrachinone, zumal in die Anthrachrysondisulfosäure nach den Farbwerken vorm. Meister Lucius und Brüning (franz. Pat. 270 387) eingeführt werden, indem Anthrachrysondisulfosäure in warmer wässriger Lösung mit Chlor in Dichloranthrachrysondisulfosäure übergeführt wird, welche ihrerseits befähigt ist, die Halogenatome gegen aromatische Amidoreste auszutauschen. Es werden so braune, blaue, grüne bis schwarze Farbstoffe erhalten.

Zum Schluss sind noch mehrere Farbstoffe hervorzuheben, welche sich vom Anthrurin (1. 5-Dioxyanthrachinon) und Chrysazin (1. 8-Dioxyanthrachinon) ableiten und in der Weise gewonnen werden, dass diese Oxyanthrachinone zunächst zu Disulfosäuren sulfirt und dann dinitriert und reducirt werden. Die Hydroxyl- und Amidogruppen stehen in diesen Farbstoffen stets in Parstellung zu einander. Die Farbstoffe zeigen in besonderem Maasse die Eigenschaft, Wolle ohne Beizen in blauen, klaren und sehr lichteften Tönen anzufärben (franz. Patent 266 999).

Schwefelfarbstoffe.

Auf dem Gebiete jener eigenartigen, Baumwolle direct in kaltem Bade färbenden Farbstoffe, die durch Einwirkung von Schwefel und Schwefelalkalien auf organische Verbindungen entstehen und deren Constitution immer noch nicht aufgeklärt ist, ist die Thätigkeit der Farbstoffchemiker, vor Allem jene des Herrn Vidal, immer noch eine sehr rege. Ausserordentliche Erfolge sind zwar hier nicht zu verzeichnen, allein es kann nicht in Abrede gestellt werden, dass die bereits im Handel befindlichen Farbstoffe dieser Gruppe, Vidalschwarz, Echtschwarz, Katigenschwarzbraun, Immediaskwarz u.s.w., sehr bemerkenswerthe Echtheitseigenschaften zeigen, und es ist nicht ausgeschlossen, dass ebenso wie auf anderen Farbstoffgebieten auch hier durch weiteres Ausarbeiten — von einem planmässigen Vorgehen kann in diesem Falle allerdings nur in sehr beschränktem Maasse die Rede sein — neue Farbstoffprodukte gewonnen werden, die eine ausgedehntere Anwendung in der Färberei finden können. Ein Nachtheil dieser ganzen Farbstoffgruppe ist die dem Consumenten meist sehr unangenehme Färbemethode in stark

alkalischen Bädern, die hier wohl als bekannt vorausgesetzt werden kann.

Von neueren Verfahren nenne ich jene von:

Vidal (franz. Zusätze vom 26. Mai 97 zum Pat. 264 900): Verschmelzen der Condensationsprodukte von p- oder m-Sulfanilsäure, Naphtionsäure, oder Cresylaminsulfosäure mit p-Amidophenol, o-Amidophenol, 1. 4-Amidonaphthol, p-Phenylendiamin oder 1. 4-Naphtylendiamin mit Schwefel und Schwefelalkalien. Schwarze Farbstoffe.

Badische Anilin- und Soda-fabrik (D.R.P. 95 484): Verschmelzen von Alizarin, Anthrapurpurin, Flavopurpurin, Hexaoxyanthrachinon, Anthrachinonmonosulfosäure, Anthrachinon- α - und β -disulfosäure, β -Nitroalizarin, β -Dibromanthrachinon u. s. w. mit Schwefel und Schwefelalkalien. Schwarze Farbstoffe.

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. (franz. Pat. 269 233): Verschmelzen von 1. 8-Amidonaphthol, 1. 8-Dioxynaphthalin, und den Sulfosäuren dieser Naphtalinderivate mit Schwefel und Schwefelalkalien und Trennung des erhaltenen Farbstoffgemisches durch Umlösen in blaue und braune bis schwarze Farbstoffe.

L. Cassella & Co. (englisches Patent 19831; 1897): Verschmelzen von m-Dinitrophenol (1 Thl.) mit Schwefel (2 Thl.) und Schwefelalkalien (5 Thl.). Schwarzer Farbstoff.

(Franz. Pat. 271 909): Verschmelzen von Oxydinitrodiphenylamin mit Schwefel und Schwefelalkalien. Blauschwarzer Farbstoff.

Im Anschluss daran sei hier noch ein Verfahren von L. Cassella & Co. (franz. Pat. 271 388) zur Darstellung blauschwarzer bis braunschwarzer Farbstoffe erwähnt. Es besteht darin, dass man auf Amidophenole Schwefelverbindungen des Chlors, wie Schwefelchlorür und Schwefelchlorid einwirken lässt. Die Farbstoffe lassen sich sulfiren; sie werden unter Zusatz von Kochsalz ebenfalls auf Baumwolle gefärbt.

Neuere Fachlitteratur.

Von grösseren, neueren Werken über das Gesamtgebiet der Farbstoffchemie sind 2 zu nennen: R. Meyer, Die neuere Entwicklung der Theerfarbenindustrie und Seyewetz und Sisley, Chimie des matières colorantes artificielles.

