

zu vermeiden, regulire ich die Flamme so, dass der rothe Gluthkreis auf dem Drahtnetz kleiner ist, als der Boden des Bechers. Kocht der Inhalt der Becher lebhaft, so setze ich festes Ammonoxalat zu, und zwar anfangs nur einige Körnchen, weil bei grösserem Zusatz ein heftiges Aufschäumen eintritt, so dass die Flüssigkeit leicht überschäumen kann. Später kann man grössere Portionen des Oxalatsalzes zusetzen, ohne diesen Übelstand befürchten zu müssen. Mit dem Zusatz von festem Ammonoxalat wird so lange fortgefahrene, bis kein neuer weisser Niederschlag mehr entsteht, was bei einiger Übung leicht erkannt wird. Nun wird die Flamme gelöscht und wenn sich der Niederschlag abgesetzt hat, mit wässriger Oxalatlösung nachgeprüft, was aber nur da nothwendig ist, wo ein sehr reichlicher Niederschlag entstanden ist. Ich lasse nun über Nacht stehen, filtrire, wasche, verasche und glühe erst am nächsten Tage.

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

Von Dr. A. Buntrock, Elberfeld.

[Schluss von S. 247.]

#### Primäre Tetrazoazofarbstoffe.

An Verfahren, welche die Darstellung Diamingrün ähnlicher Farbstoffe zum Gegenstand haben, sind folgende zu nennen:

Zunächst stellen J. R. Geigy & Co. (amerikan. Pat. 628 233) aus diazotirtem o-Chlor-p-nitranilin und 1.8-Amidonaphthol-3.6-disulfosäure einen Monoazofarbstoff her, kuppeln diesen mit 1 Mol. einer Tetrazoverbindung, wie Tetrazodiphenyl, und lassen auf das so gewonnene Zwischenprodukt 1. Mol. eines Phenols, wie Salicylsäure, Phenol, Kreisol, Kresotinsäure, zur Einwirkung kommen. Die Farbstoffe färben Baumwolle in gut licht-, säure- und seifenechten grünen Tönen.

Die Basler chemische Fabrik vorm. Sandoz (franz. Pat. 287 971) erhält analoge Farbstoffe mittels Dichloranilin, Dichlortoluidin oder Trichloranilin:

1.8-Amidonaphthol-3.6-disulfos. ← Di-  
chloranilin  
Benzidin → Salicylsäure.

Diese grünen Farbstoffe zeichnen sich durch besondere Alkaliechtheit aus, und es scheint, dass die Alkaliechtheit durch die Gegenwart mindestens zweier Chloratome im Anilinrest bedingt ist; Farbstoffe aus Monochloranilin sind weniger alkaliecht, wenn auch im Übrigen die aus o-Monochloranilin erhältlichen Produkte recht werthvoll sind. Von Dichloranilinen werden verwendet: 1.3.4-, 1.4.5- und 1.2.4-Dichloranilin.

Die Salicylsäure der obigen Formel kann nach Sandoz & Co. übrigens auch durch m-Diamine, Naphtolsulfosäuren, Naphtylaminsulfosäuren, Dioxynaphtaline und Amidonaphtholsulfosäuren ersetzt werden und man erhält so blaue und graue bis schwarze Farbstoffe.

#### Polyazofarbstoffe.

Farbstoffe dieser Klasse stellt K. Oehler (D.R.P. 109 424) dar, indem er den aus 2 Mol. diazotirtem p-Nitranilin bez. Amidocetanilid und 1 Mol. Toluylendiaminsulfosäure erhaltenen Disazofarbstoff reducirt bez. verseift, den entstandenen Tetraamidodisazofarbstoff tetrazotirt und mit 2 Mol. 1.8-Amidonaphthol-3.6-disulfosäure oder 2.8-Amidonaphthol-6-sulfosäure, m-Phenyldiamin oder m-Toluylendiamin combinirt. Der tetrazotirte Tetraamidodisazofarbstoff kann auch zunächst mit 1 Mol. Amidonaphtholdisulfosäure H oder Amidonaphtholsulfosäure G zu einem Zwischenprodukt verbunden und dieses dann mit 1 Mol. der gleichen Amidonaphtholsulfosäuren, m-Diamine etc. combinirt werden.

Zum Schluss seien hier noch 2 Patente von W. Epstein (D.R.P. 103 660 und 103 685) aufgeführt, nach welchen braune Farbstoffe aus Diazoverbindungen des m-Phenyldiamins und m-Toluylendiamins hergestellt werden. Eine verdünnte Lösung von 2 Mol. m-Phenyldiamin und 3 Mol. Nitrit wird in verdünnte Salzsäure eingegossen, und die entstandene Diazolösung mit 2 Mol. Amidonaphtholsulfosäure G gekuppelt. Oder 3 Mol. Toluylendiamin werden mit 4 Mol. Nitrit diazotirt und nach erfolgter Diazotirung mit gleichfalls 2 Mol. Amidonaphtholsulfosäure-G umgesetzt.

