

Erden in Gegenwart von beschränkten Mengen Luft (Luftsauerstoff) Isatine bez. isatin-saure Salze entstehen.

Die Oxydation verläuft nach dem vorliegenden Verfahren im Allgemeinen schon bei gewöhnlicher Temperatur, wird aber am zweckmässigsten bei erhöhter Temperatur, z. B. bei 70 bis 100°, ausgeführt. Hierbei kann man sowohl das Oxydationsmittel in die indoxylhaltige Lösung eingetragen, als auch umgekehrt verfahren.

Geeignete Oxydationsmittel sind beispielsweise die folgenden:

a) In saurer Lösung: Kaliumbichromat, Bleinitrat, Quecksilbernitrat, verdünnte Salpetersäure.

b) In neutraler Lösung: Kaliumpermanganat (welches z. B. durch Magnesiumsulfat neutral gehalten wird).

c) In alkalischer Lösung: Ammoniumpersulfat, Kaliumchromat, Kaliumpermanganat, Ferricyankalium, Jod, Brom, Chlor,

Ferrisulfat, Kupfersulfat, Quecksilberchlorid (mit Natronlauge gefällt), Bleisuperoxyd, Braunstein.

Als Ausgangsmaterialien dienen z. B.: Indoxyl, Indoxylsäure bez. die nach Patenten 54 626, 56 273 und Zusätzen und nach Patent 85 071 erhaltenen Schmelzprodukte, ferner Äthylindoxyl, Indoxylsäureester, Acetylindoxylsäureester (Ber. 14, 1742), p-Methylindoxylsäureester, β-Naphtindoxylsäureester bez. die zugehörigen Säuren (franz. Pat. 259689 v. 14. Sept. 1896) u. dgl.

Die das Isatin enthaltenden Lösungen können ohne Abscheidung und Reinigung des Isatins zu Condensierungen verwendet werden, z. B. zur Darstellung von Indigo-roth. Soll das Isatin isolirt werden, so wählt man zweckmässig solche Oxydationsmittel, die in den Lösungen möglichst wenig Salze hinterlassen, etwa Kaliumpermanganat, Kupfersulfat oder Braunstein in alkalischer Lösung.

Bromabkömmlinge des Anthrachinons. Die Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Co. (D.R.P. No. 107 721) haben gefunden, dass man schon bei niedriger Temperatur sehr leicht und glatt zu technisch wichtigen Bromverbindungen gelangt, wenn man Brom auf eine Lösung von Anthrachinon in rauchender Schwefelsäure einwirken lässt.

Man löst z. B. 10 k Anthrachinon in 200 k rauchender Schwefelsäure von 80 Proc. S O₂-Gehalt und lässt zu dieser Lösung bei 20° unter lebhaftem Umrühren langsam 30 k Brom einfließen, wobei man Sorge trägt, dass die Temperatur der Schmelze nicht über 50 bis 60° steigt. Nachdem das Brom

eingetragen ist, hält man die Temperatur noch etwa 3 Stunden bei 40 bis 50°, worauf die Reaction beendigt ist. Man verdünnt nun die Schmelze mit Monohydrat und giesst unter den üblichen Vorsichtsmaassregeln auf Eis, wobei sich ein feiner röthlich gefärbter krystallinischer Niederschlag abscheidet, welcher neutral gewaschen und getrocknet wird. Er besteht zum grössten Theil aus zwei schwer löslichen Bromanthrachinonen. Man extrahiert zunächst mit Aceton, um leicht lösliche Beimengungen zu entfernen, und behandelt den Rückstand mit 10 Th. siedendem Nitrobenzol, wobei das leichter lösliche Bromanthrachinon (Bromanthrachinon A) in Lösung geht. Beim Erkalten scheidet es sich aus der Nitrobenzollösung in feinen Krystallen aus. Durch weiteres Umkrystallisiren aus Xylo oder Nitrobenzol erhält man es rein in Form von gelben Nadeln. Eine Brombestimmung ergab 62,17 Proc. Brom, mithin ist es wahrscheinlich ein Tetrabromanthrachinon, welches 61,07 Proc. Brom verlangt.

