

Referate.

II. 13. Stärke und Stärkezucker.

Erich Ewers. Über Bestimmung des Stärkegehaltes auf polarimetrischem Wege. (Z. öff. Chem. 14, 8—19. 15./1. 1908. [7./10. 1907]. Magdeburg.) Im Gegensatz zu *Lin t n e r* (Z. Unters. Nahr.- u. Genußm. 14, 205 [1907]) hält Verf. die Ausführung eines blinden Versuches zur Berücksichtigung der Drehung der löslichen Kohlenhydrate für unbedingt erforderlich. Es wird dann eine eingehende Beschreibung einer abgeänderten Ausführungsweise des vom Verf. früher (Z. öff. Chem. 11, 407 [1905]) angegebenen polarimetrischen Stärkebestimmungsverfahrens mitgeteilt, wonach das erstrebte Ziel, ein einfaches und genaues Verfahren zur Stärkebestimmung auf polarimetrischem Wege erreicht zu sein scheint. Das Verfahren, dessen Ausführung etwa 2 Stunden in Anspruch nimmt, eignet sich neben seiner allgemeinen Anwendbarkeit bei der Untersuchung aller stärkehaltigen Stoffe besonders zur Wertbestimmung der Rohstoffe und Erzeugnisse der Stärkefabrikation und der stärkehaltigen Rohstoffe der Gärungsgewerbe. *C. Mai.*

Breitmühle als Nachzerkleinerungsmaschine für die Stärkefabrikation. (Nr. 189 020. Kl. 89k. Vom 9./2. 1907 ab. Firma *J. Martens* in Frankfurt a. M.)

Patentanspruch: Als Nachzerkleinerungsmaschine der Stärkefabrikation dienende Mühle mit senkrecht stehendem Mahlgang, dadurch gekennzeichnet, daß an der drehbaren Mahlscheibe innerhalb der ringförmigen Mahlfläche eine Kreiselpumpe angeordnet ist, welche das ihr zugeführte Mahlgut gleichmäßig über den ganzen Mahlgang verteilt. *Karsten.*

Verfahren und Vorrichtung zum Pressen der Rückstände aus der Stärkefabrikation o. dgl. (Nr. 192 102. Kl. 89k. Vom 12./1. 1907 ab. *Sudenburger Maschinenfabrik u. Eisengießerei, A.-G.* in Magdeburg-Sudenburg.)

Patentanspruch: Verfahren und Vorrichtung zum Pressen der Rückstände aus der Stärkefabrikation o. dgl., dadurch gekennzeichnet, daß über einen horizontalen rostartigen Preßtisch eine nach Art einer Gelenkkette hergestellte Transportvorrichtung schrittweise geführt wird, in deren Durchbrechungen das Preßgut beim Stillstand der Transportvorrichtung mittels eines über dem Preßtisch vorgesehenen Preßstempels eingedrückt wird, worauf das Preßgut nach beendeten Preßvorgange beim Lüften des Preßstempels weitergeführt und eventl. schließlich mittels eines Speichenrades o. dgl. ausgestoßen wird. —

Die Vorrichtung hat gegenüber den bisher üblichen Schneckenspindelpressen mit zylindrischem Mantelsiebblech den Vorzug, daß ein Zusetzen der Sieblöcher weniger leicht eintritt, und das Reinigen und Auswechseln der Siebe erleichtert wird. *Kn.*

II. 17. Farbenchemie.

Pelet und Garuti. Volumetrische Bestimmung der Farbstoffe. (Rev. mat. col. 11, 269 [1907].) Versuche, Farbstofflösungen mit Titanchlorür, mit

anderen Farbstofflösungen (z. B. basische mit sauren), mit Jodlösung zu titrieren, und Beschreibung der Fälle, in denen je eine dieser Methoden die beste ist. (Wir halten immer noch die Probe durch Herstellung einer Vergleichsfärbung mit einem gegebenen Standard unter genau gleichen Bedingungen für die beste und die einzige allgemein anwendbare Methode. *D. Ref.*) *Krais.*

Pelet und V. Garuti. Volumetrische Bestimmung von Farbstoffen. 1. Mitteilung: Bestimmung basischer Farbstoffe mittels saurer Farbstoffe. (Bil. Soc. vaudoise des sciences naturelles 43, 1—29 [1907].)

Methylenblau in ca. 1%iger Lösung läßt sich am besten mit Krystallponceaulösung (0,25%ig) titrieren; Safranin mit Helvetiablauf oder Naphtholgelb S; Fuchsin mit Alkaliblauf, Helvetiablauf oder besser noch Lichtgrün S bläulich. Umgekehrt kann Methylenblau zur Titration einer Reihe von Ponceaumarke dienen. Auramin kann mit Congorot und anderen Farbstoffen bestimmt werden. Ist die Endreaktion unscharf, so kann nach *Dutoit* durch Leitfähigkeitsbestimmung der Punkt bestimmt werden, bei welchem die Fällung des Lackes vollendet ist. *Schwalbe.*

Pelet und V. Garuti. Desgleichen. 2. Mitteilung. Bestimmung einiger basischer Farbstoffe mit Hilfe von Jod-Jodkaliumlösung. (Bil. Soc. vaudoise des sciences naturelles 43, 30—38 [1907].)

Fuchsinl. wird durch Jod-Jodkaliumlösung (ca. 2,6 g Jod im Liter) aus wässriger Lösung gefällt und kann so quantitativ bestimmt werden. Das Gleiche gilt vom Methylenblau, Safranin und Chrysoidin. *Schwalbe.*

P. Rohland. Über die Ionen- und chromophore Indicatorentheorie. (Berl. Berichte 40, 2172 bis 2174 [1907].)

Die chromophore Indicatorentheorie hat keine größere Wahrscheinlichkeit, als die Ionentheorie. Erstere gerät in Denkschwierigkeiten; so ist z. B. bei der Entfärbung von Phenolphthalein in sehr stark alkalischer Lösung die Annahme der Bildung einer Lactongruppe notwendig. Die Rotfärbung auf Zusatz von Wasser beweist die Unzulänglichkeit der Theorie. Beim Methylenorange findet das Auftreten von Mischfarbe keine zureichende Erklärung, bei größerer Konzentration von Wasserstoffionen müßte Umlagerung eintreten, bei geringerer Konzentration unterbleiben. Die Ionentheorie gestattet viel einfachere Erklärungen. *Schwalbe.*

A. Hantzsch. Desgleichen. (Berl. Berichte 40, 3017—3020 [1907].)

Die Behauptung *Rohlands*, daß farblose Stoffe durch bloße Dissoziation farbige Ionen bilden, ist nicht bewiesen, wohl aber, daß an sich farblose Stoffe durch Isomerisation farbige Ionen liefern. Die Farblosigkeit des Phenolphthaleins ist nicht auf hohe Alkalikonzentration beschränkt, nach *Green* und *Perkin* ist die Lösung beim Abstumpfen des Alkalis auch in großer Verdünnung zunächst farblos, wird erst beim Erhitzen wieder rot, was nur chemisch erklärt werden kann. Die Geschwindigkeit der Umlagerung kann sehr wohl von der Größenordnung

der Ionenreaktionen sein, solche Fälle sind von Hantzsch und Osswald beobachtet worden.

Schwalbe.

Hugo Kauffmann. Die Fluoreszenz- und Auxochromtheorie. Erwiderung an Hrn. Prof. Hantzsch. (Berl. Berichte 40, 2338—2340 [1907].)

Kauffmann berichtigt einige unrichtige Zitate in seinen Arbeiten.

Schwalbe.

A. Hantzsch. Fluoreszenz und chemische Konstitution. Erwiderung an Hrn. H. Kauffmann. (Berl. Berichte 40, 3536—3543 [1907].)

Entgegen den Angaben von Kauffmann fluorescieren völlig reine Salze sowohl der Hydrochinondisulfosäure als auch der Resorcindisulfosäure in rein wässriger Lösung überhaupt nicht. Die von Kauffmann beobachtete starke Fluoreszenz ist auf Spuren von Zersetzungsprodukten zurückzuführen, die schon durch minimale Mengen von Alkali gebildet werden können. — Die von Kauffmann gebrachten angeblichen unrichtigen Zitate, aus dessen Arbeiten erklären sich durch Schreibfehler. Dagegen finden sich in Kauffmanns Arbeiten so zahlreiche Widersprüche, daß die experimentellen Grundlagen der Fluoreszenz- und Auxochromtheorie als teils unsicher, teils unrichtig zu gelten haben. Die Theorie bietet daher nicht einen neuen sicheren Weg zur Konstitutionsbestimmung, sondern ist zur Konstitutionsbestimmung von isomerisierbaren Stoffen vollkommen wertlos.

Schwalbe.

Hugo Kauffmann. Teilbarkeit der Valenz. (Berl. Berichte 40, 2341—2352 [1907].)

Die Fluoreszenz kommt durch das Zusammenwirken zweier Arten von funktionell verschiedenen Atomgruppen zustande. Die Gruppen der einen Art, die Luminophore, bilden den eigentlichen Sitz der Lumineszenz, die der zweiten Art, die Fluorogene, wandeln Lumineszenz in Fluoreszenz um. Die kräftigsten Luminophore finden sich in farblosen Stoffen. Dasjenige Fluorogen, das sich in der intensiven und vertiefter farbigen Verbindung vorfindet, ist das wirksamste. Fluorogene sind zugleich Chromophore, und zwar starke Fluorogene zugleich auch starke Chromogene. Je vertiefter bei Stoffen mit gleichem Luminophor die Lumineszenzfarbe ist, ein desto wirksameres Fluorogen hat die Fluoreszenz zuwege gebracht. Die sehr starken Chromophore, wie sie in den kräftigsten Fluorogenen vorliegen, beanspruchen bei ihrer Bindung an einem Benzolring sehr viel Partialvalenz, und zwar um so mehr, je höher der Grad ihrer chromophoren Wirksamkeit ist. Diejenigen Chromophore, die erst nach Verkettung mit Partialvalenz abgebenden Gruppen Farbe erzeugen, werden als unselbständige Chromophore bezeichnet. Die Chromophore, welche ohne Partialvalenz zu beanspruchen, Farbe entwickeln, werden als selbständige Chromophore unterschieden. Zu den selbständigen Chromophoren gehören Azo- und Nitrosogruppe. Die unselbständigen Chromophore umfassen die Fluorogene; hierher gehören Carboxyl-, Carbonyl-, Nitrogruppe, Äthylbindung. Bezüglich der Verbindungen und Formeln mit Partialvalenzen vergleiche man das Original.

