

### Bericht über die Neuerungen auf dem Gebiete der Theerfarbenchemie. II., III. und IV. Quartal 1898.

Von

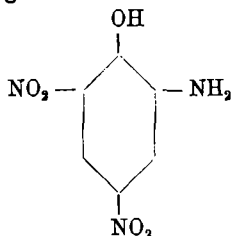
Dr. A. Buntrock.

Die Eintheilung des vorliegenden Berichtes ist die gleiche geblieben, wie die des vorhergehenden über denselben Gegenstand. Das dort in der Einleitung Gesagte gilt auch hier.

#### Azofarbstoffe für Wolle.

**Monoazofarbstoffe.** Die durch Reduction des mononitrirten Diacetyl-p-phenylen-diamins bez. -toluylendiamins erhältlichen Äthenylamidine des asymmetrischen Triamidobenzols und Triamidotoluols verwendet R. Nietzki nach D.R.P. 100880 zur Darstellung basischer Monoazofarbstoffe, indem er die Diazoverbindung der genannten Äthenylamidine mit  $\beta$ -Naphthol kuppelt. Er erhält auf diese Weise scharlachrothe Farbstoffe, die genügend in Wasser löslich sind.

Neuerdings wird die Pikraminsäure

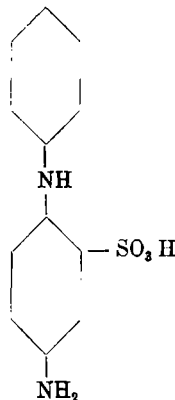


von Seiten der Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning wieder zur Darstellung von Monoazofarbstoffen verwendet. In dem franz. Pat. 278116 und dessen Zusatz vom 29. Juli 1898 werden die Farbstoffe aus diazotirter Pikraminsäure und 1-Naphthol-4-sulfosäure, 1-Naphthol-3,6- und 3,8-disulfosäure, 2-Naphthol-3,6-disulfosäure, 1,8-Dioxynaphtalin-4-sulfosäure, 1,8-Amidonaphtol-4-sulfosäure, 2,8-Dioxynaphtalin- und 2,8-Amidonaphtol-6-sulfosäure, 2,3-Amidonaphtol-7-sulfosäure, 1,8- und 2,8-Amidonaphtol-3,6-disulfosäure, 1,5-Amidonaphtol-7-sulfosäure und 1,8-Amidonaphtol-4,6-disulfosäure beschrieben.

Die Farbstoffe werden auf der Faser mit Kaliumbichromat in gut waschechte, schwarze Producte übergeführt. Der Nuancenumschlag beim Chromiren ist meist sehr gross.

Ch. 99.

Die 2,3-Amidonaphtol-6-sulfosäure benutzen L. Cassella & Co. (franz. Pat. 272620) als Ausgangsmaterial für die Darstellung von Monoazofarbstoffen, indem sie die Diazoverbindung der genannten Amidonaphtolsulfosäure mit Naphthol-, Naphthylamin-, Amidonaphtol- und Dioxynaphtalinsulfosäuren kuppeln. Die Farbstoffe werden auf der Faser mit Kaliumbichromat zu braunen bis schwarzen, gut walk- und lichtechten Tönen entwickelt. Die directen Färbungen dieser Naphtholorthoazofarbstoffe sind werthlos.



**Secundäre Disazofarbstoffe.** Die Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. (amerikan. Pat. 605103) erhalten aus diazotirter p-Amidodiphenylaminsulfosäure durch Kuppelung mit  $\alpha$ -Naphthylamin, Weiterdiazotirung des Zwischenproductes und Vereinigung mit  $\alpha$ -Naphthol- $\alpha$ -sulfosäuren schwarze Wollfarbstoffe, die sich durch eine schöne Nuance auszeichnen.

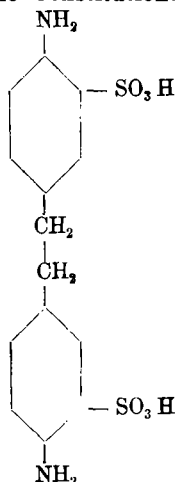
Die gleichen und analogen Farbstoffe werden in dem franz. Pat. 271609 der Actiengesellschaft für Anilinfabrikation beschrieben.

Gebeizte Wolle schwarz färbende Disazofarbstoffe erhalten A. Ashworth und J. Bürger durch Kuppelung von diazotirter  $\beta$ -Naphthylamindisulfosäure G mit  $\alpha$ -Naphthylamin, Weiterdiazotirung des Zwischenproductes und Vereinigung mit  $\beta$ -Oxynaphtoëssäure 216 oder auch  $\alpha$ -Oxynaphtoëssäure. Der mit letzterer Oxynaphtoëssäure erhaltene Farbstoff ist etwas leichter löslich als das mit  $\beta$ -Oxynaphtoëssäure 216 in Endstellung erhaltene Product (englisches Pat. 22677 und 23816<sup>97</sup>).

## Azofarbstoffe für Baumwolle.

**Monoazofarbstoffe.** Eine Kuppelung von  $\beta$ -Diketonen ist durch das D.R.P. 98761 der Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning bekannt geworden. Nach diesem Patente werden solche Derivate des  $\beta$ -Ketonaldehyds, in welchen der Aldehydwasserstoff durch Alkyl-, Alkyl-, Alkyl-, Alkyl- oder Anilidgruppe ersetzt ist, wie Acetessigester, Acetylaceton, Acetessiganilid, mit den Diazoverbindungen des sulfürten Dehydrothiotoluidins bez. -xylidins und des Primulins gekuppelt. Zu analogen Farbstoffen gelangt man, wenn die genannten Diketone mit diazotirtem Dehydrothiotoluidin, Dehydrothioxylidin und Primulin selbst gekuppelt und die erhaltenen unlöslichen Producte nachträglich sulfirt werden.