#### Safraninazofarbstoffe.

Man hat sich bisher stets darauf beschränkt, bei der Darstellung von indoartigen Safraninazofarbstoffen auf 1 Mol. β-Naphtol auch nur 1 Mol. eines diazotirten Safranins zur Einwirkung zu bringen. Man ging hierbei von der Voraussetzung aus, dass β-Naphtol überhaupt nur fähig sei, mit 1 Mol. Diazosafranin zu kuppeln. Die Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning (D.R.P. 105 433 und 108 497) nun stellen blaue basische wasserlösliche Safranindisazofarbstoffe dar, indem sie auf 1 Mol. β-Naphtol 2 Mol. eines diazotirten Safranins in neutraler, saurer oder ammoniakalischer Lösung einwirken lassen. Ausgeführt wurde das Verfahren unter Verwendung von Phenosafranin und folgenden asymmetrischen Dialkylsafraninen: as. Dimethyl(äthyl)phenosafranin, Dimethyl(äthyl)tolusafranin, Dimethyl(äthyl)-phenotolusafranin, Dimethyl(äthyl)-pheno-

tolusafranin und Dimethyl(äthyl)o-tolu-p-tolusafranin.

Für den Fall, dass in den nach diesen Patenten erhaltenen Farbstoffen wirklich Safranindisazofarbstoffe und nicht blosse Gemische der normalen Monoazofarbstoffe mit verkochten Diazosafraninen vorliegen, wäre das Verfahren theoretisch recht interessant.

### Triphenylmethan- und Diphenyl-naphylmethanfarbstoffe.

Bei der Condensation von Tetraalkyldiamidobenzhydrol mit Aminen greift die CH-Gruppe des Hydroles stets in Parastellung zur Amidogruppe des aromatischen Amins ein, vorausgesetzt, dass das letztere die Parastellung unbesetzt hat. Nur die para-substituirten Amine liefern Condensationsprodukte, welche die CH-Gruppe in anderen Stellungen enthalten.

Die Actiengesellschaft für Anilinfabrikation (franz. Pat. 288308) hat nun gefunden, dass auch gewisse in Parastellung freie Amine, wie o-Toluidin und seine Alkylderivate, sich mit Tetraalkyldiamidobenzhydrolen in einer von der Regel abweichenden Stellung condensiren lassen, wenn als Condensationsmittel monohydratische Schwefelsäure angewendet wird. Die auf diesem Wege erhaltenen Leukobasen unterscheiden sich wesentlich von den auf gewöhnliche Weise erhaltenen; so entsteht durch Oxydation des aus Benzyl-o-toluidin und Tetramethyldiamidobenzhydrol bei Gegenwart von Schwefelsäuremonohydrat erhaltenen Condensationsproductes ein blaugrüner Farbstoff, während der auf gewöhnlichem Wege, d. h. bei Gegenwart verdünnter Säuren aus den gleichen Componenten erhaltenen Farbstoff blauroth färbt.

Das o-Toluidin kann ferner auch durch andere Amidoderivate der Benzolreihe ersetzt werden, in denen gleichwie im o-Toluidin und seinen Alkylderivaten, die Orthostellung zur Amidogruppe substituirt ist, und zwar hier durch Chlor, Brom, Nitrogruppen, Oxyäthyl- und Oxymethylgruppen (Zusatz vom 27. Juli 99, zum franz. Pat. 288308). Auch diese Substitutionsproducte, die also gleichfalls in Parastellung zur Amidogruppe frei sind, liefern bei der Condensation mit Tetraalkyldiamidobenzhydrolen in Gegenwart von Schwefelsäuremonohydrat Leukobasen, welche verschieden sind von den bei Zusatz verdünnterer Säuren erhaltenen Condensationsproducten.

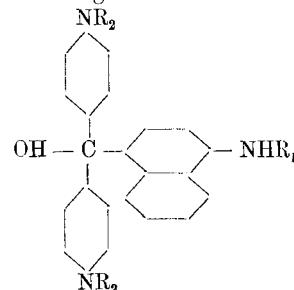
Die aus Tetraalkyldiamidobenzhydrol und o-Toluidin entstehenden Leukobasen lassen sich nach der Actiengesellschaft für Anilinfabrikation (franz. Pat. 293605) durch Diazo-tirene und Umkochen in die entsprechenden Oxyderivate überführen. Die letzteren können

leicht sulfirt werden und durch Oxydation der gewonnenen Leukosulfosäuren gelangt man zu grünlichblauen Farbstoffen.

Wolle blaugrün färbende Farbstoffe erhält auch die Clayton Aniline Co. (D.R.P. 108317), indem sie o-Nitrobenzaldehyd, o-Nitro-m-chlorbenzaldehyd und o-Nitrodichlorbenzaldehyd mit Methyl- bez. Äthylbenzylamin oder deren Sulfosäuren condensirt und die erhaltenen Leukoverbindungen oxydirt. Die Farbstoffe dürften sich indessen im Preise etwas theuer stellen.