Schwalbe.

1. Albert Scheurer, Camille Schön und Eugène Wild. Die Aktinometrie in ihrer Anwendung zur Be-

stimmung der Lichtechtheit der Farben. Bericht über die Abhandlung von Paul Dosne. 2. Albert Scheurer. Belichtung von Farben auf baumwollenem Gewebe; Einfluß des Lichtes und der Feuchtigkeit. (Veröff. ind. Ges. Mülh. 77, 320—329. Sitzung vom 29./5. 1907.)

Zu 1. Die Abhandlung von Dosne stammt aus dem Jahre 1900 und sollte von einem dazu ernannten Ausschuß geprüft werden. Dieser hat sich in Erkenntnis der großen Schwierigkeiten, die sich einer erschöpfenden Bearbeitung der mannigfaltigen, höchst interessanten und für die Praxis wichtigen Fragen entgegenstellen, darauf beschränkt, die beste Methode zur Belichtung von Färbungen ausfindig zu machen und die mittels des Bellanischen Aktinometers erhaltenen Ergebnisse mit den bei direkter Belichtung erzielten zu vergleichen, unter Anwendung von Indigoküpenausfärbungen. Letzterer Farbstoff wurde gewählt, weil er ohne Beizen sich färben läßt und in hellen Tönen ausreichende Veränderlichkeit durch Licht aufweist. Hierbei ergab sich, daß ganz bestimmte Bedingungen in bezug auf die Aufstellung der Versuchsobjekte, insbesondere in bezug auf den Neigungswinkel der Belichtungstafeln gegen die Horizontale, innezuhalten sind. Von Bedeutung erwies sich der Umstand, ob man die Belichtungsproben mit Glas bedeckt oder nicht, und ob sie fest oder lose gegen das Glas angedrückt wurden. Deshalb empfiehlt es sich, wie bekannt, die Proben frei zu belichten. Ein Vergleich des Bellanischen Aktinometers, welches die thermischen Einheiten mißt, ist wegen der Verschiedenheit der Zusammensetzung des zur Erde gelangenden Sonnenlichtes nur möglich bei möglichst klarem Wetter, da man sonst unzuverlässige Resultate erhält. Das schränkt aber seine Anwendbarkeit ganz erheblich ein, so daß man in der Regel durch direkten Vergleich neuer Farbstoffe mit einem Typ von bekannter Echtheit rascher zum Ziele gelangt.

Zu 2. Scheurer hat mit Ausfärbungen von Indigo und von Alizarinfarbstoffen in verschiedener Stärke Versuche unternommen, um den Einfluß der Temperatur bzw. der Feuchtigkeit bei der Belichtung festzustellen. Aus diesen Versuchen ging zunächst deutlich hervor, daß diejenigen Ausfärbungen, die bei niedriger Temperatur belichtet wurden, bei weitem stärker gelitten hatten, als die in einer Atmosphäre von höherer Temperatur befindlichen. Verf. schreibt dies dem Einfluß der relativen Feuchtigkeit zu, insofern als der Einfluß des Lichtes um so geringer ist, je geringer der relative Feuchtigkeitsgehalt der Atmosphäre.

Bucherer.

F. Croner. Oxydation aromatischer Amine mittels Mangansalz unter Bildung von Farbstoffen. (Chem.-Ztg. 31, 948—949 [1907].)

Werden aromatische Amine mit Manganchlorid und Alkali versetzt und der entstehende Mangano-, bzw. Manganhydroxydniederschlag durch Schwefelsäure teilweise gelöst, so treten im Filtrat charakteristische Färbungen auf: Sulfanilsäure, z. B. rot, ebenso p-Toluidin, Nitroverbindungen, ferner tertiäre Amine, acylierte Amine reagieren nicht. Die Stärke der Färbung ist abhängig von der Menge des Mangansalzes. Blausäure und Rhodanwasserstoff hemmen die Reaktion.

Schwalbe.

W. Suida. Über das Verhalten von Kieselsäure und Silicaten gegen Farbstofflösungen. (Z. f. Farbenind. 6, 365—367. 15./11. 1907.)

Die Angaben des Verf. über das Verhalten von Teerfarbstoffen gegen Kieselsäure und Silicate, wonach die Anwesenheit von Hydroxylgruppen eine wesentliche Rolle beim Zustandekommen der Färbungen spielen soll, waren von Pelet und Legrand bestritten worden. Verf. tritt den Ausführungen jener Chemiker entgegen, indem er die Bedingungen, unter denen die Färbungen erzielt werden, genauer festlegt und ein reichhaltiges Material zur Stütze seiner Ansichten vorträgt. (Einzelheiten siehe im Original.) *Bucherer.*

Gustav Heller. Über den Einfluß von Hydroxylionen bei der Azokuppelung. (J. prakt. Chem. 77, 189—192. 6./2. 1908.)

Einwirkung von Benzoldiazoniumchlorid auf eine Suspension von Anthranil in sodaalkalischer Lösung ergab Phenoltrisazobenzol. Bei Abwesenheit der Base aber entstand nur das bekannte Zersetzungsprodukt, ein Gemenge von Phenoldisazobenzol und ein wenig Phenolazobenzol. Die Diazoniumlösungen von o- und p-Toluidin dagegen gaben keine analogen Substanzen. Eine katalytische Wirkung des Anthranils erschien unwahrscheinlich. Phenoltrisazobenzol konnte dann auch aus Phenol und 3 Mol. Benzoldiazoniumchlorid in ätzalkalischer Lösung erhalten werden, und seine Konstitution wurde dadurch festgestellt, daß mit Zinnchlorür zu Triamidophenol reduziert wurde, und das erhaltene Zinn-doppelsalz in Pyridin durch Benzoylieren in Tetra-benzoyltriamidophenol übergeführt wurde. — Die Lösung des Problems ergab sich dann, als gefunden wurde, daß auch bei Anwesenheit anderer Basen, wie Methylantrhoan, Chinolin in sodaalkalischer Lösung, dasselbe Phenoltrisazobenzol entsteht. Daraus folgt, daß Hydroxylionen imstande sind, die Azokuppelung in einzelnen Fällen zu befördern, bzw. den weiteren Eintritt einer Azogruppe zu veranlassen. Die Konzentration der Hydroxylionen ist von wesentlichem Einfluß; bei Anwesenheit von Basen in stärkerer Konzentration, z. B. in wässriger Lösung von größeren Mengen Pyridin oder Diäthylamin bleibt die Bildung des Trisazokörpers aus. Ferner gibt eine Diazoniumlösung aus $1/10$ -n. mol. Anilin 550 ccm Flüssigkeit und Überschuß von $1/20$ -n. mol. Ätznatron nach 24 Stunden ca. $1/2$ g Phenoltrisazobenzol, während bei einem Plus von $9/20$ -n. mol. NaOH und größerer Konzentration die Bildung nicht mehr erfolgt.

Emile Suais. Neue Bildungswelse der Hydrole und Aldehyde. Einwirkung von Diazoverbindungen auf die Aminoderivate des Di- und Triphenylmethans. (Pli cacheté Nr. 908 vom 7./8. 1906. Bericht dazu von Georges Freyss. Sitzung vom 30./1. 1907. Veröff. ind. Ges. Mülh. 77, 75—78. Jan./Febr. 1907.)

Verf. hat die höchst auffallende Tatsache gefunden, daß Diazoverbindungen auf amidierte Di- und Triphenylmethanderivate einwirken unter Abspaltung von 1 bzw. 2 Mol. des entsprechendenamins, welches mit der Diazoverbindung in normaler Weise zu einem Azofarbstoff zusammentritt. So z. B. entsteht aus der Leukobase des Malachitgrüns $C_6H_5 \cdot CH[C_6H_4N(CH_3)_2]_2$ und einem Molekül der Diazo-

verbindung des m-Nitranilins das gemischte Hydrol $C_6H_5 \cdot CHOH \cdot C_6H_4N(CH_3)_2$ neben dem Farbstoff $O_2N \cdot C_6H_4 \cdot N_2 \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2$; während 2 Mol. der Diazoverbindung bis zum Benzaldehyd führen, unter gleichzeitiger Bildung von 2 Mol. des vorstehend genannten Azofarbstoffs. Da die Ausbeuten bis zu 80% der Theorie betragen, so scheint die Reaktion nicht ohne technisches Interesse zu sein.

Bucherer.

W. Schaposchnikoff. Neue Darstellungsmethode des Azophenins. (Z. f. Farbenind. 6, 289 [1907].)

Ausgangsmaterialien: Frisch destilliertes Anilin und Chinondichlordiimin. Letzteres wird aus technischer p-Phenylendiaminbase dargestellt, indem diese in 10%iger Salzsäure gelöst, die kochende Lösung filtriert, die ausgeschiedenen Krystalle abgesaugt werden. Diese werden dann nochmals gelöst, mit Tierkohle gekocht, abfiltriert, Lösung mit konz. Salzsäure versetzt, in Eisswasser gekühlt und abgesaugt. Dann wird eine klare Chlorkalklösung von 20—36 g Chlor im Liter dargestellt. Es werden kleine Mengen der Diaminsalzlösung, die außerdem überschüssige Salzsäure enthält (5 g Diaminsalz, 50 ccm Wasser, 10 ccm Salzsäure 10%ig) unter Umrühren mit überschüssiger Chlorkalklösung auf einmal versetzt, und nun wird abwechselnd mit Diaminlösung und Chlorkalklösung fortgeführt. Zuletzt muß ein Überschuß an Chlor verbleiben. Abnutschen, auswaschen, aus Benzol umkrystallisieren, F. 125°. 3,5 g Diimin werden in 35 ccm Benzol gelöst, Lösung mit 11 g Anilin versetzt, nach 24 Stunden 35 ccm Äther zugesetzt, abgesaugt, Krystalle mit Äther gewaschen. Durch weitere Verarbeitung des Rückstandes und der Waschflüssigkeit werden im ganzen 2,8 g Azophenin erhalten (siehe Originalabhandlung). *Krais.*

Franz Erban und Arthur Mebus. Studien über die Diazotierung des Paranitranilins als Sulfat. (Chem.-Ztg. 31, 663—665; 678—679; 687 bis 688 [1907].)