R. Meyer hat in Gemeinschaft mit R. Gnehm den Schluss seines umfangreichen Werkes: „Die organischen Farbstoffe“ beendet. Der letzte Band behandelt die Di- und Triphenylmethanfarbstoffe, Chinolin- und Acridinfarbstoffe, Chinonimidfarbstoffe, Thiazolfarbstoffe, Indigofarbstoffe und Anthracen-

farbstoffe. Die letzteren sind von R. Gnehm bearbeitet. In ausgezeichneter Weise ist in diesem Werke unter Benutzung der Patentliteratur der jetzige Stand der Theerfarbenchemie dargestellt. Gerade die häufige Wiedergabe von Formeln macht dieses Werk wertvoll; es wird in erster Linie auch für den Studirenden zu empfehlen sein.

Ausser dem älteren, 1896 erschienenen, ganz vorzüglichen und zur Zeit ausführlichsten Handbuche von Léon Lefèvre: „Traité des matières colorantes organiques artificielles“ zeichnet sich von neueren ausländischen Werken das oben genannte von A. Seyewetz und P. Sisley aus. Es dürfte ebenfalls mehr für Studirende bestimmt sein. Für die Darstellung einer Anzahl von Farbstoffen im Laboratorium werden genauere Vorschriften gegeben, ferner finden sich in dem Werke ausser dem beschreibenden Texte Tabellen, in welchen die Eigenschaften der Farbstoffe der einzelnen Gruppen, Reaktionen auf der Faser, Echtheit u. s. w. zusammengestellt sind.

Die bekannte tabellarische Übersicht der künstlichen organischen Farbstoffe von Schultz und Julius ist von Prof. Schultz in erheblich erweiterter Form neu herausgegeben worden. Es dürfte unnöthig sein, darauf hinzuweisen, wie werthvoll sich diese Zusammenstellung für den technisch und wissenschaftlich arbeitenden Chemiker erwiesen hat. Sie ist gradezu für alle, die auf dem Gebiete der Farbstoffchemie thätig sind, unentbehrlich.

Bezüglich der Unterscheidung der primären und der secundären Disazofarbstoffe ist dem Verfasser ein Versehen unterlaufen, das jedoch zumal an der Hand des Werkes von Schultz: die Chemie des Steinkohlentheers leicht wird corrigirt werden können.

Eine Monographie der Azofarbstoffe hat Bülow herausgegeben: Die chemische Technologie der Azofarbstoffe. Einstweilen ist nur der erste Theil des Werkes erschienen. Er handelt über eine neue Eintheilung der Azofarbstoffe. Wenn wir uns auch mit dieser Eintheilung und der Formulirung nicht ganz einverstanden erklären können, so müssen wir doch die umfassenden Kenntnisse des Verfassers, die nur in praktischer Thätigkeit auf diesem Gebiete erworben sein können, hervorheben. Das Studium dieses Werkes, dem bedauerlicher Weise ein Register (Patentregister) nicht beigegeben ist, kann nur empfohlen werden. Leider ist die Benennung der einzelnen Gruppen der Azofarbstoffe als Sippen, Familien u. s. w. derart unglücklich gewählt, dass ihre allgemeine Einführung ausgeschlossen ist.

10. Entscheidungen des amerikanischen Patentamtes, die sich auf den Nachweis der Priorität im „Interference“-Verfahren beziehen.

Von

Dr. H. Schweitzer, New-York.

Das amerikanische Patentgesetz zeichnet sich vor allen anderen dadurch aus, dass es in erster Linie die Rechte des Erfinders schützt und nicht ausschliesslich auf die Entwicklung der Industrie bedacht ist. Ein amerikanisches Patent ist ein Contract zwischen der Regierung und dem Erfinder, welcher die Thatsache zur Grundlage hat, dass der Erfinder durch sein Genie und seine Arbeit etwas geschaffen und dem Publikum gegeben hat, was vorher nicht existirte. Dieser Contract ist in der Verfassung der Vereinigten Staaten vorgesehen — nicht als ein Geschenk der Regierung an den Erfinder, nicht als ein Act der Wohlthätigkeit, sondern als eine Sicherstellung seiner Rechte dafür, dass er der Welt etwas Neues mitgetheilt hat, ohne irgend welche Verpflichtungen dazu gehabt zu haben, und das er, wenn er durch einen solchen Vertrag nicht belohnt werden würde, nicht mitgetheilt haben würde und vielleicht nie geschaffen hätte.

In diesem Bestreben, des Erfinders Rechte zu wahren, geht das amerikanische Gesetz etwas zu weit, und anstatt dem Erfinder unter allen Umständen Gerechtigkeit zu Theil werden zu lassen, öffnet es Thür und Thor für allerhand merkwürdige Praktiken. Dies zeigt sich hauptsächlich in den Bestimmungen über das sog. Interference-Verfahren.

Section 4904 sagt: „Whenever an application is made for a patent which in the opinion of the Commissioner would interfere with any pending application, or with any unexpired patent, he shall give notice thereof to the applicants, or applicant and patentee, as the case may be, and shall direct the primary examiner to proceed to determine the question of priority of invention. And the Commissioner may issue a patent to the party who is adjudged the prior inventor, unless the adverse party appeals from the decision of the primary examiner, or of the board of examiners in chief, as the case may be, within such time, not less than twenty days, as the Commissioner shall prescribe“.

Nach den Bestimmungen des Patentamtes wird das „Interference“-Verfahren zur Feststellung der Priorität eingeleitet, wenn zwei