**Diphenylnaphylmethanfarbstoffe:** Beim Sulfiren der basischen Farbstoffe, welche durch Condensation der Tetraalkyldiamidobenzophenone mit p-Alkyloxyphenyl- $\alpha$ -naphylamin erhalten werden, mit rauchender Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur entstehen, wie die Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. (franz. Pat. 288561) gefunden haben, sauerfärrende blaue Farbstoffe. Dieselben zeichnen sich durch sehr lebhafte reinblaue Nuancen und gutes Egalisirungsvermögen aus, bei im übrigen genügender Licht- und Alkaliechtheit.

In dem Zusatzpatente vom 29. Juli 99 zum franz. Pat. 288561 wird das vorstehende Verfahren der Erzeugung sauerfärbender Farbstoffe durch Sulfirung auf basische Farbstoffe von folgender allgemeiner Formel ausgedehnt:



in welcher R<sub>1</sub> einen Phenyl-, Tolyl-, Methyl- oder Äthylrest bezeichnet. Der aus dem Condensationsproduct von Tetramethyldiamidobenzophenon und Phenyl- $\alpha$ -naphylamin durch Sulfirung mit rauchender Schwefelsäure entstehende Farbstoff färbt Wolle im sauren Bade gleichfalls in klaren blauen Tönen.

In den Farbstoffen dieses Patentes liegen also Sulfosäuren der sog. Victoriablaufarbstoffe vor; sie eignen sich sowohl für die Färberei der Wolle als auch die der Halbwolle.

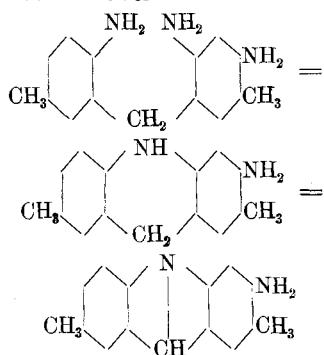
Polysulfosäuren erhalten die Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning (franz. Pat. 282128) aus Tetraalkyldiamidodiphenylnaphylmethanen durch energische Sulfirung mit rauchender Schwefelsäure. Die durch Oxydation aus diesen Polysulfosäuren gewonnenen Farbstoffe färben Wolle im sauren Bade grün; sie egalisiren gleichfalls sehr gut. Man löst beispielsweise 1 Mol. Naphtalin und 1 Mol.

Tetramethyldiamidobenzhydrol in der 5fachen Menge rauchender Schwefelsäure von 20 Proc. Anhydridgehalt und erwärmt einige Zeit auf 50—60°.

Auch die Naphtalindisulfosäuren lassen sich mit Tetraalkyldiamidobenzhydrolen condensiren und liefern (franz. Pat. 282 271, Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning) Leukodisulfosäuren, welche durch Oxydation in sehr wasch- und lichtechte, gut egalisirende grüne Farbstoffe übergeföhrt werden. Während die Condensation der Naphtalinmonosulfosäuren mit den Tetraalkyldiamidobenzhydrolen bei Gegenwart von concentrirter, 66 grädiger Schwefelsäure und bei gewöhnlicher Temperatur vorgenommen wird, geschieht die Condensation der Disulfosäuren bei Gegenwart von Schwefelsäure-Monohydrat oder schwach rauchender Schwefelsäure und auf dem Wasserbade.

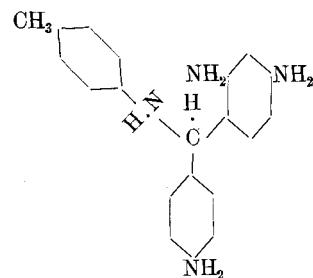
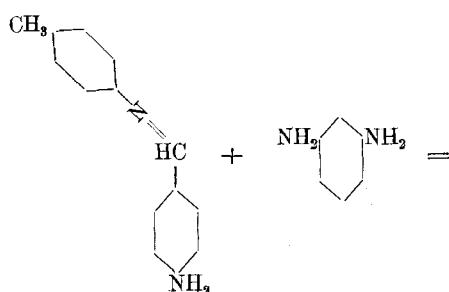
#### Akridinfarbstoffe.

Die durch Erhitzen von o-Amidobenzylanilin oder dessen Homologen mit m-Diaminen, wie m-Toluylendiamin, entstehenden Triamidodiphenylmethanderivate (D.R.P. 107 718) gehen nach dem D.R.P. 107 626 der Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning unter Ammoniakabspaltung und Oxydation in Amidokridinfarbstoffe über:



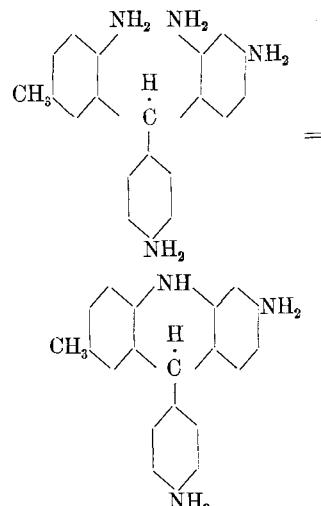
Die erhaltenen gelben basischen Farbstoffe eignen sich zum Färben tannirter Baumwolle und zum Färben von Leder.