**Tetrazofarbstoffe.** Die Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. erhalten gelbe alkali- und säureechte Baumwollfarbstoffe durch Kuppelung von diazotirter Diamidodibenzyl-disulfosäure mit Nitro-m-phenylendiamin bez. Nitro-m-toluylendiamin (franz. Pat. 275530). Die Diamidodibenzyl-disulfosäure hat die Constitution:



Acetyliert man die bekannten, mit 2 Mol. Diazoverbindung kuppelnden Amidonaphtol-disulfosäuren, so gelangt man zu in der Amidogruppe acetylierten Naphtacetoldisulfosäuren. Diese vereinigen sich aus leicht erklärlichen Gründen nur noch mit 1 Mol. Diazoverbindung; sie verhalten sich also wie Naphtolsulfosäuren. Die Gesellschaft für chemische Industrie (engl. Pat. 12679<sup>96</sup>) verwendet die 1.8.3.6-, 1.8.2.4-, 1.8.4.6- und 1.5.3.7-Naphtacetoldisulfosäure zur Darstellung von violetten bis blauen Tetrazofarbstoffen, und sie gibt an, dass sich diese Farbstoffe von den entsprechenden, aus Naphtolsulfosäuren erhältlichen Producten durch eine blauere und schönere Nuance auszeichnen. Ausser für die Darstellung von Tetrazofarb-

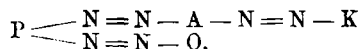
stoffen können die genannten in der Amidogruppe festgelegten Naphtacetolsulfosäuren auch für die Darstellung von Monoazofarbstoffen und Disazofarbstoffen für Wolle verwendet werden.

Es dürfte zweifelhaft sein, ob der verhältnissmässig geringfügige Nuancenunterschied zwischen den nach diesem Patent erhältlichen Farbstoffen und den aus den entsprechenden Naphtolsulfosäuren resultirenden, vielfach patentirten Producten den Umweg über die werthvolleren Amidonaphtolsulfosäuren bei der Darstellung der Naphtacetolsulfosäuren praktisch gerechtfertigt erscheinen lässt und patentrechtlich zulässig ist.

Die weiter oben angeführte Kuppelung von  $\beta$ -Diketonen mit geschwefelten Basen bez. deren Sulfosäuren ist von den Farbwerken vorm. Meister Lucius & Brüning (D.R.P. 99381) auch auf Benzidin-o-mono-sulfosäure und -disulfosäure, Benzidinsulfon-disulfosäure und Äthoxybenzidinsulfosäure als Kuppelungscomponenten für  $\beta$ -Diketone übertragen worden. Auch hier muss, wenn die den zuletzt genannten Sulfosäuren zu Grunde liegende Base, also Benzidin, als Ausgangscomponente benutzt wird, eine nachträgliche Sulfirung der Farbstoffe vorgenommen werden (D.R.P. 100612).

**Secundäre Tetrazoazofarbstoffe.** Die Gesellschaft für chemische Industrie erhält laut franz. Pat. 274751 directfärbende Trisazofarbstoffe, die auf der Faser durch Diazotirung und Kuppelung mit  $\beta$ -Naphtol in blaue waschechte Producte übergeführt werden, indem sie p-Diamine an erster Stelle auf den Monoazofarbstoff aus gewissen Amidonaphtolsulfosäuren und p-Kresidin u. dgl. an zweiter Stelle auf Naphtolsulfosäuren einwirken lässt.

Die Farbstoffe entsprechen dem Formelbilde:



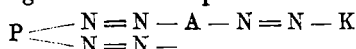
P kann hier sein: Benzidin, Tolidin, Dianisidin, Diamidodiphenylamin, Äthoxybenzidin, ferner p-Amidoacetanilid, p-Amidoacetoluid, p-Amidoacetkresidid, p-Amidoacetnaphtalid, 1.4-Amidoacetnaphtalid-7- bez. -2-sulfosäure;

A bedeutet: 2.8-Amidonaphtol-6-sulfosäure oder 2.8-Amidonaphtol-3.6-disulfosäure;

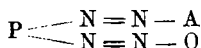
K kann sein: p-Kresidin, p-Xylidin, Amido-p-chlortoluol, o-Toluidin,  $\alpha$ -Naphtylamin,  $\alpha$ -Naphtylamin- $\beta$ -sulfosäure und 1.2-Amidonaphtoläther, also ein in p-Stellung zur Amidogruppe nicht substituirtes Amin, welches die Diazotirung des Farbstoffes auf der Faser ermöglicht.

Und O ist entweder  $\beta$ -Naphthol,  $\alpha$ -Naphthol, 1.4-Naphtholsulfosäure, 1.5-Naphtholsulfosäure, 2.6-Naphtholsulfosäure, 2.7-Naphtholsulfosäure,  $\beta$ -Naphtholdisulfosäure, 1.8-Chlornaphtholdisulfosäure, 1.8-Alkyloxynaphtholmono- und -disulfosäure, 1.8-Dioxynaphthalinmono- und -disulfosäure, Alkylamidonaphtholdisulfosäure H, Alkylamidonaphtholmonosulfosäure G oder  $\beta$ -Oxynaphthoesäure oder eine  $\alpha$ - und  $\beta$ -Dioxynaphthoesäure, also ein Naphtholderivat, das eine diazotirbare Amidogruppe nicht enthält, mithin bei der Entwicklung der direkten Färbungen auf der Faser ohne Einfluss auf die entwickelte Nuance ist.