Bei der Diazotierung von Paranitranilin in schwefelsaurer Flüssigkeit sind größere Überschüsse von freier Säure notwendig als bei Verwendung von Salzsäure; 0,2 statt 0,05 Äquivalent. Werden schwefelsaure Diazolösungen mit Soda mit Methylorange als Indicator neutralisiert, so tritt der Farbumschlag schon ein, wenn noch $1/2$ Äquivalent freie Säure rechnerisch vorhanden ist, bei der salzsauren Diazolösung ist dagegen die Differenz zwischen berechneter und tatsächlich verbrauchter Menge äußerst geringfügig. Färberisch verhalten sich schwefelsaure Diazolösungen sehr günstig.

Fritz Reitzenstein und Walter Schwerdt. Über Beziehungen zwischen Konstitution, Farbe und Absorptionsspektrum bei Triphenylmethanfarbstoffen. (J. prakt. Chem. 75, 369—415 [1907].)

Werden Triphenylmethanfarbstoffe mit Tetramethyldiamidobenzhydrol als der einen Komponente dargestellt, so verursacht, bei gleichzeitiger Anwesenheit einer Amido- und Methylgruppe, eine Nitrogruppe in der zweiten Komponente in Orthostellung eine Schwächung, in Metastellung eine Verstärkung des Farbtones. Chlor macht in Orthostellung die Farbe reiner und intensiver, verstärkt den Farbton bei Metastellung, vertieft und klärt ihn bei Parastellung. Die Sulfogruppe schwächt den Farbton in Orthostellung und zieht ihn nach grün,

schwächt den Farbton in Meta-, verstärkt ihn in Parastellung. Bei den Farbstoffen mit Tetramethyldiamidoditolyhydrol ist Schwächung durch die Methylgruppe zu beobachten. Verknüpft man 2 Moleküle derartiger Verbindungen durch eine fünfgliederige Kette (mittels Dinitrophenylpyridinchlorid), so tritt Verstärkung des Farbtones auf. Verbindet man durch eine dreigliederige Kette (mittels Propargyldiacetal), so erhält man statt der blauen Nuance Hellgrün. Die zahlreichen Leukobasen sind spektroskopisch untersucht worden.

Schwalbe.

H. Fecht. Über Chinonbildung. Ein Beitrag zur Konstitutionsfrage der Triphenylmethanfarbstoffe. (Berl. Berichte 40, 3893—3903 [1907].)

Der Benzolring neigt zu einer p-chinoiden Atombindung, wenn in p-Stellung zwei zur Doppelbindung mit Kohlenstoff befähigte Elemente stehen. Die Neigung nimmt in dem Maße zu, in welchem die beiden Elemente mit Äthylenbindungen belastet sind. Diese Sätze werden an einer Reihe von Substanzen erläutert, die im Original nachgesehen werden müssen. Die Gegenwart auxochromer Amidogruppen scheint ohne wesentlichen Einfluß auf die Neigung zur Chinonbildung zu sein. Die labilen Säureadditionsprodukte des Dibenzalacetons und Triphenylmethans zwingen zwar, neue Valenzbegriffe zu suchen, die Carboniumvalenz bedeutet aber keinen Fortschritt gegenüber unseren bisherigen Formeln.

Schwalbe.

Kurt H. Meyer und A. Hantzsch. Über die Halochromie des Phenolphthaleins und seiner Ester. (Berl. Berichte 40, 3479—3488 [1907].)

Die Autoren haben den chinoiden Methyl ester von Green und Ring in völlig reinem Zustande darstellen können, so daß der Einwand von Hans Meyer hinfällig wird. Wie Benzaurin und Phenolphthalein bildet der Ester rotviolette Alkalisalze. Dies spricht für chinoider Formel der Alkalisalze. Die Entfärbung der roten Lösung des Phenolphthaleins in Alkali durch Alkaliüberschuß ist, wie Leitfähigkeitsmessungen ergaben, ein Zeitphänomen, bedeutet entgegen Rohland keine einfache Verschiebung der Dissoziationsverhältnisse, sondern eine Umlagerung. Die Doppelsalze des Phenolphthaleins und seines lactoiden Dimethyläthers (mit AlCl_3 und SnCl_4) sind in festem Zustand zinnoberrot wie die Salze des chinoiden Esters, sie besitzen in Lösung auch fast dasselbe Absorptionsspektrum. Alle Säuresalze der Phenolphthaleingruppe sind chinoid.

Schwalbe.

Hans Meyer. Zur Phenolphthaleinfrage. (Berl. Berichte 40, 2430—2432 [1907].)

Green und Ring glauben, durch Esterifizierung von Phenolphthalein mit Salzsäure und Alkohol einen chinoiden Ester erhalten zu haben. Die Methoxylbestimmung ist nach Ansicht von Meyer nicht einwandfrei, da anhängender Alkohol bei der infolge leichter Zersetzlichkeit erforderlichen raschen und unvollkommenen Trocknung Fehler verursachen wird. Die von R. Meyer und Marx behauptete Identität eines aus dem Silbersalz des Tetrabromphenolphthaleins mit Äthyljodid erhaltenen Körpers mit dem chinoiden Ester von Nietzki und Burkhardt ist bei den verschiedenen Eigenschaften beider Produkte sehr un-

wahrscheinlich. Das von Meyer beobachtete Versagen der Äthoxylbestimmung kann vielleicht auf unterlassenen Zusatz von Essigsäureanhydrid zur Jodwasserstoffsäure zurückgeführt werden. — Die Konstitution des Reduktionsproduktes des sog. Phenolphthaleinoxims ist schon von H. Meyer aufgeklärt worden, die Anschauung von Meyer und Gilkin ist irrig.

Schwalbe.

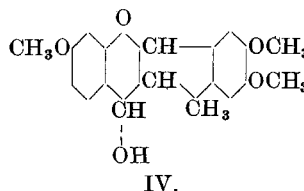
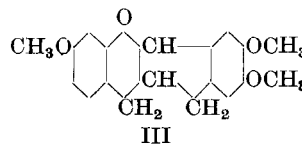
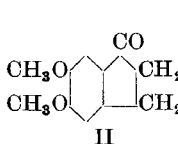
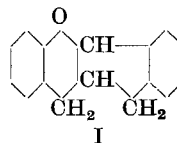
A. Porai-Koschitz. Über einige Methinammoniumfarbstoffe. (Z. f. Farbenind. 6, 291 [1907].)

Durch Kondensation von o- oder p-Nitrobenzaldehyd mit p-Methylchinaldin bzw. ms-Methylakridin hat Verf. eine Reihe von neuen Produkten dargestellt und aus diesen die betr. Amidverbindungen, ebenso die entsprechenden Dimethylamidverbindungen aus dem o- oder p-Dimethylamidobenzaldehyd, die roten bis violetten Farbstoffe färben tannierte Baumwolle und Wolle und Seide, sind aber weder alkali- noch säureecht.

Krais.

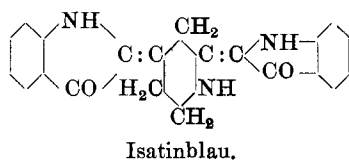
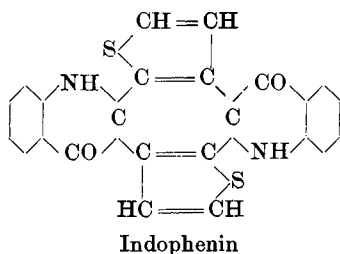
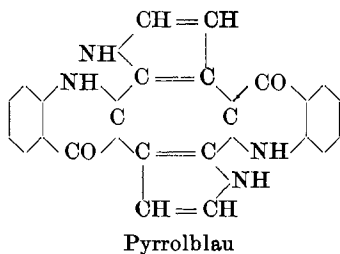
William Henry Perkin, jun. und Robert Robinson. Brasilin und Hämatoxylin. Teil 7. Synthese von Hydrindenderivaten, die dem Brasilin und Hämatoxylin nahe verwandt sind. (J. Chem. Soc. 91/92, 1073—1103 [1907].)

1-Hydrindon kondensiert sich mit Benzaldehyd. Durch Reduktion mit Natriumamalgam entsteht 1:2'-Dihydroxy-2-benzylhydrinden, das durch Behandlung mit Acetylchlorid unter Wasserabspaltung das 1:2-Hydrindochroman (I), die mutmaßliche Muttersubstanz des Trimethylbrasilins ergibt. Aus 5,6-Dimethoxyphenylacrylsäure (Dimethylkaffeesäure), die man durch Kondensation von Veratrumaldehyd mit Essigester in Gegenwart von Natrium erhalten kann, läßt sich durch Reduktion mit Natriumamalgam, die 5:6-Dimethoxypropionsäure darstellen, die mit Phosphorpentoxyd oder Phosphorpentachlorid und Aluminiumchlorid in 5:6-Dimethoxy-1-hydrindon (II) übergeführt werden kann. Wird diese Verbindung mit p-Methoxysalicylaldehyd kondensiert, so entsteht eine Benzylidenverbindung, deren Reduktion und Verkochen mit Eisessig das 4',5,6-Trimethoxy-1,2-hydrindochroman (III) ergibt, von dem sich Trimethylbrasilin (IV) nur durch ein Sauerstoffatom unterscheidet.