Der in Nitrobenzol ungelöst gebliebene Rückstand enthält das andere Product (Bromanthrachinon B), welches in allen organischen Lösungsmitteln sehr schwer löslich ist, in fast reiner Form. Man erhält es ganz rein durch Umkrystallisiren aus viel Nitrobenzol, aus welchem es sich in feinen gelben Nadelchen ausscheidet. Eine Brombestimmung ergab hier 72,83 Proc. Brom. Es ist mithin augenscheinlich ein Heptabromanthrachinon, welches 73,58 Proc. Brom verlangt.

Farbstoffe.

Stickstoffhaltige Farbstoffe der Anthracenreihe. Lässt man auf die Bromabkömmlinge des Anthrachinons (Pat. 107 721) primäre aromatische Amine einwirken, so gelangt man nach Angabe der Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. (D.R.P. No. 107 730) zu Producten, welche den im Pat. 86 150 beschriebenen Farbkörpern ausserordentlich ähnlich sind. So lassen sich dieselben z. B. durch Behandeln mit Sulfurungsmitteln in violette bis grüne Wollfarbstoffe überführen, die von hervorragender Echtheit sind.

Die Condensation wird bei der Siedetemperatur des betreffenden Amins ausgeführt, sie verläuft alsdann ohne Condensationsmittel und in kurzer Zeit. Das Bromanthrachinon A liefert bei der Condensation violette Producte, während aus dem Bromanthrachinon B (je nach der Dauer der Reaction) gelbgrüne bez. blaugrüne Farbstoffe entstehen.

Man kocht z. B. 10 k Bromanthrachinon A mit 100 k Anilin, bis alles in Lösung gegangen ist und die Schmelze eine rothviolette Farbe angenommen hat, was nach kurzer Zeit der Fall ist. Das Reactionsproduct wird in bekannter Weise durch Eintragen der Schmelze in verdünnte Salzsäure isolirt, wobei es sich als violetter Niederschlag abscheidet. Durch Umkristallisiren aus Toluol erhält man den neuen Farbstoff in kleinen violetten Krystallen, die sich in Pyridin und Anilin mit bläulich rother Farbe lösen.

10 k Bromanthrachinon B werden mit 100 k p-Toluidin gekocht. Zunächst löst sich das Product mit braunrother Farbe, welche nach und nach in Grün übergeht. Sobald dieser Farbenumschlag eingetreten ist, unterbricht man die Reaction (längeres Erhitzen hat die Bildung des im nächsten Beispiele zu beschreibenden blaugrünen Farbstoffes zur Folge), lässt auf 80° erkalten und vermischt mit dem gleichen Volumen Alkohol. Beim Erkalten scheidet sich der grüne Farbstoff aus, während der in geringen Mengen gebildete blaugrüne Farbstoff in Lösung bleibt. Man erhält den grünen Farbstoff in reiner Form durch Extrahiren mit kaltem Aceton und Umkristallisiren aus Pyridin, aus welchem er sich in kleinen, dunkel glänzenden Krystallen abscheidet. Er löst sich in heissem Anilin und Pyridin mit hellgrüner Farbe, die Lösung in conc. Schwefelsäure ist gelb, beim Erhitzen schlägt die Farbe in Grün um. Die Sulfosäure des so erhaltenen Productes färbt chromgebeizte und ungebeizte Wolle in sehr echten gelb-grünen Tönen an.