Die Farbstoffe können nicht nur durch Kuppelung der Zwischenprodukte



mit den unter O genannten Componenten erhalten werden, sondern auch durch Weiterdiazotirung der Disazofarbstoffe:



und Kuppelung mit den unter K bezeichneten Componenten.

Jene Farbstoffe, welchen die einseitig diazotirbaren p-Diamine wie p-Amidoacetanilid u. s. w. zu Grunde liegen, werden in der Weise erhalten, dass zunächst die Monoazofarbstoffe aus diesen acetylierten p-Diaminen mit den unter O aufgeführten Naphtholen hergestellt, dann diese Monoazofarbstoffe verseift, diazotirt und mit den Monoazofarbstoffen  $A-N=N-K$  gekuppelt werden.

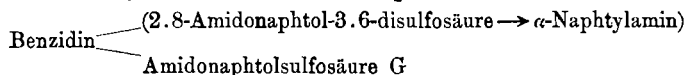
Der Aufbau der letzteren Kategorie von Farbstoffen kann sich natürlich auch in der Weise gestalten, dass zunächst das einseitig diazotirte p-Diamin mit der Amidonaphtholsulfosäure verbunden wird, dieser Monoazo-

Tetrazoverbindung aus den verseiften Monoazofarbstoffen:

Acetyl-p-diamin  $\rightarrow$  Amidonaphtholsulfosäure an erster Stelle auch mit den Naphtholderivaten „O“ und an zweiter Stelle mit Kresidin u. s. w. verbunden werden können. Die Tetrazoverbindungen können auch mit 2 Mol. des gleichen oder zweier verschiedener, in p-Stellung freier Amidoderivate K gekuppelt werden. 1 Mol. der zuletzt genannten Componenten kann ausserdem auch ersetzt werden durch Nigrotinsäure, Amidonaphtholmonosulfosäure G und 1.2-Naphtylaminsulfosäure. Die 1.2-Naphtylaminsulfosäure ist endlich im Stande, das Kresidin in allen Beispielen des Hauptpatentes mit Erfolg zu ersetzen.

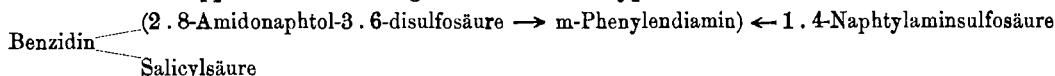
Wenn ich etwas ausführlicher auf diese Patente eingegangen bin, so geschah es hauptsächlich, um zu zeigen, welche ungeheure Anzahl von Farbstoffcombinationen in einigen Ländern ohne Mühe zum Patent angemeldet werden kann. Ein neuer Erfindungsgedanke liegt den Patenten jedoch nicht zu Grunde und die erzeugten Combinationen sind zum grossen Theil schon in anderen Patenten niedergelegt.

In der gleichen Richtung bewegt sich das amerikanische Patent 601033 der Chemischen Fabrik vorm. Sandoz. Diese Firma stellt gemischte secundäre Tetraazofarbstoffe mit 2.8-Amidonaphthol-3.6-disulfosäure in Mittelstellung dar, indem sie 1 Mol. des in saurer Lösung erhaltenen einfachen Azofarbstoffes aus diazotirter 2.8-Amidonaphthol-3.6-disulfosäure und  $\alpha$ -Naphtylamin mit 1 Mol. der Tetrazoverbindung eines p-Diamins in sodaalkalischer Lösung zu einem Zwischenproducte vereinigt und dasselbe hierauf mit 1 Mol. einer Amidonaphtholsulfosäure u. s. w. kuppelt. Z. B.:



farbstoff verseift, tetrazotirt und nun zunächst mit den unter A und hierauf mit den unter O bezeichneten Componenten gepaart wird.

Oder man kuppelt das einseitig diazo-



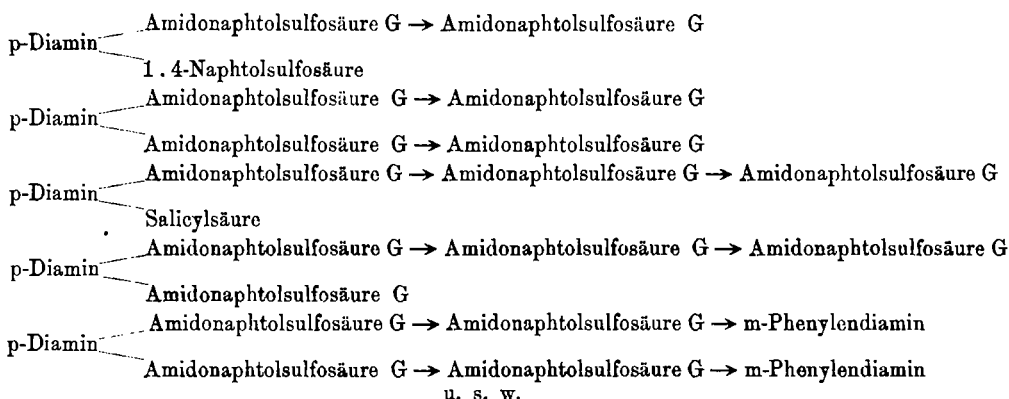
tirte p-Diamin mit dem Naphtholderivat, verseift, diazotirt und kuppelt den Monoazofarbstoff mit der Amidonaphtholsulfosäure, diazotirt wieder und vereinigt mit einer der nach der Kuppelung auf der Faser weiter diazotirbaren Componenten K.

In dem franz. Zusatz-Patente vom 8. März 1898 gibt die obengenannte Firma ferner an, dass zur Darstellung analoger Farbstoffe die

Polyazofarbstoffe: Die Polyazofarbstoffe des französischen Patent 275733 und des amerikanischen Patent 608024 der chemischen Fabrik vorm. Sandoz entsprechen dem Typus:

Sie färben Baumwolle braun und können mit Kaliumbichromat und Kupfersulfat auf der Faser in seifen- und lichtechte Töne übergeführt werden.