Schwalbe.

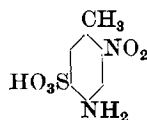
C. Liebermann und R. Krauß. Über die indigo-ähnlichen Gruppen von blauen Farbstoffen aus Isatin. (Berl. Berichte 40, 2492—2515 [1907].) Auf Grund eingehenden Studiums der Pyrrolblau-farbstoffe, der Indophenine und der Isatinblau-(Isatinpiperidinblau-) Farbstoffe, werden folgende Konstitutionsformeln vorgeschlagen:



Die Formeln zeigen Doppelbindungen, wie die Formel des Indigblaus selbst, mit dem Unterschied, daß die Isatinreste nicht direkt, sondern unter Einschaltung von Resten verbunden sind. Die Formeln tragen auch der blauen Farbe Rechnung, die sie als Diindogenide besitzen, indem sich der Farbenton durch zweimalige Wiederholung des roten Isatinrestes zu Blau vertieft. *Schwalbe.*

Fr. Fichter, J. Fröhlich und Marx Jalen. Über das 1-Methyl-2-aminophen-4,5-dithiol. Ein Beitrag zur Kenntnis der Sulfiazofarbstoffe. (Berl. Berichte 40, 4420—4425 [1907].)

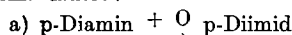
Die Nitrotoluidinsulfosäure der Formel



wird diazotiert und nach Leuckart in ein Mercaptan bzw. Disulfid übergeführt. Durch Verwandlung der Sulfogruppe in das Chlorid und durch dessen Reduktion gelingt die Einführung einer zweiten Mercaptangruppe und Ersatz der Nitrogruppe durch die Aminogruppe. Wird die Aminogruppe diazotiert und die Diazoverbindung mit β -Naphthylamin gekuppelt, so entsteht ein dunkelroter, in Schwefelalkalien löslicher Azokörper, der Baumwolle wasch-, aber weder säure-, noch lichteht färbt. *Schwalbe.*

Hans Th. Bucherer. Über den Mechanismus der Indamin- und Azinsynthese. Bemerkungen zu der Abhandlung R. Willstätters über Anilinschwarz. (Berl. Berichte 40, 3412—3419 [1907].)

Indamin-, Azin-, Thiazin- und Oxazinsynthesen lassen einen gewissen Parallelismus erkennen und können auf ein gemeinsames Schema bezogen werden. Dessen Grundlagen bilden 2 Tatsachen: 1. die Oxydationsfähigkeit der o- und p-Diamino-, Aminophenole-, Dioxyverbindungen (sowie der entsprechenden an Stelle von Sauerstoff, Schwefel enthaltenden Verbindungen) und 2. die Additionsfähigkeit der Diimine, Monimine, Chinone und der entsprechenden schwefelhaltigen Oxydationsprodukte. Als weitere wichtige Eigenschaft kommt hinzu die Fähigkeit der am Stickstoff (oder Sauerstoff oder Schwefel) substituierten Derivate, gewisse Radikale vom Stickstoff (bzw. Sauerstoff oder Schwefel) in den Kern wandern zu lassen. Das Schema lautet:



b) p-Diimid + HX \rightarrow p-Diamin (am Stickstoff durch X substituiert). Am Safranin, Methylenblau, Meldolablu wird das Schema erläutert.

Bezüglich der Willstätterschen Anilinschwarzformel äußert Bucherer Bedenken, die sich auf das Vorkommen von labilen Komplexen in dem so stabilen Farbstoff gründen. Bucherer faßt das Anilinschwarz als ein Azin auf.

Schwalbe.

Die Herstellung von roten Lackfarben. (Oil and Colourm. 1907, 877.)

Verf. bespricht die verschiedenen Herstellungsmethoden für Farblacke, bei denen der Farbstoff durch mineralische Niederschläge fixiert wird. Wie bekannt, kommt es bei diesen Methoden auf eine außerordentlich exakte Arbeitsweise an, da der Grad der Verdünnung die Temperatur und das Trocknen auf die Nuance und den Glanz der Farblacke den größten Einfluß haben.

Die ursprüngliche Methode, das Aluminiumsulfat-Bariumchloridverfahren, scheint noch immer am gebräuchlichsten zu sein, offenbar, weil es am billigsten ist. Aluminiumsulfat kann mit Vorteil durch Alaun ersetzt werden; die Lacke fallen glänzender aus. Sie sind, obschon trocken, weicher als die Lackfarben nach der ersten Methode und eignen sich besonders gut für Druckarbeiten. Bei dem höheren Preis für Alaun sind sie jedoch nicht immer konkurrenzfähig.

Eine andere billige Methode besteht in der Bariumcarbonatfällung aus Chlorid mit Soda. Hier ist jedoch ein Überschuß von Carbonat durchaus zu vermeiden; die Einwirkung der Soda auf den gelösten Farbstoff beeinträchtigt leicht den Ton und Glanz des Farblackes. Diese Methode ist daher nicht sonderlich zu empfehlen. Größeres Interesse verdienen die Phosphatmethoden, bei denen die Niederschläge aus Verbindungen von Aluminiumoxyd- und -phosphat bestehen. Man arbeitet in der Weise, daß zu einer Lösung von Natriumphosphat Sodaauslösung dann die den Farbstoff enthaltende Aluminiumsulfatlösung hinzugefügt wird. Der Zusatz der Sodaauslösung ist außerordentlich exakt abzapassen, da die Abscheidung des Farbstoffes sonst stark beeinflusst wird. Nicht weniger wichtig ist die Kon-

zentration der Lösungen. Bei zu starker Konzentration wird der Lack zwar weich, aber ungleich gefärbt, hat nur geringes Deckvermögen und zeigt weiße Punkte beim Eintrocknen. Bei zu großer Verdünnung der Lösungen hält der Lack die Feuchtigkeit lange, trocknet also nur langsam zu einer glasähnlichen, schlecht deckenden Schicht. Die Methode gibt gute Resultate mit vielen Azofarbstoffen.

Für die Herstellung weicher Lacke ist dann noch bemerkenswert die Aluminiumsulfat-Kalkmethode, bei der frisch bereitete Kalkmilch oder auch aufgeschlämmte Kreide benutzt wird. Die Methode erfordert viel Aufmerksamkeit, gibt auch nicht ganz zuverlässige Resultate.

Im allgemeinen wird die Wahl der Methode von der Anwendungsart der Lackfarbe abhängen. Bei allen Arbeitsweisen ist aber ein sorgfältiges Einhalten der erfahrungsgemäß festgestellten Verhältnisse durchaus notwendig. *Kn.*

Camille Favre. Dampffarben im Verein mit solchen Schwefelfarbstoffen (und Indigo), die sich mittels kaustischen Alkalis in Gegenwart von Formaldehydhydrosulfit auf der Faser befestigen lassen. (Pli cacheté Nr. 1584 vom 16./12. 1905. Bericht dazu von Camille Schön. Veröff. ind. Ges. Mühl. 77, 300—302, Sitzung vom 24./4. 1907.)

Das vom Berichterstatter als neu bezeichnete Verfahren besteht darin, daß man gewisse Farbstoffe, die gegen schwaches Alkali beständig sind und sich mittels Tonerde oder Eisen auf der Faser befestigen lassen, wie z. B. Alizarin oder Baumwollgelb oder Phenocyanin T V in Natriumaluminat bzw. alkalischer Fe-Lösung löst und gleichzeitig mit Schwefelfarbstoffen und Indigo in alkalischer Lösung aufdruckt.

Nach kurzem Dämpfen (2 Minuten) führt man das bedruckte Gewebe durch eine verd. Bisulfitlösung, welche die Lackbildung herbeiführt, wäscht und trocknet. Zur wirklichen Befestigung der Lacke bedarf es eines nachträglichen längeren Dämpfens. Verf. bezeichnet sein Verfahren als wichtig insbesondere für die Erzeugung von Alizarinrot, wobei sich der Zusatz von Tournantöl und von Ricinusölsulfonsäure als nützlich erweist. *Bucherer.*

L. Caberti und M. della Valle. Algoldarben im Druck. (Rev. mat. col. 12, 1 [1908].)

Eine Reihe von Rezepten für Unifärberei und Druck mit den Bayerschen Algoldarben. *Krais.* **R. Werner. Algoldarben.** (Färber-Ztg. 18, 338 [1907].)

Verf. beschreibt die folgenden vier Algoldarben der Farbenfabriken vorm. F. Bayer & Co.: Algolblau CF und 3 G, Algolgrün B und Algolrot B. Diese hervorragend echten Farbstoffe verdienen die volle Beachtung des Färbers. *Krais.*

Verfahren zur Herstellung von fein verteilten, leicht verküpbaren bzw. leicht löslichen Farbstoffen. (Nr. 194 136. Kl. 22e. Vom 5./4. 1907 ab. [B].)

Patentanspruch: Verfahren zur Herstellung von fein verteilten, leicht verküpbaren bzw. leicht löslichen Farbstoffen, darin bestehend, daß man die Lösungen der Farbstoffe bzw. ihrer Leuko- oder Hydroverbindungen mittels eines Zerstäubers in feine Tröpfchen überführt und in dieser Form mit dem zweckmäßig gleichfalls zerstäubten Fällungs-

oder Oxydationsmittel bzw. mit Luft in Berührung bringt. —

Das Verfahren ist besonders für die Herstellung von fein verteiltem Indigo wichtig. Gegenüber dem Verfahren der Überführung des Indigos in ein Sulfat und Wiederabscheidung mit Wasser (Pat. 121 450¹), hat es den Vorzug, keine besondere Operation notwendig zu machen, da man den fein verteilten Indigo direkt durch Verarbeitung der Lösungen der Schmelze erhalten kann. *Kn.*

Verfahren zum Nuancieren von Paraminbraunfärbungen. (Nr. 192 032. Kl. 8m. Vom 7./11. 1906 ab. Dr. M. Lummertzheim in M.-Gladbach.)