Mit p-Amidobenzylidenverbindungen primärer Amine, deren p-Stellung besetzt ist, liefern die m-Diamine bei 180° nach Untersuchungen der gleichen Firma (D.R.P. 106 719) zunächst Leukoauramine:



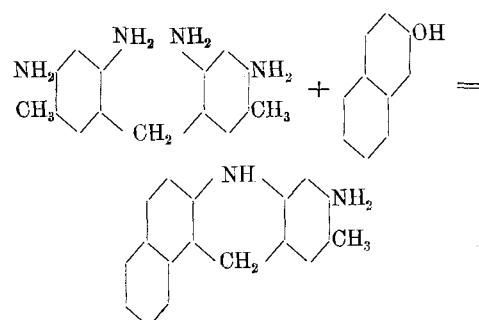
welche sich in Triphenylmethanderivate umlagern.

Da die Parastellung des mit dem Stickstoff gebundenen Amins besetzt ist, greift das Methankohlenstoffatom des Leukoauramins in die Orthostelle zum Stickstoff ein und unter Ammoniakabspaltung geht der Triphenylmethankörper in ein Dihydroakridinderivat über, das sich zu dem Akridinfarbstoffe oxydirt:

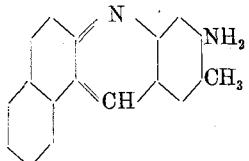


Die wässrige Lösung des Farbstoffes besitzt eine röhlich gelbe Farbe und zeigt starke gelbgrüne Fluorescenz. Tannirte Baumwolle und Leder werden röhlichgelb gefärbt.

Rothgelbe Akridinfarbstoffe erhält auch F. Ullmann (D.R.P. 104 667). Trägt man das aus 1 Mol. Formaldehyd und 2 Mol. m-Toluylendiamin erhältliche Tetraamidoditolymethan in erhitzeß β-Naphtol ein, so entsteht unter Abspaltung von 1 Mol. m-Toluylendiamin und Wasser Leukoamidotolunaphto-akridin:

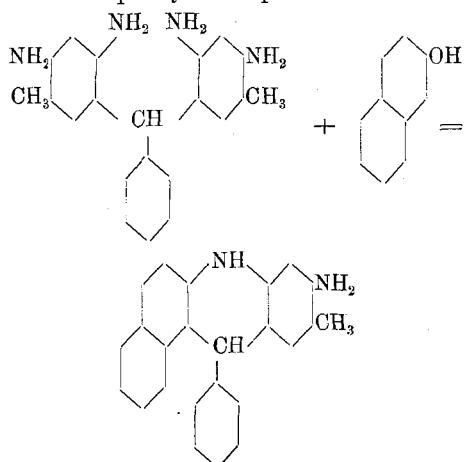


+ m-Toluylendiamin und H<sub>2</sub>O. Die Leukoverbindung wird durch gelinde wirkende Oxydationsmittel in den Farbstoff:



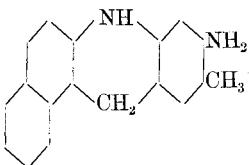
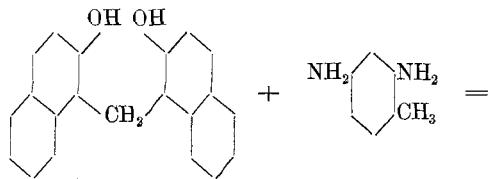
übergeführt. Tannirte Baumwolle und Leder wird in rothgelben, phosphinähnlichen Tönen angefärbt. Durch 4 proc. rauchende Schwefelsäure entsteht aus dem Farbstoffe eine Wolle gelb färbende Sulfosäure.

Statt des Tetraamidoditolylmethans kann auch das aus 1 Mol. Benzaldehyd, bez. dessen Substitutionsproducten und 2 Mol. m-Diamin entstehende substituierte Triphenylmethan auf β-Naphtol zur Einwirkung gebracht werden (D.R.P. 108 273). So entsteht aus Tetraamidoditolylphenylmethan und β-Naphtol zunächst unter m-Toluylendiaminabspaltung das Leukoamidophenyltolunaphtoakridin:



+ m-Toluylendiamin. Das Leukoamidophenyltolunaphtoakridin geht durch Oxydation in Phenylamidotolunaphtoakridin über. Die Lösung des letzteren ist orangegelb und fluorescirt stark grün.