Eine grosse Reihe von Farbstoffen beschreiben Claus und Rée in ihren englischen Patenten 4369 und 15377 (97). Diese Farbstoffe entsprechen den Formeln:

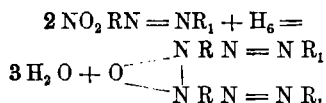


Die Amidonaphtolsulfosäure G kann in allen Fällen auch durch die 1.8-Amidonaphtol-3.6-disulfosäure ersetzt werden.

Bei dem heutigen Preisstande der Azofarbstoffe dürfte eine derartige Verschwendung von Amidonaphtolsulfosäuren nicht am Platze sein.

Im Anschluss an dieses Capitel sei hier noch ein interessantes Verfahren der Société anonyme des matières colorantes et produits chimiques de St. Denis zur Darstellung substantiver Farbstoffe durch Condensation von Nitroazo- mit Amidoazofarbstoffen (D.R.P. 99040) erwähnt.

In dem D.R.P. 56456 der genannten Firma ist ein Verfahren beschrieben zur Umwandlung der aus Nitraminen hergestellten Azofarbstoffe in Farbstoffe, welche sich von Azoxyaminen ableiten. Diese Umwandlung vollzieht sich im alkalischen Bade bei Gegenwart von Reduktionsmitteln, wie arseniger Säure, Traubenzucker, Zinkstaub. Hierbei verlieren 2 Mol. des Azoderivates des Nitramins 3 Atome Sauerstoff und verbinden sich zu einem Mol. eines von Azoxyamin abgeleiteten Farbstoffes.



Das vorliegende Verfahren beruht auf der Condensation nitritter Azofarbstoffe in Gegenwart von ätzenden Alkalien mit Amidoazo- oder Acetylamidoazofarbstoffen. Der durch Vereinigung eines Nitroazokörpers mit dem entsprechenden Amidoazokörper entstandene Farbstoff ist verschieden von demjenigen, welchen man durch Reduction desselben Nitroazokörpers mit arseniger Säure u. s. w. erhalten würde. So führt die Reduction des Farbstoffes aus p.-Nitranilin → R-Salz nach D.R.P. 56456 zu einem sehr violetten Blau, während nach dem vorliegenden Verfahren durch Paarung des genannten Farbstoffes mit dem entsprechenden Amidoazokörper ein reines Blau erzielt wird. Man kann so auch

im Gegensatz zum Verfahren des D.R.P. 56456 zu gemischten und unsymmetrischen Verbindungen gelangen, indem man Nitroazoderivate mit Amidoazoderivaten anderer Ableitung verbindet.

Das Verfahren wird an folgendem Beispiel erläutert: Der aus 1 Mol. p.-Nitranilin und 1 Mol. β-Naphtoldisulfosäure R erhaltene Farbstoff wird in bekannter Weise in das entsprechende Amidoazoderivat übergeführt und dieses mit dem aus 2 Mol. p.-Nitranilin und 2 Mol. β-Naphtoldisulfosäure R resultirenden Farbstoffe unter Zusatz von Natronlauge auf 80° erwärmt. Der erhaltene Farbstoff färbt Baumwolle blau.

#### Triphenylmethanfarbstoffe.

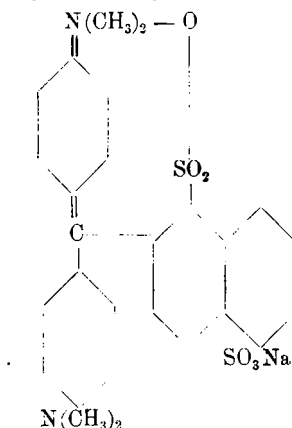
Die erfinderische Thätigkeit im Diphenylbez. Triphenylmethangebiet hat sich seit dem letzten Bericht in der Richtung entwickelt, blaue bis grüne Farbstoffe herzustellen, welche die dem Patentblau nachgerühmten, durch die Orthoständigkeit einer Sulfogruppe zum Methankohlenstoff bedingten Echtheitseigenschaften besitzen. Dem zu Folge sind durch die Patentlitteratur eine Reihe von Verfahren bekannt geworden, im Diphenylmethan- bez. Triphenylmethan-Moleküle selbst durch gewisse chemische Reactionen (Umwandlung der Amidogruppe in die Sulfogruppe durch die Sulfinsäure-Reaction) die Orthoständigkeit der Sulfogruppe zu ermöglichen, oder aber für den Aufbau geeignete orthosubstituirte aromatische Aldehyde darzustellen.

Die erwähnte Sulfinsäurereaction, welche von Gattermann aufgefunden wurde und den Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer und Co. durch Patent 95830, sowie Zus.-Pat. 100702 geschützt ist, besteht darin, dass aromatische Diazoverbindungen in Gegenwart von schwefliger Säure mit Kupferpulver oder (Zusatzpatent) Kupferoxydul bez. Kupferoxydulhydrat oder direct mit Cuprosulfid behandelt werden; hierbei werden die aromatischen Diazoverbindungen durchgehends in fast quantitativer Ausbeute in die Sulfinsäure