Patentanspruch: Verfahren zum Nuancieren von Paraminbraunfärbungen, dadurch gekennzeichnet, daß man entweder die Paraminbraunfärbungen, diazotiert und dann mit Phenolen oder Aminen kuppelt oder die Paraminbraunfärbungen mit diazotierten Aminen kombiniert. —

Während das durch Oxydation von Paraphenylendiamin mittels Natriumchlorat auf der Faser erhaltene Paraminbraun einen stumpf braunen Ton hat, erhält man nach vorliegendem Verfahren Tönungen nach Rot bzw. Gelb hin, wodurch die Färbungen lebhafter und ansehnlicher werden. Die Möglichkeit war nicht vorauszusehen, da man nicht annehmen konnte, daß nach der starken Oxydation mittels Chlorat noch diazotierbare bzw. kuppelungsfähige Produkte auf der Faser vorhanden sein würden. *Kn.*

Verfahren zur Herstellung von gelben Monoazofarbstoffen. (Nr. 193 141. Kl. 22a. Vom 18./5. 1906 ab. [Griesheim-Elektron].)

Patentanspruch: Verfahren zur Herstellung von gelben Monoazofarbstoffen, darin bestehend, daß man die Diazoverbindungen aus den Homologen der o-Anilinsulfosäure mit 1-p-Sulfophenyl-5-pyrazolon-3-carbonsäure oder 1-Phenyl-5-pyrazolon-3-carbonsäure kombiniert, unter Ausschluß des Farbstoffes aus m-Xylidinsulfosäure und Sulfophenylpyrazoloncarbonsäure. —

Die Farbstoffe sind noch echter wie das Tartrazin (diazotierte Sulfanilsäure + 1-p-Sulfophenyl-5-pyrazolon-3-carbonsäure, engl. Pat. 5693/1893.) Die Farbstoffe können auch zur Pigmentfarbendarstellung benutzt werden. *Kn.*

Verfahren zur Darstellung von gelben Monoazofarbstoffen. (Nr. 193 142. Kl. 22a. Vom 18./5. 1906 ab. [Griesheim-Elektron].)

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung von gelben Monoazofarbstoffen, darin bestehend, daß man die Diazoverbindungen aus den Chlorsubstitutionsprodukten der o-Anilinsulfosäure und deren Homologen mit 1-p-Sulfophenyl-5-pyrazolon-3-carbonsäure oder 1-Phenyl-5-pyrazolon-3-carbonsäure kombiniert. —

Die Farbstoffe sind lichtechter als das Tartrazin (engl. Pat. 5693/1893) und die Farbstoffe aus anderen homologen Säuren. Sie können mit Vorteil zur Pigmentfarbendarstellung benutzt werden. Die erhaltenen Lacke sind auch wasserecht. *Kn.*

Verfahren zur Darstellung von Monoazofarbstoffen. (Nr. 193 211. Kl. 22a. Vom 11./2. 1906 ab. Josef Rohner in Basel.)

¹) S. diese Z. 14, 679 (1901).

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung von Monoazofarbstoffen, darin bestehend, daß man die Diazoverbindung des 2,5-Dichloranilins mit Diäthyl-o-toluidin oder seinen Analogen oder mit den parasubstituierten Sulfosäuren des Phenols, der Kresole oder der Xylenole vereinigt. —

Die angewendete Diazoverbindung ist wesentlich aktiver als das bisher als besonders reaktionsfähig angesehene 1,4-Nitrodiazobenzol. Sie kuppelt sogar mit dem bisher als nicht kupplungsfähig angesehenen Diäthyl-o-toluidin und dessen Analogen schon in saurer Lösung. Ferner verläuft auch die Kupplung mit den p-substituierten Phenol-, Kresol- und Xylenolsulfosäuren selbst in großer Verdünnung sehr leicht, während diese Säuren mit anderen Diazoverbindungen nur unter besonderen Verhältnissen gekuppelt werden können. Die Kombination mit Diäthyl-o-toluidin ermöglicht eine technische Darstellung des bisher für die Farbenindustrie nicht zugänglichen m-Aminodiäthyl-o-toluidins. Die Kuppelungsprodukte mit den Sulfosäuren sind beizenziehende bzw. nachchromierbare Orthooxyazofarbstoffe, die teils im Gegensatz zu ähnlichen Produkten (z. B. Patent 44 209) farbkraftig und tinktoriell verwendbar sind, aber auch für die Darstellung von Reduktionsprodukten dienen sollen. *Kn.*

Verfahren zur Darstellung nachchromierbarer Monoazofarbstoffe. (Nr. 189 513. Kl. 22a. Vom 3./9. 1905 ab. Gesellschaft für chemische Industrie in Basel.)

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung nachchromierbarer Monoazofarbstoffe, darin bestehend, daß man die durch alkalische Reduktion von Naphtholgelb S erhältliche Nitroamino- α -naphtholsulfosäure diazotiert und mit Azokomponenten vereinigt. —

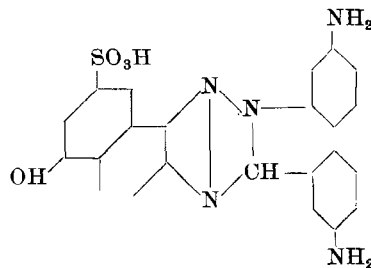
Während die Farbstoffe aus der durch saure Reduktion erhaltenen Nitroaminonaphtholsulfosäure, die wahrscheinlich eine 2-Nitro-4-amino-1-naphthol-6- bzw. 7-sulfosäure ist, wegen ihrer unschönen Nuancen wertlos sind, werden nach vorliegendem Verfahren mittels des wahrscheinlich eine 4-Nitro-2-amino-1-naphthol-6- bzw. 7-sulfosäure darstellenden Reduktionsprodukts Farbstoffe erhalten, die schon im sauren Bade schöne schwarze Töne liefern und beim Nachchromieren tiefschwarze Nuancen geben. Dadurch unterscheiden sich die Farbstoffe auch von ähnlich konstituierten β -Naphtholderivaten (Patent 111 933¹⁾, engl. Patent 15 982/1904), die erst beim Nachchromieren ein Schwarz liefern und deshalb erheblich größere Mengen Chrom zur Erzeugung der schwarzen Töne erfordern. *Karsten.*

Verfahren zur Darstellung von Baumwolle direkt färbenden diazotierbaren Azofarbstoffen. (Nr. 191 024. Kl. 22a. Vom 16./3. 1904 ab. [C.])

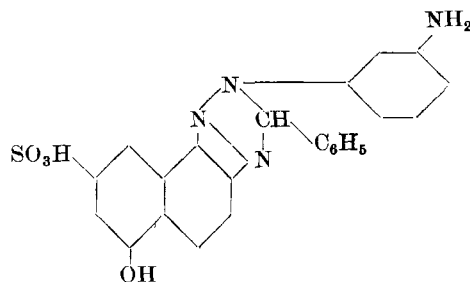
Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung von Baumwolle direkt färbenden diazotierbaren Azofarbstoffen durch Kombination von Diazoverbindungen mit dem Mono- und Diaminodiariloxynaphthothiazinsulfosäuren des Patentes 180 031 (siehe diese Z. 20, 1790 [1907].) —

Die Produkte zeigen eine große Affinität zur Baumwolle und liefern durch Diazotieren und Entwickeln auf der Faser vollkommen waschechte

Färbungen. Besonders die aus Monaminen abgeleiteten Monoazofarbstoffe haben lebhaft gelbrote bis bordeauxrote Töne, die beim Entwickeln mit β -Naphthol die Nuance wenig ändern, aber an Intensität und Reinheit zunehmen. Die entwickelten Färbungen sind intensiver, wasch- und lichtechter als die des Primulins. Näher beschrieben ist der Farbstoff aus diazotiertem Anilin und der Säure



aus diazotiertem β -Naphthylamin und der Säure



Ersterer färbt orangerot und ergibt mit β -Naphthol entwickelt ein rötliches Orange, letzterer färbt bläulich rot und ergibt durch Entwickeln mit β -Naphthol ein Scharlach. Die Eigenschaften weiterer Farbstoffe sind ebenfalls angegeben. *Karsten.*

Verfahren zur Darstellung von o-Oxymonoazofarbstoffen. (Nr. 191 445. Kl. 22a. Vom 6./1. 1907 ab. [Griesheim-Elektron.])

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung von nachchromierbaren o-Oxymonoazofarbstoffen, darin bestehend, daß man die Diazoverbindungen aus o-Aminophenol und dessen nicht sulfurierten Derivaten, mit Ausnahme der diazotierten Pikraminsäure, mit 2:8-Dioxynaphthalin-6-sulfosäure bei Gegenwart von Kalkhydrat kombiniert. —

2:8-Dioxynaphthalin-6-sulfosäure ist bisher nur zur Kombination mit diazotierter Pikraminsäure vorgeschlagen worden (franz. Patent 278 116). Es liegt dies daran, daß die Kombination unter den const üblichen Bedingungen nur sehr unvollkommen verläuft. Nach vorliegendem Verfahren dagegen verläuft die Kombination sehr glatt und liefert in vorzüglicher Ausbeute Farbstoffe, die nach dem Chromieren schwarzviolett bis tiefschwarz sind. Die Färbungen sind hervorragend potting- und säurekochecht. Der glatte Verlauf der Kombination ließ sich aus der ähnlichen Beobachtung für 1:8-Dioxynaphthalin-3:6-disulfosäure (Patent 175 827)¹⁾ nicht ohne weiteres voraussehen, ebenso wenig die Echtheitseigenschaften aus den ähnlichen Eigenschaften aus o-Aminophenolsulfosäuren und 1:7- oder 2:8-Dioxynaphthalin (Pat. 164 318)²⁾,

¹⁾ S. diese Z. 20, 763 (1907).

²⁾ S. diese Z. 19, 498 (1906).

¹⁾ Siehe diese Z. 13, 619. (1900).

da bei letzteren die Stellung der Sulfogruppe, die bei Nachchromierungsfarbstoffen wichtig ist, eine andere ist, und wahrscheinlich auch der Eingriff der Diazogruppe an anderer Stelle stattfindet.