Einen mit dem nach obigem D.R.P. 104 667 darstellbaren Naphtoakridin identischen Farbstoff erhält F. Ullmann (D.R.P. 104 748) durch Einwirkung von m-Toluylendiamin bei 150—200° auf das aus 2 Mol. β-Naphtol und 1 Mol. Formaldehyd entstehende β-Dioxidinaphtylmethan. Hierbei entsteht unter Abspaltung von β-Naphtol die Leukoverbindung des Amidotolunaphtoakridins:



+ β-Naphtol und H<sub>2</sub>O. Die Leukoverbindung wird durch den Luftsauerstoff in den Farbstoff des D.R.P. 104 667 (s. oben) übergeführt.

#### Oxazine und Thiazine.

Durand, Huguenin & Co. (D.R.P. 104 625) fanden, dass die durch Einwirkung von salzsaurer Nitrosodiäthylanilin, Nitrosodimethylanilin oder salzsaurer Dimethyl- bez. Diäthylamidoazobenzol auf Gallussäure, Gallussäuremethyläther oder Gallaminsäure erhältlichen Gallocyaninfarbstoffe beim Erhitzen mit schwefligsauren Salzen in neutraler oder saurer Lösung in neue Farbstoffe übergehen. Je nach den Versuchsbedingungen gelangt man bei jedem Farbstoffe zu einer Mischung von 3 Derivaten, von denen 2 Schwefel enthalten, während das dritte Leukogallocyanin darstellt. Diese Derivate können für sich oder miteinander gemischt, in der Färberei und Druckerei Verwendung finden.

Statt mit Sulfiten können die Gallocyaninfarbstoffe auch mit Bisulfiten oder freier schwefliger Säure behandelt werden (D.R.P. 105 736).

Die Acetylverbindung des Leukomethylenblaus hat neuerdings wieder G. Cohn (D.R.P. 103 147) dargestellt. Dieselbe ist indessen von Berthsen (Annalen 1885, Bd. 230, S. 73) bereits vor langen Jahren, wenn auch nicht im Zustande besonderer Reinheit, hergestellt worden.

#### Oxyketonfarbstoffe.

Das bei der Naphtazarindarstellung aus 1,5-Dinitronapthalin entstehende, in verdünnter Schwefelsäure mit blauer Farbe lösliche Zwischenprodukt lässt sich durch Reduction in eine schwerlösliche Leukoverbindung überführen, welche direct oder besser in Form der Bisulfitverbindung zum Schwarzfärben und Drucken chromirter Wolle Verwendung finden kann (D.R.P. 101 371; Badische Anilin- und Soda-fabrik).

Diese Leukoverbindung nun wird nach der Badischen Anilin- und Soda-fabrik (D.R.P. 108 551) durch Oxydation sehr leicht wieder in das Naphtazarinzwischenprodukt selbst übergeführt, so dass das Zwischenprodukt auf diesem Umwege, Reduction und Oxydation, leicht in reinem Zustande gewonnen werden kann. Die Leukoverbindung wird nämlich in alkalischer Lösung durch Einleiten von Luft oxydiert, wobei das Natriumsalz des

Zwischenproductes entsteht, und dieses geht bei der Behandlung mit organischen Säuren, wie Essigsäure, in reines Naphtazarinzwischenproduct über. Durch Kochen mit Mineralsäuren übrigens wird aus dem Natriumsalz des Zwischenproductes Naphtazarin selbst abgeschieden.

Das Naphtazarinzwischenproduct färbt Wolle nur mässig an; dagegen liefert die Bisulfitverbindung dieses Körpers auf gebeizter oder ungebeizter und nachchromirter Wolle grünschwarze Färbungen.

Die durch Reduction aus dem Naphtazarinzwischenproduct hergestellte Leukoverbindung geht durch Behandlung mit rauchender Schwefelsäure in einen Farbstoff über, welcher gebeizte und ungebeizte Wolle in äusserst klaren blauen Tönen färbt (D.R.P. 106 029; Badische Anilin- und Soda-fabrik). Bei Behandlung dieses blauen Farbstoffes mit Reductionsmitteln, wie Zinnsalz und Salzsäure oder Natriumhydrosulfit, entsteht die zugehörige Leukoverbindung, die Wolle ebenfalls rein blau färbt.

Wird der vorstehend aufgeführte, durch Sulfiren der Leukoverbindung des Naphtazarinzwischenproductes erhältliche, leicht wasserlösliche blaue Farbstoff mit verdünnter Salzsäure einige Zeit gekocht, so geht er in eine Sulfosäure des Naphtazarins über, die ungebeizte Wolle im sauren Bade in braunrothen, durch Nachchromiren in Tiefschwarz umschlagenden Nüancen anfärbt (D.R.P. 106 033; Badische Anilin- und Soda-fabrik).

Derselbe blaue Farbstoff geht nach weiteren Angaben der Badischen Anilin- und Soda-fabrik (D.R.P. 108 414) beim Erhitzen mit aromatischen Aminen in wasserunlösliche grüne Derivate über, welche beim Sulfiren grüne, Wolle direct färbende wasserlösliche Farbstoffe liefern. Ganz andere Reactionsproducte entstehen aus dem leicht löslichen blauen Farbstoffe des D.R.P. 106 029 (s. oben), wenn dieser mit den Salzen aromatischer Amine in wässriger Lösung gekocht wird; man erhält dann blaue Farbstoffe, die in Wasser schwer löslich sind und sich durch Lichtecheinheit besonders auszeichnen (D.R.P. 108 415).