säuren übergeführt, sofern die Operation bei niedriger Temperatur vorgenommen wird, während in der Wärme nach Landsberg, welcher die Einwirkung von Cuprohydroxyd auf Diazobenzol in Gegenwart von schwefliger Säure studirte, nur Benzolsulfosäure in geringer Ausbeute erhalten wurde. Die Sulfinsäuren lassen sich durch Oxydation leicht in Sulfosäuren überführen. Die allgemein anwendbare Methode der Umwandlung der Amidogruppe in die Sulfogruppe hat, wie leicht ersichtlich, grosse technische Bedeutung für die Darstellung bekannter oder auch neuer, nach bisherigen Methoden nicht darstellbarer Farbstoffe des Diphenyl- bez. Triphenylmethans, welche ihren Werth insbesondere der Orthoständigkeit einer Sulfogruppe zum Methankohlenstoff verdanken. Die Mannigfaltigkeit solcher unter Benutzung der Sulfinsäurereaction darstellbaren Derivate des Diphenyl- bez. Triphenylmethans ist in Ansehung der zahlreichen geeigneten Amidoverbindungen des Benzols und Naphtalins, bei welchen nach der Condensation mit alkylirten Diamidobenzhydrolen die Amidogruppe und damit später die Sulfogruppe in Orthoständigkeit zum Methankohlenstoff zu stehen kommt, eine weit grössere als bei jenen Verfahren, bei denen orthosubstituirte Sulfobenzaldehyde und deren Derivate zum Aufbau derartiger Farbstoffe dienen, ganz abgesehen davon, dass o-Sulfonaphtaldehyde bisher nicht bekannt geworden sind.

Prächtig grünstichig blaue, alkaliechte Egalisirungsfarbstoffe werden so nach Patent 97106 der Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer und Co. erhalten durch Condensation von alkylirten Diamidobenzhydrolen mit Amidosulfosäuren der Benzolreihe, welche in m-Stellung zur Amidogruppe eine Sulfogruppe enthalten, Ersatz der Amidogruppe nach Patent 95830 durch die Sulfogruppe und Oxydation der Leukosulfosäure. In analoger Weise entstehen nach Patent 96286, 98546 und amerikanischem Patent 605119 derselben Fabrik gleich werthvolle Farbstoffe, wenn alkylirte Diamidobenzhydrole mit denjenigen Sulfosäuren des  $\alpha$ -Naphtylamins condensirt werden, die auch bei der Kupplung mit Diazoverbindungen die Azogruppe in Orthostellung zur Amidogruppe aufnehmen, und nach Überführung der Amidogruppe in die Sulf- bez. Sulfogruppe die Leukosulfosäuren oxydirt werden. Als geeignete Sulfosäuren des  $\alpha$ -Naphtylamins erweisen sich z. B. 1.4-Naphtylaminsulfosäuren, 1.5-Naphtylaminsulfosäuren, 1-Naphtylamin, 5-7-disulfosäuren, 1-Naphtylamin-4-7-disulfosäuren. Nach dem amerikanischen Patent 605119 entsteht aus Tetramethyldiamidobenzhydrol

und 1.5-Naphtylaminsulfosäure ein Farbstoff, dem folgende Constitution zukommt:



Der Farbstoff steht in seinen Eigenschaften den gewöhnlichen Patentblau marken sehr nahe.

Die andere eingangs erwähnte Richtung, unter Benutzung des o-Sulfobenzaldehyds bez. dessen Derivaten zu alkaliechten blauen bis grünblauen bez. grünen Farbstoffen zu gelangen, deren erste werthvolle Vertreter die im Handel erschienenen Erioglaurine waren, weist namentlich Verbesserungen hinsichtlich der Darstellung und Trennung derartiger Aldehyde auf.

Nach dem D.R.P. 99223 wird m-Amidobenzaldehyd-o-sulfosäure gewonnen durch Einwirkung neutraler Sulfite in wässriger oder wässrig-alkoholischer Lösung auf m-Nitrobenzaldehyd; hierbei bildet sich kein durch Alkohol fällbares Product, zum Unterschiede von der im D.R.P. 62950 beschriebenen Reaction, wonach durch Einwirkung von Reductionsmitteln auf die Bisulfiteverbindung des m-Nitrobenzaldehyds in wässriger Lösung m-Amidobenzaldehyd und aus der wässrigen Lösung durch Alkali Anhydro-m-amidobenzaldehyd erhalten wird. Das in Wasser und Alkohol leicht lösliche Natriumsalz der Amidobenzaldehyd-o-sulfosäure geht beim Diazotiren und Umkochen in schwefelsaurer Lösung nach dem französischen Patent 262726 der Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning in die entsprechende m-Oxybenzaldehyd-o-sulfosäure über, welche nicht durch Sulfirung des m-Oxybenzaldehyds gewonnen werden kann.

Parasubstituirte Derivate des o-Sulfobenzaldehyds können ferner nach dem französischen Patent 275967 sowie 276007 der Clayton Aniline Comp. durch Oxydation der parasubstituirten symmetrischen Verbindungen der Stilben-o-disulfosäure (p-Dichlor-Dibromstilben-o-disulfosäure, Methoxy-(Äthoxy-)stilben-o-disulfosäure u. s. w.) gewonnen werden, gemäss folgender Gleichung:



Während die Constitution der in den vorgenannten Patenten erwähnten Farbstoffe als feststehend gelten kann, ist aus den folgenden Patenten die Constitution der beschriebenen Producte nicht mit Sicherheit zu entnehmen.

Blaue basische Farbstoffe, welche sich durch besondere Schönheit und Klarheit der Nuance auszeichnen, werden nach D.R.P. 100 556 der Farbwerke vorm. Meister Lucius und Brüning dadurch erhalten, dass man die Homologen des Triamidotriphenylmethans (Leukanilin) in Form ihrer Chlorhydrate mit rauchender Schwefelsäure mit oder ohne Zusatz von Schwefel in der Kälte behandelt und die so gewonnenen Producte in saurer wässriger Lösung der Oxydation unterwirft. Nach Untersuchungen gehören die Farbstoffe einer Schwefel und Sauerstoff haltigen Basis an, welche sich vom Ausgangsmaterial, einem Homologen des Para-leukanilins, durch den Eintritt der  $\text{SO}_3$ -Gruppe ableitet.