Karsten.

Desgleichen. (Nr. 191 862. Kl. 22a. Vom 13./11. 1906 ab. [C].)

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung von o-Oxymonoazofarbstoffen durch Kombination des 2-Diazo-4,6-diacetyldiamino-1-phenols mit den Sulfosäuren der Naphthole, Dioxynaphthaline, Aminonaphthole und Naphthylendiamine. —

Das 2-Amino-4,6-diacetyldiamino-1-phenol wird nach Patent 191 549¹⁾ erhalten. Die Farbstoffe ergeben beim Nachchromieren der Wollfärbungen sehr licht- und waschechte schwarze bis blaue Farbstoffe. Die Anwesenheit von zwei Acetamingruppen erhöht die Egalisierungsfähigkeit. Kn.

Verfahren zur Darstellung von 6-Aminodiacetyl-2,4-diamino-1-phenol. (Nr. 191 549. Kl. 12a. Vom 9./11. 1906 ab. [C].)

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung von 6-Aminodiacetyl-2,4-diamino-1-phenol durch Einwirkung salpetriger Säure auf Diacetyl-2,4-diaminophenol und Reduktion der so erhaltenen Nitroverbindung. —

Das Diacetyl-2,4-diaminophenol wird aus Triacetyldiaminophenol (Berl. Berichte 31, 2399) oder durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf 2,4-Diaminophenol erhalten. Die Diazoverbindung des Produkts liefert wertvolle Azoderivate mit dem charakteristischen Verhalten der Orthoaminophenolderivate. Karsten.

Verfahren zur Darstellung von o-Oxyazofarbstoffen. (Nr. 193 724. Kl. 22a. Vom 31./10. 1906 ab. [M].)

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung von o-Oxyazofarbstoffen, darin bestehend, daß man die Diazoverbindungen von o-Aminooxysulfo- und Carbonsäuren und Derivaten derselben mit 3-Oxy(1)thionaphthen oder 3-Oxy(1)thionaphthen-2-carbonsäure oder deren Halogen-, Alkyloxy- und Alkylthioderivaten umsetzt. —

Die Farbstoffe liefern auf Wolle im sauren Bade orange bis bordeauxrote Färbungen, die durch Nachkupfern in violette Töne übergehen. Die letzteren Färbungen sind durch Schönheit und Echtheit ausgezeichnet. Die Carbonsäuren liefern dieselben Farbstoffe wie die Oxythionaphthene selbst, indem bei der Kuppelung Kohlensäure abgespalten wird. In der Patentschrift ist außer einer Reihe von Farbstoffen auch die Darstellung einiger der verwendbaren Oxythionaphthenderivate beschrieben. Kn.

Verfahren zur Darstellung nachchromierbarer o-Oxyazofarbstoffe. (Nr. 190 693. Kl. 22a. Vom 23./9. 1904 ab. [K a 11 e]. Zusatz zum Patente 188 645 vom 31./8. 1904; siehe diese Z. 21, 121 (1908).

Patentanspruch: Neuerung in dem Verfahren des Patentes 188 645 zur Darstellung von o-Oxymonoazofarbstoffen aus o-Aminonaphtholsulfosäuren, darin bestehend, daß man die 1-Amino-2-naphthol- bzw. 2-Amino-1-naphtholsulfosäuren in stark konz. Lösung in Gegenwart von Essigsäure diazotiert und hierauf mit sehr konz. Lösungen von β -Naphthol,

den Naphtholsulfosäuren, 1,5-, 1,6-Dioxynaphthalin, den Dioxynaphthalinsulfosäuren bzw. Disulfosäuren in Gegenwart überschüssigen Alkalis kombiniert unter Ausschluß der in dem Hauptpatent bereits genannten β -Naphtholkombination. —

Durch die hohe Konzentration wird die Diazotierung der Aminonaphtholsulfosäuren in üblicher Weise im Gegensatz zu anderen Verfahren zur Darstellung von o-Oxyazofarbstoffen der Naphthalinreihe ermöglicht. Die Nuancen im sauren Bade sind bordeauxrot bis violett. Durch Nachchromieren erhält man violett- bis grünschwärze und durch Nachkupfern blaurote bis tiefblaue Färbungen. Die Färbungen sind sehr wasch- und walkecht, ferner auch pottingecht und lichtecht. Karsten.

Verfahren zur Herstellung gelber Disazofarbstoffe aus den Sulfosäuren des p-Diaminophenyläthers. (Nr. 192 891. Kl. 22a. Vom 25./11. 1906 ab. [A].)

Patentanspruch: Verfahren zur Herstellung gelber Disazofarbstoffe aus den Sulfosäuren des p-Diaminophenyläthers, darin bestehend, daß man die aus den Tetrazoverbindungen dieser Sulfosäuren mit Phenol, o- bzw. m-Kresol erhältlichen Farbstoffe alkyliert. —

Die Farbstoffe liefern auf Wolle kräftige gelbe Töne von hervorragender Walkechtheit. Kn.

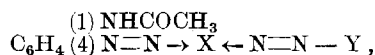
Verfahren zur Darstellung roter Disazofarbstoffe aus den Sulfosäuren des p-Diaminophenyläthers. (Nr. 192 404. Kl. 22a. Vom 25./11. 1906 ab. [A].)

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung roter Disazofarbstoffe aus den Sulfosäuren des p-Diaminophenyläthers, darin bestehend, daß man die Tetrazoverbindungen dieser Sulfosäuren mit β -Naphthol kombiniert. —

Das Ausgangsmaterial wird durch Sulfonieren des p-Diaminophenyläthers oder durch Einwirkung von p-Nitrochlorbenzolsulfosäure auf p-Nitrophenolnatrium oder dessen Sulfosäure und Reduktion des entstandenen Nitrokörpers erhalten. Die schönen roten Färbungen auf Wolle im sauren Bade sind durch außerordentlich große Walkechtheit ausgezeichnet. Kn.

Verfahren zur Darstellung für den Wolldruck besonders geeigneter primärer Disazofarbstoffe. (Nr. 193 293. Kl. 22a. Vom 21./5. 1903 ab. [Kalle].)

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung für den Wolldruck besonders geeigneter primärer Disazofarbstoffe, darin bestehend, daß man die Azofarbstoffe folgender Konstitution:



wobei X den Rest der Aminonaphtholdisulfosäure K oder der Aminonaphtholmonosulfosäure S, Y den Rest eines Monoamins bedeutet, zwecks Wiederherstellung der Aminogruppe mit verseifenden Mitteln behandelt. —

Von den analog zusammengesetzten Farbstoffen, bei denen statt von Acetyl-p-phenylendiamin von Paranitrilanilin ausgegangen ist (franz. Pat. 247 392), sind die neuen Produkte durch größere Reinheit unterschieden, die sich besonders in Wolldruck beim Dämpfen der Drucke dadurch bemerkbar macht,

¹⁾ S. folgendes Referat.

daß die weiße Wolle nicht wie bei den älteren Farbstoffen angegilbt wird. *Kn.*

Verfahren zur Darstellung gelber Wollfarbstoffe. (Nr. 192 890. Kl. 22a. Vom 21./11. 1906 ab. [A].)

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung gelber Wollfarbstoffe, darin bestehend, daß man den aus tetrazotierter Thioanilindisulfosäure und Phenol erhältlichen Disazofarbstoff alkyliert. —

Der Farbstoff ist vor anderen Farbstoffen, die durch Kombination von Tetrazosulfosäuren mit Phenolen und nachfolgende Alkylierung erhalten werden (Chrysophenin, Diamingoldgelb), dadurch ausgezeichnet, daß er in der Walke die mitgewaschene Baumwolle nicht anfärbt. *Kn.*

Verfahren zur Darstellung gelber Wollfarbstoffe. (N. 193 413. Kl. 22a. Vom 25./1. 1907 ab. [A]. Zusatz zum vorstehenden Patente.)

Patentanspruch: Abänderung in dem Verfahren des Patents 192 890 zur Darstellung gelber Wollfarbstoffe, dadurch gekennzeichnet, daß das dort benutzte Phenol durch o- bzw. m-Kresol ersetzt wird.

Die Farbstoffe werden ebenso wie bei dem Hauptpatent durch Kuppeln von Thioanilindisulfosäure mit 2 Mol. der Kresole und Alkylierung der Disazofarbstoffe erhalten. Die Farbstoffe sind ebenfalls walkecht. *Kn.*

Verfahren zur Darstellung von die Cyangruppe enthaltenden Azofarbstoffen. (Nr. 189 935. Kl. 22a. Vom 20./3. 1906 ab. Dr. Martin Lange in Frankfurt a. M.)

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung von die Cyangruppe enthaltenden Azofarbstoffen, dadurch gekennzeichnet, daß man diejenigen Azofarbstoffe, welche den Rest bzw. Reste der Naphtholdisulfosäure R enthalten, mit Metalleyaniden behandelt. —

Das Verfahren läßt sich unter unmittelbarer Benutzung der Farbstofflösung oder -suspension ausführen, da die Anwesenheit von Soda oder Bicarbonat nicht schädlich ist. Die neuen Farbstoffe sind sehr krystallisationsfähig und im allgemeinen schwerer wasserlöslich als das Ausgangsmaterial. Die Nuancen sind gegenüber denen der Ausgangsmaterialien vertieft und erscheinen stumpfer und dunkler. Die Färbungen sind waschechter als die der Ausgangsmaterialien. Das Verfahren ist an einer größeren Anzahl von Beispielen erläutert. *Karsten.*

Desgleichen. (Nr. 191 838. Kl. 22a. Vom 20./3. 1906 ab.)

Patentansprüche: 1. Verfahren zur Darstellung von Azofarbstoffen, dadurch gekennzeichnet, daß man die nach dem Verfahren des Patentes 189 935¹⁾ erhältlichen Farbstoffnitrile durch Erhitzen mit Alkalien in die entsprechenden Carbonsäuren überführt.