Das Naphtazarinzwischenproduct kann übrigens auch mit Oxydationsmitteln in einen schwer löslichen, am besten in Form seiner Bisulfitverbindung verwendbaren schwarzen Beizenfarbstoff umgewandelt werden (D.R.P. 101 372; Badische Anilin- und Soda-fabrik); dieses Oxydationsproduct, das auch durch vorsichtige Reduction wieder in das Zwischenproduct zurückverwandelt zu werden scheint, lässt beim Kochen mit organischen Säuren, gleich wie das Verfahren des D.R.P. 108 551

(s. oben) ein besonders reines Naphtazarinzwischenproduct entstehen (D.R.P. 108 552).

Durch Condensation der Dinitroanthracinone mit primären aromatischen Aminen erhält die Badische Anilin- und Soda-fabrik (D.R.P. 106 227) unter Austausch der  $\text{NO}_2$ -Gruppen gegen die Aminreste Dialphydiamidoanthracinone. Diese Verbindungen lassen sich durch Behandlung mit Chlor oder Brom in Halogenderivate überführen, welche ihrerseits wieder, da sie leicht reactionsfähige Halogene enthalten, mit primären aromatischen Aminen unter Bildung grüner wasserunlöslicher Farbstoffe reagiren (D.R.P. 109 261). Die in Wasser löslichen Sulfosäuren der letzteren färben chromgebeizte und auch ungebeizte Wolle in sehr lichteichten grünen Tönen.

Aber auch schon die aus Dinitroanthracinonen und primären aromatischen Aminen entstehenden Körper, die als solche keine Verwandtschaft zur Faser zeigen, liefern bei der Sulfirung werthvolle lichtechte wasserlösliche Farbstoffe; dieselben färben indessen Wolle bordeauxrot und rothviolett bis gelbrot (D.R.P. 108 274).

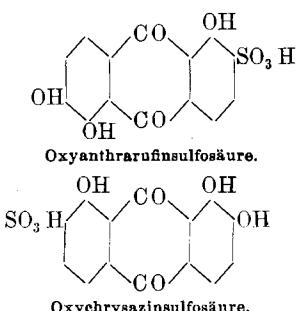
Die Condensation von Nitroanthracinonen mit aromatischen Aminen ist zwar eine schon weit zurückliegende Beobachtung (vgl. Auerbach, das Anthracen und seine Derivate 1880, Seite 77), die Badische Anilin- und Soda-fabrik hat indessen das Verdienst, die Natur dieser Verbindungen erkannt zu haben.

Bromderivate des Anthracinons erhalten die Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. (D.R.P. 107 721) durch Einwirkung von Brom auf in rauchender Schwefelsäure gelöstes Anthracinon. Aus dem bei verhältnismässig niederer Temperatur erhaltenen Reactionsproduct lassen sich durch Extraction mit heissem Nitrobenzol zwei von einander verschiedene Bromderivate gewinnen. Lässt man auf diese siedende primäre Amine einwirken (D.R.P. 107 730), so gelangt man leicht und glatt zu Producten, welche durch Behandlung mit Sulfurungsmitteln in violette resp. blaugrüne bis gelbgrüne echte Wollfarbstoffe übergeführt werden können.

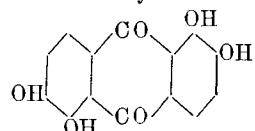
Grüne Farbstoffe erhält die genannte Firma (D.R.P. 101 919 und 105 634) auch in folgender Weise:  $\alpha$ - und  $\beta$ -Nitroanthracinonsulfosäure wird mit Schwefelsesquioxyd behandelt, wobei durch Umlagerung der intermediär sich bildenden, nicht isolirbaren Hydroxylaminverbindungen Amidooxyanthracinonsulfosäuren entstehen, welche dann mit primären aromatischen Basen unter Zusatz von Reductionsmitteln auf 100—120° erhitzt werden. Hierbei entsteht z. B. unter Verwendung von p-Toluidin die Chinizingrün-sulfosäure.

Die Condensationsproducte des Purpurins mit 1 oder 2 Mol. eines aromatischen Amins liefern beim Behandeln mit 1 oder 2 Mol. Salpetersäure, besonders glatt in Gegenwart von Borsäure, neue Nitroproducte, welche gleichfalls werthvolle Farbstoffe darstellen und chromirte Wolle in sehr echten röthlich bis grünlich schwarzen Nüancen anfärben (D.R.P. 103 396; Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co.). Die Nitrogruppe tritt hierbei in die Seitenkette ein, nicht in den Anthracinonkern.