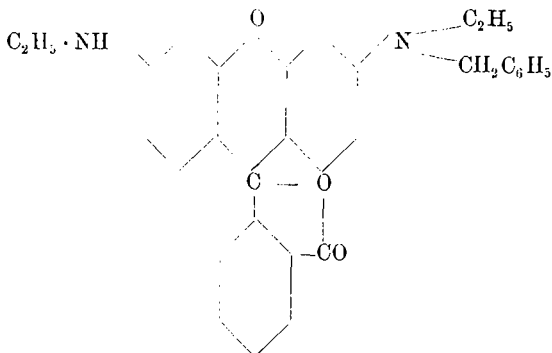
Ebenso wenig aufgeklärt ist die Constitution der im franz. Pat. 277 670 der Vidal Fixed Aniline Dyes Ltd. beschriebenen Farbstoffe, welche ohne besondere Oxydation direct durch Condensation von Hydrolen mit aromatischen Hydrazinen in Gegenwart von conc. Schwefelsäure entstehen. Die Condensation, welche bei 60 bis 70° ausgeführt wird, führt zunächst zu einer Leukoverbindung; diese wandelt sich jedoch sofort und quantitativ in den Farbstoff um. Die Schwefelsäure wirkt in diesem Falle nicht oxydirend — denn isolirt man die Leukoverbindung und oxydirt sie in üblicher Weise, so erhält man Farbstoffe, welche verschieden sind von denen des vorliegenden Patentes (Blaugrün gegen Violett).

Ein Wolle und Seide aus schwach essigsaurem Bade scharlachartig färbender Triphenylmethanfarbstoff wird nach J. Ville (D.R.P. 100 555) durch Erhitzen von 1 Mol. Rosolsäure mit 3 Mol. Phenylhydrazin auf etwa 100° erhalten.

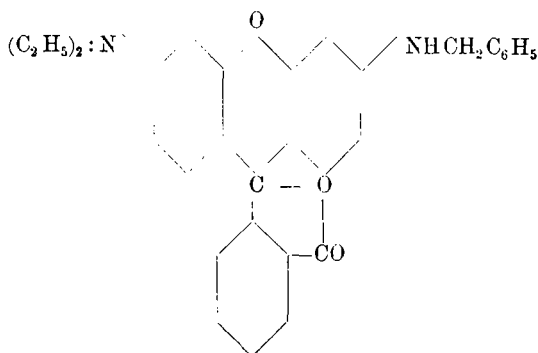
Auf dem Gebiete der Amidophenolphtaleine, der Rhodol- und Fluoresceinfarbstoffe sind werthvolle neue Farbstoffe kaum zu finden.

Die Badische Anilin- und Soda-fabrik ändert nach D.R.P. 98 971 das Verfahren des Patentes 59 996 dahin ab, dass 1 Mol. Phtalsäureanhydrid nicht mit 2 Mol. Äthylbenzyl-m-amidophenol, sondern zunächst nach D.R.P. 85 931 mit 1 Mol. Äthyl(Methyl)benzyl-m-amidophenol und hierauf mit 1 Mol. eines anderen m-Amidophenols, wie Diäthyl(methyl)- oder Monoäthyl(methyl)m-amidophenol u. s. w. oder

1 Mol. Resorcin condensirt wird. Die so erhaltenen monobenzylirten Rhodamine bez. Rhodole werden durch Sulfirung in wasserlösliche Sulfosäuren übergeführt, und zwar entstehen mit conc. Schwefelsäure bei höheren Temperaturen Tanninfarbstoffe, hingegen bei der Einwirkung von rauchender Schwefelsäure in der Kälte Wollfarbstoffe. Statt nach dem genannten Patente 98 971, z. B. ein Äthylbenzyläthylrhodamin von der Formel

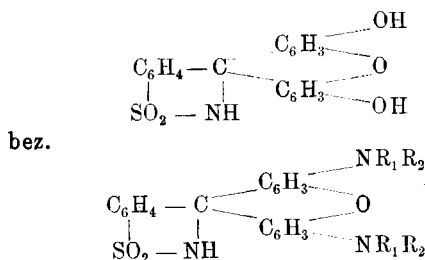


durch Condensation von 1 Mol. Phtalsäureanhydrid mit 1 Mol. Äthylbenzyl-m-amidophenol und 1 Mol. Monoäthyl-m-amidophenol zu gewinnen, wird nach D.R.P. 98 972 ein isomeres Äthylbenzylrhodamin von der Formel



durch Condensation von 1 Mol. Phtalsäureanhydrid mit 1 Mol. Diäthyl-m-amidophenol gemäss Pat. 85 931 und danach mit 1 Mol. Benzyl-m-amidophenol gewonnen. Das Benzyl-m-amidophenol wird durch fünfstündiges Erhitzen von gleichen Theilen Resorcin und Benzylamin auf 200° erhalten. Die Sulfosäuren dieses Rhodamins sind jenen des D.R.P. 98 971 in ihren Eigenschaften sehr ähnlich.

Statt des Phtalsäureanhydrids wird in dem D.R.P. 100 779 von Gilliard, P. Monnet und Cartier das in seinem Verhalten dem Phtalsäureanhydrid nahestehende Benzoösäuresulfonid (Saccharin) mit Resorcin oder alkylirten m-Amidophenolen condensirt. Die Farbstoffe, deren Zusammensetzung der Formel



entspricht, sind den Fluoresceinen bez. Rhodaminen ähnlich. Werden die nach D.R.P. 100 780 derselben Firma aus Saccharin und m-Amidophenolen darstellbaren alkaliunechten Farbstoffe mit überschüssigem Essigsäureanhydrid erhitzt, so entstehen alkalische, stark blaustichige Roths.