2. Verfahren zur direkten Darstellung der Farbstoffcarbonsäuren, gekennzeichnet durch die Einwirkung von Metalleyaniden auf die von der Naphtholdisulfosäure R derivierenden Azofarbstoffe bei Gegenwart von Alkali in der Hitze. —

Die Nuancen der Ausgangsmaterialien werden durch das Verfahren erheblich verschoben, meist in dem Sinne, daß sie gelbstichiger werden. *Karsten.*

Verfahren zur Darstellung eines roten Farbstoffes. (Nr. 191 112. Kl. 22e. Vom 16./8. 1906 ab. [M].)

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung eines roten Farbstoffes, darin bestehend, daß man rauchende Schwefelsäure bei höherer Temperatur auf Methylthiosalicylsäure einwirken läßt. —

Das Produkt färbt Wolle im sauren Bade echt rot. Je hochprozentiger die rauchende Schwefelsäure ist, um so leichter und bei um so niedrigerer Temperatur findet die Farbstoffbildung statt. *Karsten.*

Verfahren zur Darstellung nachchromierbarer Monoazofarbstoffe der Triphenylmethanreihe. (Nr. 189 936. Kl. 22a. Vom 28./12. 1906 ab. Badische Anilin- und Sodafabrik in Ludwigshafen a. Rh.)

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung nachchromierbarer Monoazofarbstoffe der Triphenylmethanreihe, darin bestehend, daß man die durch Reduktion der in der Patentschrift 186 989¹⁾ beschriebenen Leukoverbindungen erhältlichen Produkte mit Diazoverbindungen der Benzol- oder Naphthalinreihe kombiniert. —

Während die direkten Färbungen gelbe bis braune Töne ohne praktisches Interesse besitzen, werden durch Nachchromieren blaue bis gelbgrüne Nuancen von vorzüglicher Echtheit erhalten. Dies war nicht vorauszusehen, da nicht nur Farbstoffe der vorliegenden Art überhaupt unbekannt waren, sondern auch die Vereinigung der Oxydation von Leukoderivaten der Triphenylmethansulfosäurereihe mit dem Chromierprozeß zu einer Operation vollständig neu ist. *Karsten.*

Verfahren zur Darstellung blauer chromierbarer Säurefarbstoffe der Triphenylmethanreihe. (Nr. 189 938. Kl. 22b. Vom 29./9. 1906 ab. [Geigy].)

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung blauer chromierbarer Säurefarbstoffe der Triphenylmethanreihe, dadurch gekennzeichnet, daß man o-Sulfobenzaldehyd oder 2,5-Chlorsulfobenzaldehyd und Salicylsäure oder o-Kresotinsäure entweder mit konz. Schwefelsäure behandelt oder mit verd. Schwefelsäure zu den entsprechenden Triphenylmethanleukokörpern kondensiert und diese mit Nitrosylschwefelsäure zu den Farbstoffen oxydiert. —

Die Farbstoffe färben Wolle bereits im sauren Bade intensiv und lebhaft rot. Die chromierten Färbungen besitzen überraschend günstige Echtheitseigenschaften. Die chromierte Färbung des o-Kresotinsäurefarbstoffes ist viel blauer als die des Salicylsäurefarbstoffes. Im Gegensatz dazu war der einzige bisher bekannte beizenfärbende Triphenylmethanfarbstoff aus einem aromatischen Aldehyd und einer Oxy-carbonsäure (p-Nitrobenzaldehyd und Salicylsäure, Pat. 75 803¹⁾) nur auf chromgebeizter Baumwolle oder Wolle verwendbar, die er rotviolett färbte. *Karsten.*

Verfahren zur Darstellung von grünen Farbstoffen der Triphenylmethanreihe. (Nr. 189 939. Kl. 22b. Vom 28./10. 1906 ab. [B]. Zusatz zum Patente 186 989 vom 12./8. 1906; siehe diese Z. 21, 121 [1908]).

¹⁾ Siehe diese Z. 21, 121 (1908).

¹⁾ Siehe diese Z. 17, 441 (1894).

¹⁾ S. vorstehendes Referat.

Patentanspruch: Abänderung des durch das Patent 186 989 geschützten Verfahrens zur Darstellung von grünen Farbstoffen der Triphenylmethanreihe, darin bestehend, daß man an Stelle der dort verwendeten Dinitrodiphenylamindisulfosäuren hier die 2-Nitrodiphenylamin-4,3'-disulfosäure oder die 4-Nitrodiphenylamin-2,3'-disulfosäure bzw. solche Derivate dieser Säuren, bei denen die zweite Parastellung zur Imidogruppe ebenfalls nicht besetzt ist, mit alkylierten Diaminobenzhydrolen kondensiert und die erhaltenen Leukoverbindungen oxydiert. —

Die Mononitrodiphenylamindisulfosäuren werden durch Vereinigung von o-Nitrochlorbenzolsulfosäure oder p-Nitrochlorbenzolsulfosäure und deren Derivaten mit Metanilsäure oder o-Toluidinsulfosäure ($\text{CH}_3 : \text{N} : \text{S} = 1 : 2 : 4$) erhalten. Die Produkte besitzen gegenüber denen des Hauptpatentes eine noch größere Alkaliechtheit. Die Farbe ihrer wässerigen Lösung wird selbst durch Ätzalkali nicht verändert, während diejenigen des Hauptpatentes schon durch Alkalicarbonat nach Blau umschlagen. In den übrigen Eigenschaften sind die Farbstoffe denen des Hauptpatentes ähnlich. *Karsten.*

Verfahren zur Darstellung eines roten Baumwollfarbstoffes. (Nr. 190 694. Kl. 22a. Vom 6./6. 1906 ab. [By].)

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung eines roten Baumwollfarbstoffes, darin bestehend, daß man tetrazotiertes Benzidin in beliebiger Reihenfolge mit 1 Mol. 2,3,6-Naphthylamindisulfosäure und in (saurer Lösung) mit 1 Mol. 2,8,6-Aminonaphtholsulfosäure γ kuppelt. —

Der Farbstoff ist ein sehr klares Baumwollrot von großer Säure- und Lichtechtheit im Gegensatz zu analogen Produkten. Er ist auch lichtechter und von wertvollerer Nuance als der Farbstoff aus tetrazotiertem Benzidin und 2-Naphthylamin-6-sulfosäure (Pat. 57 857; s. diese Z. 4, 497 (1891)).

Karsten.

Verfahren zur Darstellung von Farblacken. (Nr. 189 023. Kl. 22f. Vom 30./11. 1905 ab. Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning in Höchst a. M.)

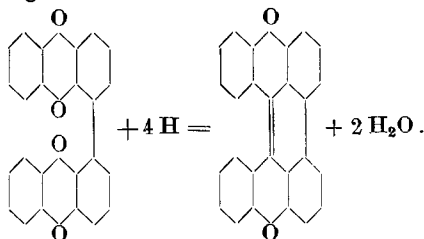
Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung von Farblacken, dadurch gekennzeichnet, daß der durch Vereinigung von diazotierter o-Aminobenzoesäure mit β -Naphthol entstehende Farbstoff in geeigneter Weise zu Lacken verarbeitet wird. —

Der Lack ist licht-, wasser-, spiritus-, alkali- und kalkecht und besitzt einen sehr reinen Ton und vorzügliche Deckkraft in Öl. Im auffallenden Lichte ist die Farbe ein leuchtendes Scharlach, im durchfallenden Lichte oder auf weißem Untergrunde dünn aufgestrichen ein sehr reines Blaurot. Mit analogen Azofarbstoffen sind Produkte mit ebenso wertvollen Eigenschaften noch nicht erhalten worden. *Karsten.*

Verfahren zur Darstellung von Anthracenderivaten aus α -Dianthrachinonyl. (Nr. 190 799. Kl. 22b. Vom 7./2. 1906 ab. Dr. Roland Scholl in Kroisbach b. Graz [Österreich].)

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung von Anthracenderivaten aus α -Dianthrachinonyl und dessen Derivaten, darin bestehend, daß man diese Verbindungen mit sauren Reduktionsmitteln behandelt.

Die Reaktion verläuft wahrscheinlich nach der Gleichung:



Die Produkte sind durchaus von denen verschieden, die nach dem französischen Patent 357 239 aus di-o-methylsubstituierten α -Dianthrachinonylen mit wasserentziehenden, gleichzeitig reduzierend wirkenden Mitteln entstehen, wie sich schon daraus ergibt, daß sie auch aus methylfreien Derivaten erhalten werden können. Die neuen Verbindungen sollen zur Darstellung von Farbstoffen dienen. Beispielsweise liefern sie mittels rauchender Schwefelsäure Sulfosäuren, die Wolle im sauren Bade in echten Tönen anfärben. *Karsten.*

Verfahren zur Darstellung eines roten Farbstoffes. (Nr. 194 237. Kl. 22e. Vom 9./5. 1905 ab. [Kalle].)

Patentansprüche: 1. Verfahren zur Darstellung eines roten Farbstoffes, darin bestehend, daß man die 3-Oxy(1)thionaphthen-2-carbonsäure bzw. das 3-Oxy(1)thionaphthen mit Oxydationsmitteln behandelt.

2. Darstellung von Sulfosäuren des nach Anspruch 1 erhältlichen Farbstoffes entweder durch Verwendung von Sulfosäuren der 3-Oxy(1)thionaphthen-2-carbonsäure bzw. des 3-Oxy(1)thionaphthens oder durch Behandeln des nach Anspruch 1 erhältlichen Farbstoffes mit sulfierenden Mitteln. —

Der Farbstoff ähnelt in seinem Verhalten sehr dem Indigo. Durch Sulfonieren kann er in ähnlicher Weise wie dieser in einen wasserlöslichen Farbstoff übergeführt werden. *Kn.*

Verfahren zur Herstellung eines roten schwefelhaltigen Farbstoffes. (Nr. 194 254. Kl. 22e. Vom 23./12. 1905 ab. [Kalle.] Zusatz zum Patente 194 237 vom 9./5. 1905; siehe vorstehendes Referat.)