Erhitzt man die in vorstehendem Beispiele beschriebene Schmelze längere Zeit, so entsteht, wie bereits oben erwähnt, ein blaugrüner Farbstoff. Es werden z. B. 10 k Bromanthrachinon B mit 100 k p-Toluidin zum Sieden erhitzt, bis die Lösung eine intensiv grünblaue Farbe angenommen hat, was gewöhnlich nach 1 Stunde eingetreten ist. Man lässt hierauf auf etwa 80° erkalten und arbeitet in bekannter Weise durch Eingießen in verdünnte Salzsäure auf. Nach dem Trocknen wird das Reactionsproduct mit kaltem Aceton ausgezogen, wobei der blaugrüne Farbstoff in Lösung geht, während der in der Schmelze etwa noch vorhandene gelbgrüne Farbstoff ungelöst bleibt. Aus der Acetonlösung erhält man den blaugrünen Farbstoff durch Fällen mit Wasser und Umkristallisiren aus Eisessig. Die Lösung des Productes in Anilin und Pyridin ist blau-grün, in conc. Schwefelsäure löst es sich mit schmutzig violetter Farbe, die beim Erhitzen in Gelbgrün übergeht. Die Sulfosäure färbt

ungebeizte und chromgebeizte Wolle in echten blaugrünen Tönen an.

Vollständig analog verlaufen die in obigen Beispielen beschriebenen Processe, wenn man an Stelle der dort verwendeten Basen andere primäre aromatische Amine anwendet.

Patentanspruch: 1. Verfahren zur Darstellung von violetten bis grünen Farbstoffen der Anthracenreihe, darin bestehend, dass man die in dem Patent 107 721 beschriebenen Bromderivate des Anthrachinons mit primären aromatischen Aminen condensirt.

2. Verfahren zur Überführung der nach I erhaltlichen Körper in wasserlösliche Sulfosäuren, darin bestehend, dass man die Condensationsprodukte mit Sulfurungsmitteln behandelt.

Schwarzer Baumwollfarbstoff der Actiengesellschaft für Anilinfabrikation (D.R.P. No. 107 996).

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung eines schwarzen Baumwollfarbstoffes durch Erhitzen von Oxynitrodiphenylaminsulfosäure (aus p-Amidophenol und o-Nitrochlorbenzol-p-sulfosäure) mit Schwefel und Schwefelalkalien.

Schwarzer Baumwollfarbstoff von Cassella & Cp. (D.R.P. No. 108 215.)

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung eines schwarzen substantiven Baumwollfarbstoffes, darin bestehend, dass man das aus Tetrazoditolyl und 1 Mol. Amidonaphtholdisulfosäure (Pat. 53 023) erhaltene und danach nochmals diazotirte Zwischenproduct einwirken lässt auf 2 Mol. m-Toluylendiamin.

Schwarze Baumwollfarbstoffe von Kalle & Cp. (D.R.P. No. 107 971).

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung schwarzer Baumwollfarbstoffe, darin bestehend, dass man die aus 1 : 2 : 4-Chlordinitrobenzol und Diamidophenol $\text{OH} : \text{NH}_2 : \text{NH}_2 = 1 : 2 : 4$ (erhalten durch Reduction des Dinitrophenols, Schmelzpunkt 113 bis 114°) bez. dem 2-Nitro-4-amidophenol erhaltenen Diphenylaminderivate mit Schwefel-natrium und Schwefel schmilzt.

Azofarbstoffe des Farbwerk Mühlheim vorm. Leonhard & Cp. (D.R.P. No. 107 516).

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung von Azofarbstoffen aus $\alpha_1 \alpha_4$ -Äthylamidonaphthol- β_2 , α_3 -disulfosäure, darin bestehend, dass diese Säure combinirt wird mit Diazoazobenzol, diazotirter Naphtionsäure, diazotirtem p-Nitranilin, diazotirter Dehydrothiolutuidinsulfosäure, der Diazoverbindung aus p-Amidosalicylsäure-azo- α -Naphtylamin, Tolidin-azo-Salicylsäure.

Schwefelhaltiger Farbstoff nach H. R. Vidal (D.R.P. No. 107 729).

Patentanspruch: Verfahren zur Herstellung eines braunen, Baumwolle direct färbenden schwefelhaltigen Farbstoffes, darin bestehend, dass man gemäss dem durch Patent No. 84 632 geschützten Verfahren anstatt der dort verwendeten Dioxybenzole Resorcin mit Schwefel in Gegenwart von Ammoniak erhitzt.