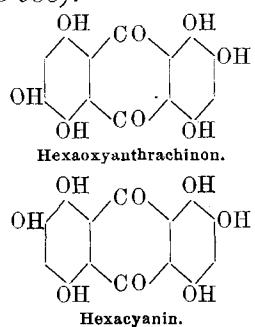
Durch Verschmelzen der Anthrarufindsulfosäure und Chrysazindisulfosäure mit Alkalien werden, wie die Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. (D.R.P. 103 686) gefunden haben, die Oxyanthrarufin- bez. Oxychrysazinsulfosäure von folgender Constitution erhalten:



Die Trioxanthrachinonsulfosäuren lassen sich nun durch weiteres Verschmelzen mit Alkali, ebenso wie auch die Anthrarufin- bez. Chrysazindisulfosäuren direct, in die entsprechenden Tetraoxanthrachinone, z. B.:



überführen, Producte, welche sich durch Kry stallisationsfähigkeit auszeichnen und nicht nur als Farbstoffe verwendbar sind, sondern auch durch Oxydation in die werthvollen Alizarincyanine umgewandelt werden können (D.R.P. 103 988):

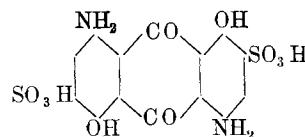


Zur Darstellung von blauen bis violetten Farbstoffen aus den Halogenderivaten der

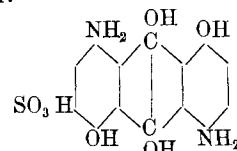
Diamidoanthrachinone, erhalten durch Einwirkung von Chlor oder Brom auf Diamidoanthrachinone (D.R.P. 104 901), behandeln die Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. (D.R.P. 110 768) die Halogenderivate mit rauchender Schwefelsäure. Die Farbstoffe färben sowohl chromirte als auch ungebeizte Wolle. Es ist zweckmässig zur Darstellung der neuen Farbstoffe direct von den Diamidoanthrachinonen auszugehen und dementsprechend die Halogenisirung und die Umwandlung der erhaltenen Halogenderivate in Farbstoffe zu einer Operation zu vereinigen.

Die Einwirkung von rauchender Schwefelsäure auf die Halogendiamidoanthrachinone nimmt einen wesentlich anderen Verlauf, wenn man bei Gegenwart von Borsäure arbeitet. In diesem Falle entstehen grünblaue walkechte Beizenfarbstoffe, die in Wasser schwer löslich sind (D.R.P. 110 769).

Aus der Diamidoanthrarufindisulfosäure



erhalten die gleichen Farbenfabriken (D.R.P. 108 578) durch Reduction unter Abspaltung der in  $\beta$ -Stellung befindlichen negativen Sulfogruppe eine Leukomonosulfosäure folgender Constitution:



Auch die Diamidochrysazindisulfosäure liefert bei der Reduction eine analoge Leukomonosulfosäure. Durch Oxydation werden beide Leukoverbindungen in die Diamidoanthrarufinmono- und die Diamidochrysazinmonosulfosäure übergeführt, welche ungebeizte Wolle in schönen blauen und echten Tönen färben (D.R.P. 110 880). Das Verfahren gestattet also die Darstellung der Diamido monosulfosäuren in einfacher und glatter Weise.

Eine interessante Überführung solcher Producte, die, wie die Amidoanthrachinone, p-Diamidoanthrarufin etc., an und für sich als Farbstoffe nicht verwendbar sind, in kräftige Säurefarbstoffe, ist gleichfalls von den Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. (D.R.P. 112 115) angegeben worden. Das Verfahren beruht auf der Einwirkung von Formaldehyd und schwefligsauren Salzen auf Amidoanthrachinone und deren Derivate, wie Amidoxyanthrachinone und ihre Sulfosäuren, unter Zusatz von wenig Schwefelsäure. Hierbei

tritt der Methylsulfosäurerest in die Amido-gruppe ein. Die erhaltenen Farbstoffe färben Wolle im sauren Bade in rothen bis grün-blauen Nüancen.

Ausser den beiden im Vorstehenden aufgeführten Firmen haben auch die Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning auf dem Gebiete der Alizarinfarben eine rege Thätigkeit entwickelt.

Bekanntlich entstehen aus Anthrachinon-sulfosäure und den beiden Anthrachinondisulfosäuren beim Erhitzen mit Natronlauge und Kalilauge-Oxyanthrachinon-bez. Anthra-flavinsäure und Isoanthraflavinsäure nur unter gleichzeitiger Bildung von Alizarin oder Flavo- und Anthrapurpurin. Die Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning nun erhalten (franz. Pat. 282 937) von Polyhydroxylderivaten freie Oxyanthrachinone und Oxyanthrachinon-sulfosäuren, wenn sie die Anthrachinonsulfosäuren mit den Hydroxyden der alkalischen Erden, wie gelöschem Kalk, erhitzen. Von dem in D.R.P. 17 627 beschriebenen Verfahren unterscheidet sich das vorstehende im Wesentlichen dadurch, dass hierbei die Schmelze mit den Hydroxyden der alkalischen Erden ausgeführt wird, während in dem dort beschriebenen Verfahren der Überschuss des bei der Alizarinschmelze angewendeten Ätzalkalis wieder gewonnen werden soll, der Zusatz der Hydrate alkalischer Erden zur Schmelze also nur zur Bildung unlöslicher Lacke des Alizarins und der Purpurine dient.