Dieselbe Firma stellt nach dem engl. Patent 8175 (97) Anisoline in der Weise dar, dass Salze (z. B. das Kaliumsalz) der Rhodamine, welche in wässriger Lösung in Folge Dissociation nicht erhältlich sind, in alkoholischer Lösung durch Zusammenbringen äquimolekularer Mengen von Kaliumhydroxyd und Rhodamin erzeugt und durch Erhitzen mit Halogenalkyl auf dem Wasserbade in Rhodaminester (Anisoline) übergeführt werden. Die Methode ist allgemein anwendbar für symmetrische Dialkyl- und Tetraalkylrhodamine der Phtalsäurereihe sowie auch für Rhodamine der Bernsteinsäurereihe.

Beizenfärbende Farbstoffe aus substituierten Fluoresceinen erhalten die Farbwerke vorm. Meister Lucius und Brüning (D.R.P. 97 640) durch Einwirkung von wasserfreier Schwefelsäure auf substituierte Fluoresceine und Behandlung der Zwischenkörper mit Alkalien in wässriger Lösung. Die Farbstoffe geben wie die nach dem Hauptpatente 86 225 durch Erhitzen der substituierten Fluoresceine mit wasserhaltiger Schwefelsäure darstellbaren Producte grünstichige und walkechte Töne.

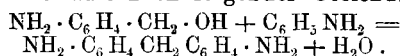
Dieselbe Firma erhält ferner chromgebeizte Wolle blaugrün bis bräunlich färbende Producte durch Einwirkung von Halogenen auf die aus Fluoresceinen bez. den im Phtalsäurerest substituierten Fluoresceinen erhältlichen Resorcin-Coeruleinen (D. R. P. 98 075).

Die chemischen Werke Basel stellen durch Condensation eines Alkyläthers eines Diäthylrhodols mit Formaldehyd ein Rhodolderivat dar (amerik. Pat. 613 113), welches tanningebeizte Baumwolle gelblich roth anfärbt und beim Drucken mit Kaliumferrocyanid und Zinkoxyd einen verhältnissmässig echten Lack von derselben Farbe liefert. Über den Mechanismus der Reaction lässt sich kaum etwas Genaueres sagen. Von er-

heblicher Bedeutung ist das Patent jedenfalls nicht.

Am Schluss dieses Abschnittes mögen noch einige Patente Erwähnung finden, welche — von dem werthvollen o-Sulfobenzaldehyd abgesehen — noch weitere zum Aufbau von Triphenylmethanfarbstoffen brauchbare Zwischenproducte, meist Aldehyde betreffen, andererseits aber auch für andere Farbstoffgruppen, wie die Erzeugung des künstlichen Indigos, von technischer Bedeutung sind.

Nach D.R.P. 96 762 von Kalle & Co. zeichnet sich der Amidobenzylalkohol durch die Fähigkeit aus, mit aromatischen Basen bez. deren Salzen glatt in Derivate des Diphenylmethans überzugehen. Die Condensation verläuft nach folgender Gleichung:



Dies gilt nicht nur für den wasserlöslichen krystallisirten primären Amidobenzylalkohol (Sp. 65) des Patentes 83 544, sondern auch für die ebendasselbst sowie im D.R.P. 95 184 beschriebene schwerlösliche, amorphe Modification des Amidobenzylalkohols; man erwärmt mit oder ohne Zusatz eines Lösungsmittels auf dem Wasserbade.

Eine Abscheidung von reinem p-Chlorbenzaldehyd aus Gemischen von o- und p-Chlorbenzaldehyd unter gleichzeitiger Gewinnung von o-Chlorbenzaldehyd-m-sulfosäure gründet sich nach D.R.P. 98 229 der Gesellschaft für chemische Industrie auf die Beobachtung, dass o-Chlorbenzaldehyd unter gewissen Bedingungen quantitativ in eine wasserlösliche Sulfosäure übergeführt wird, während p-Chlorbenzaldehyd absolut unverändert bleibt. Das technische Gemisch von o- und p-Chlorbenzaldehyd wird zu diesem Zwecke mit rauchender Schwefelsäure längere Zeit auf etwa 85° erhitzt, bis aller o-Chlorbenzaldehyd verschwunden ist. Beim Ausgießen der Sulfurungsmasse auf Eis scheidet sich der p-Chlorbenzaldehyd in fester krystallinischer Form ab und wird durch Filtration und Umkrystallisieren aus Alkohol in reiner Form vom Schmelzpunkte 47,5° erhalten. Die freie o-Chlorbenzaldehyd-m-sulfosäure, aus dem Baryumsalz gewonnen, ist in Wasser sehr leicht löslich; die hoch concentrirte Lösung erstarrt im Vacuum über Schwefelsäure zu einer krystallinischen Masse.

Ein mehr vom chemischen als technischen Standpunkte aus interessantes Verfahren beschreibt J. B. Cohen (Engl. Pat. 13 214; 97), welcher aromatische Aldehyde durch Einwirkung von Stickstofftetroxyd auf die entsprechenden Alkohole gewinnt.

Mehr Beachtung verdient hingegen das franz. Pat. 276 258 von Gilliard, P. Mon-



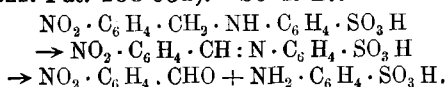
net und Cartier, nach dem direct die Methylgruppe z. B. im Toluol mittels Braunstein in saurer Lösung zur Aldehydgruppe oxydirt wird. Eine weitergehende Oxydation zur Carboxylgruppe wird dadurch vermieden, dass stets ein grösserer Überschuss des zu oxydirenden Productes vorhanden ist.