Beim Erhitzen der Amidoxyanthrachinon-sulfosäuren mit gelinde wirkenden Oxydationsmitteln, wie Bleisuperoxyd, Mangansuperoxyd, Chlorkalk, Ferrisalzen, Chromaten, Persulfaten, Salpetersäure etc. in saurer alkalischer oder neutraler wässriger Lösung entstehen nach dem D.R.P. 104 244 der Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning glatt die entsprechenden Polyoxyanthrachinonsulfosäuren. So entsteht aus Diamidodisulfoanthra-flavinsäure (D.R.P. 99 611) eine Tetraoxyanthrachinondisulfosäure, ein durch Metallsalze fixirbarer Beizenfarbstoff. Mit Alaun nachträglich entwickelt, entstehen blaurothe, mit Fluorchrom rein violette Töne. Aus der Diamidoanthrachrysondisulfosäure (D.R.P. 73 684) entsteht eine Hexaoxyanthrachinon-disulfosäure.

Auch die nach dem Verfahren des D.R.P. 6 526 dargestellten Gemenge von Amidoxyanthrachinonsulfosäuren lassen sich durch Behandlung mit Oxydationsmitteln (D.R.P. 107 238) in Polyoxyanthrachinonsulfosäuren überführen. Desgleichen können die genannten Amidoxyanthrachinonsulfosäuren auch durch Erhitzen mit den Hydroxyden der alkalischen Erden unter Druck in Polyoxyanthrachinon-

sulfosäuren umgewandelt werden (D.R.P. 104 750); hierbei wird nicht etwa die Sulfo-gruppe abgespalten, sondern die Sulfosäure als solche bleibt intact und nur die Amido-gruppen werden durch Hydroxyl ersetzt.

Eine Wolle im sauren Bade und auf Vorbeize roth färbende Diamidoanthraflavin-säure erhalten die Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning (D.R.P. 112 179) durch Reduction der Dinitroanthraflavinsäure; die letztere entsteht durch Nitrirung der Anthra-flavinsäure in concentrirter schwefelsaurer Lö-sung. Die mit Diamidoanthraflavinsäure er-haltenen Färbungen werden durch nachträg-liche Behandlung mit Kaliumbichromat in ein waschechtes Rothbraun übergeführt.

Den Ersatz der Nitrogruppen im Anthra-chryson durch aromatische Amine behandelt das französische Patent 277 366 und dessen Zusatz vom 7. Januar 1899. Bringt man 1 Mol. Tetranitroanthrachryson in wässriger Lösung mit 2 Mol. eines aromatischen Amins zur Reaction, so entstehen alkalilösliche Farbstoffe, indem 2 Nitrogruppen durch aro-matische Reste ersetzt werden. Die erhal-tenen Farbstoffe färben chromirte Wolle meist blauschwarz.

Wie das Tetranitroanthrachryson lässt sich auch das Dinitroanthrachryson mit aromati-schen Aminen in wässriger Lösung unter Austausch der Nitrogruppen durch aromatische Aminreste combiniren. Auch diese Farbstoffe färben gebeizte Wolle meist schwarz.

## Ueber die Fluorbestimmung in Zinkblenden.

Von Dr. Eug. Prost.

In No. 5 dieser Zeitschrift ist ein von Dr. Bullnheimer verfasster Artikel „Über die Fluorbestim-mung in Zinkblenden“ erschienen, in welchem der Verfasser, unter Bezugnahme auf eine von mir und F. Balthasar über denselben Gegenstand ver öffentlichte Arbeit<sup>1)</sup>, die Resultate mittheilt, die derselbe nach dem von uns angegebenen Verfahren der Fluorbestimmung in Mischungen von Blende, Flussspath und Quarzpulver erhalten hat, und zwar

	Proc. Fluor berechnet	Proc. gefunden	Differenz
1. Versuch	3,29	2,66	-- 0,63
2. -	3,29	2,53	- 0,76
3. -	4,04	3,24	- 0,80

Ich glaube jedoch bemerken zu müssen, dass die von Dr. Bullnheimer gefundenen Abweichungen von dem wahren Fluorgehalt der zur Analyse an-gewandten Mischungen beträchtlich grösser sind als diejenigen, die sich bei genauer Einhaltung des von uns beschriebenen Verfahrens erzielen lassen, und die wir in der That seiner Zeit erzielt

<sup>1)</sup> Sur le dosage du fluor dans les blendes par E. Prost et F. Balthasar. Bull. de l'Assoc. belge des chimistes (No. 11. T. XIII. Novembre 1899).