Bekanntlich verläuft die Oxydation des Benzylchlorids zu Benzaldehyd wenig glatt. Wählt man indessen den Umweg, dass man zunächst aus Benzylchlorid und Anilin das Benzylanilin herstellt, dieses nach dem franz. Pat. 258 511 der Farbwerke vorm. Meister Lucius und Brüning durch Oxydation in Benzylidenanilin überführt und letzteres durch verdünnte Säuren unter Aufnahme eines Molecüls Wassers spaltet, so erhält man neben dem Amin den gesuchten Aldehyd.

An Stelle des Benzylchlorids können natürlich auch Substitutionsproducte desselben, wie Nitrobenzylchlorid, Verwendung finden.

Übrigens sei hier eingeschaltet, dass die Condensation solcher Chloride mit Aminen sich gut zur Abscheidung der Nitrobenzylaniline aus Gemischen, wie Nitrobenzylchlorid und Toluol, benutzen lässt. Hat man z. B. o- oder p-Nitrotoluol in der Wärme bei 120 bis 180° mit oder ohne Chlorüberträger zwecks Gewinnung von o- oder p-Nitrobenzylchlorid ungenügend chlorirt und lässt nach dem D.R.P. 97 847 der Farbwerke vorm. Meister Lucius und Brüning auf das Gemisch Anilin im Überschusse einwirken, so findet eine Umsetzung statt und man erhält ein Gemenge von salzsaurem Anilin, Nitrobenzylanilin und Nitrotoluol, aus welchem Gemische das Nitrobenzylanilin wegen seiner Schwerlöslichkeit in Wasser und seiner Nichtflüchtigkeit mit Wasserdämpfen bequem isolirt und nach D.R.P. 91 503 auf Nitrobenzaldehyd verarbeitet werden kann.

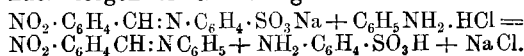
An Stelle von Anilin und dessen Homologen können auch die Sulfosäuren dieser Basen mit Benzylchlorid und dessen Derivaten verbunden und durch Oxydation, sowie Spaltung die Aldehyde gewonnen werden (franz. Pat. 258 051). So z. B.:



Die Isolirung des Benzaldehyds kann durch Extraction mit solchen Lösungsmitteln erfolgen, die sich mit Wasser nicht mischen, oder aber durch Übertreibung mit Wasserdampf.

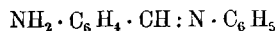
Noch leichter gelingt die Isolirung nach franz. Pat. 273 423 der gleichen Firma in der Weise, dass die Lösung von o- oder

p-Nitrobenzylidenanilinsulfosäure mit salzsaurem Anilin oder p-Toluidin u. s. w. versetzt wird; hierbei findet eine Umsetzung nach folgender Gleichung statt:

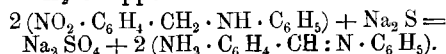


Das ausgeschiedene Nitrobenzylidenanilin wird mit Säuren zerlegt und der Nitrobenzaldehyd durch Filtration gewonnen. (Vgl. hierzu auch D.R.P. 97 948 der Farbwerke vorm. Meister Lucius und Brüning.)

Interessant ist das Verhalten des o- und p-Nitrobenzylanilins gegenüber Schwefelalkalien. Es entstehen hierbei nach D.R.P. 99 542 direct die correspondirenden Amidobenzylidenbasen der einfachsten Formel



indem also eine intermolecular verlaufende gleichzeitige Oxydation der Gruppe  $\text{CH}_2\text{NH}$  zur Gruppe  $\text{CH} : \text{N}$  — und Reduction der  $\text{NO}_2$  — zur  $\text{NH}_2$  — Gruppe stattfindet:



Ganz analog verhalten sich die Nitrobenzylanilinsulfosäuren bez. deren Homologe. Auch diese Amidobenzylidenverbindungen werden durch Mineralsäuren in Amidobenzaldehyd und Anilin bez. Sulfosäuren desselben u. s. w. gespalten und bilden so eine bequeme Methode für die Herstellung der technisch werthvollen Amidobenzaldehyde. (Vgl. hierzu auch das franz. Pat. 277 774; die Spaltung der Benzylidenverbindung in Anilin bez. Anilinsulfosäure und Amidobenzaldehyd kann auch durch Kochen mit wässriger Natriumbisulfittlösung vorgenommen werden; die Zersetzung der Aldehydbisulfittverbindung wird dann mit verdünnten Alkalien herbeigeführt.)

Wird o- oder p-Nitrobenzylanilin (bez. Homologe desselben) in Monohydrat gelöst und mit der für eine Sulfogruppe berechneten Menge  $\text{SO}_2$  in Form von rauchender Schwefelsäure (60 Proc.  $\text{SO}_3$ ) bei Wasserbadtemperatur behandelt, so werden nach dem franz. Pat. 278 089 Sulfosäuren erhalten, die in ihren Eigenschaften mit den im franz. Pat. 260 329 und Zusätzen beschriebenen Säuren übereinstimmen, die Sulfogruppe ist also nicht im Benzyl-, sondern im Phenylrest enthalten.

Soweit die Patente sich auf die Gewinnung des o-Nitrobenzaldehyds u. s. w. beziehen, hat man — wie schon oben angedeutet — bei dessen Verwendung wohl weniger an Triphenylmethanderivate als vielmehr an die Verwendung zur Darstellung von künstlichem Indigo zu denken.

[Schluss folgt.]