Patentanspruch: Ausführungsform des durch das Patent 194 237 geschützten Verfahrens zur Herstellung eines roten Farbstoffes aus 3-Oxy(1)thionaphthen-2-carbonsäure bzw. 3-Oxy(1)thionaphthen, dadurch gekennzeichnet, daß man als Oxydationsmittel Schwefel verwendet. —

Die Oxydation mittels Schwefel ist um so überraschender, als sich infolge der Gegenwart von Alkali bei dem Verfahren natürlich Alkalisulfide bilden, die sonst als Reduktionsmittel wirken. *Kn.*

Verfahren zur Darstellung von Farbstoffen der Anthracenreihe. (Nr. 194 252. Kl. 22b. Vom 23./8. 1906 ab. [B.] Zusatz zum Patente 185 221 vom 29./6. 1904; siehe diese Z. 20, 2081 [1907].)

Patentanspruch: Neuerung in dem Verfahren des Patentes 185 221, darin bestehend, daß man an Stelle der dort verwendeten Kondensationsprodukte hier die gemäß dem Verfahren des Zusatzes 6719 zum französischen Patent 349 531 erhält-

lichen Halogenbenzanthrone mit Ätzalkalien oder Alkaliakoholaten behandelt. —

Die Farbstoffe sind von denen des englischen Patents 22 519/1905 wesentlich verschieden, da sie nicht wie jene sämtlich halogenhaltig sind. Die Alkalibehandlung verläuft also anders als bei dem Verschmelzen des Benzanthrone oder seiner kernsubstituierten Derivate. Die neuen Farbstoffe besitzen hervorragend echte, leuchtend rotstichig-violette Nuancen. *Kn.*

Verfahren zur Darstellung von stickstoffhaltigen Anthracenderivaten. (Nr. 194 253. Kl. 22b. Vom 13./11. 1906 ab. [By].)

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung von stickstoffhaltigen Anthracenderivaten, darin bestehend, daß man Aminoanthrapyridone mit Halogenanthrapyridonen bzw. Halogenanthrachinonen oder Halogenanthrapyridone mit Aminoanthrachinonen kondensiert. —

Die neuen Körper sollen teils als Farbstoffe, teils als Ausgangsmaterialien für solche benutzt werden; z. B. färbt die Sulfosäure des Produkts aus 1-Oxy-4-aminoanthrachinon und Bromanthrapyridon ungebeizte Wolle blau. *Kn.*

Verfahren zur Darstellung von Küpenfarbstoffen der Anthracenreihe. (Nr. 194 197. Kl. 22b. Vom 13./12. 1906 ab. [By].)

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung von Küpenfarbstoffen der Anthracenreihe, darin bestehend, daß man Anthranol oder dessen Derivate mit Schwefelsäure behandelt. —

Die Farbstoffe sind identisch mit den durch Behandlung der entsprechenden Anthrachinonderivate mit Metallen in schwefelsaurer Lösung erhältlichen. Die Farbstoffe aus Anthranol und α -Aminoanthranol liefern violette Küpen, aus denen Baumwolle in braunen bis olive Tönen von großer Echtheit angefärbt wird. *Kn.*

Verfahren zur Darstellung von Farbstoffen der Anthracenreihe. (Nr. 192 484. Kl. 22b. Vom 3./11. 1906 ab. [B].)

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung löslicher Farbstoffe der Anthracenreihe, dadurch gekennzeichnet, daß man Oxyanthrachinone oder deren Derivate bei Gegenwart von Alkali mit Formaldehyd und schwefligsauren Salzen behandelt. —

Die Einwirkung von Formaldehyd allein in alkalischer Lösung liefert wegen ihrer Unlöslichkeit tinktoriell bedeutungslose Produkte. Die Einwirkung von Formaldehyd und neutralen schwefligsauren Salzen allein, wie sie für nicht färbende Phenole bekannt ist (Pat. 87 335¹⁾), liefert die vorliegenden Farbstoffe nicht, vielmehr ist hierzu die Anwesenheit freien Alkalis nötig. Näher beschrieben ist der Farbstoff aus Hexaoxyanthrachinon, der besonders zum Baumwolldruck geeignet ist, wobei er, mit Metallbeizen kombiniert, leuchtende Drucke von hervorragenden Echtheitseigenschaften liefert. *Kn.*

Verfahren zur Darstellung von grünen bis blauen Farbstoffen der Anthracenreihe. (Nr. 191 731. Kl. 22b. Vom 1./3. 1903 ab. [M]. Zusatz zum Patente 172 464 vom 1./3. 1903; siehe diese Z. 20, 333 (1907).

Patentanspruch: Abänderung des durch das Patent

172 464 geschützten Verfahrens zur Darstellung von grünen bis blauen Farbstoffen der Anthracenreihe, darin bestehend, daß man an Stelle der dort verwendeten α -Polyaminoanthrachinone hier p-Amino-oxyanthrachinone bzw. p-Aminomethoxyanthrachinone mit Sulfosäuren oder Carbonsäuren primärer aromatischer Amine in Gegenwart von essigsauerm Zinnoxydul kondensiert. —

Es bilden sich ebenso wie nach dem Verfahren des Hauptpatentes unter Ammoniakabspaltung blauviolette bis grüne Farbstoffe. Dieses Verhalten der Aminsulfosäuren war aus der Möglichkeit der Kondensation nichtsulfonylierter Amine mit den erwähnten Anthrachinonderivaten (Pat. 94 396¹⁾ und 130 458) nicht ohne weiteres zu folgern. Eher hätte man erwarten können, daß die Hydroxylgruppen durch sulfonierte Arylidoreste nach Pat. 128 753 ersetzt werden könnten, was indessen nicht gelingt. Ebenso wenig wird durch Erhitzen der Anthrachinonderivate mit Aminsulfosäuren in Gegenwart von Zinnchlorür und Borsäure (Pat. 92 591²⁾ und 94 396¹⁾ ein Farbstoff erhalten. *Karsten.*

Verfahren zur Darstellung von blauen Farbstoffen der Chinolingroup. (Nr. 189 942. Kl. 22e. Vom 15./12. 1906 ab. Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning in Höchst a. M. Zusatz zum Patente 172 118 vom 29./7. 1905³⁾; s. diese Z. 20, 335 (1907)).

Patentanspruch: Neuerung in dem Verfahren des Patentes 172 118 und des Zusatzpatentes 175 034, dadurch gekennzeichnet, daß man den dort zur Anwendung gelangenden Formaldehyd durch Glyoxylsäure ersetzt und die so entstandenen Leukokörper der Oxydation unterwirft. —

Man erhält durch Einwirkung von Alkalien oder Alkalisulfiden und Glyoxylsäure auf Lösungen von Basen oder Basengemengen, welche unter Einwirkung von Ätzalkalien rote Farbstoffe (Isocyanine) liefern, Leukokörper, die durch den Luft-sauerstoff oder künstliche Oxydation in blaue basische Farbstoffe übergehen. *Karsten.*

Verfahren zur Darstellung gelber Sulfinfarbstoffe der Chinophthalonreihe. (Nr. 189 943. Kl. 22e. Vom 25./12. 1906 ab. Gesellschaft für chemische Industrie in Basel in Basel.)

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung gelber Sulfinfarbstoffe der Chinophthalonreihe, darin bestehend, daß Thiophthalsäurederivate mit Chinolinderivaten kondensiert werden. —

Das Verfahren beruht auf der Feststellung, daß Chinophthalonderivate schon durch Einführung einer einzigen Sulfhydratgruppe in Sulfinfarbstoffe übergehen, die ungebeizte Baumwolle gelb bis orange gelb färben und sich in Form ihrer Disulfide sehr echt fixieren lassen. Das Verfahren bildet den einfachsten Weg zur Herstellung solcher Produkte. *Karsten.*

Verfahren zur Darstellung von stickstoffhaltigen Anthrachinonderivaten. (Nr. 192 201. Kl. 22b. Vom 23./3. 1906 ab. [By].)

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung von stickstoffhaltigen Anthrachinonderivaten, darin be-

¹⁾ Diese Z. 10, 760 (1897).

²⁾ Diese Z. 10, 451 (1897).

³⁾ Frühere Zusatzpatente 175 034 und 178 688.

¹⁾ S. diese Z. 9, 482 (1896).

stehend, daß man alkalisch reagierende Kondensationsmittel auf die Acetylderivate sekundärer α -Alkylamino- oder Arylaminoanthrachinone einwirken läßt. —

Die Acetylverbindungen werden durch Kochen der Aminoanthrachinone mit Essigsäureanhydrid erhalten. Die Reaktion verläuft wahrscheinlich unter Pyridonringbildung. Die erhaltenen Derivate sind als Farbstoffe bzw. als Ausgangsmaterialien für solche von Bedeutung. In der Patentschrift ist eine große Anzahl von Beispielen genannt. *Karsten.*
Verfahren zur Darstellung grünblauer Farbstoffe der Galloeyanreihe. (Nr. 189 940. Kl. 22c. Vom 26./9. 1906 ab. Farbwerte vorm. L. Durand, Huguenin & Co. in Hünningen i. Els. und Basel.)

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung grünblauer Farbstoffe, darin bestehend, daß man Galloeyanine mit aromatischen Diaminen, die wenigstens eine freie NH_2 -Gruppe enthalten, gegebenenfalls in Gegenwart eines leicht reduzierbaren Körpers, wie z. B. eines aromatischen Nitrokörpers, kondensiert.

Die erhaltenen Produkte sind im Gegensatz zu den mittels Monoaminen erhaltenen Kondensationsprodukten (Pat. 55 942 und 57 453¹⁾) ohne Überführung in Sulfosäuren in der Druckerei verwendbar. Die Färbungen sind durch Walk- und Chlorechtheit ausgezeichnet. Die Nuancen unterscheiden sich von denen der Ausgangsmaterialien dadurch, daß auf Chrombeize lebhaftere und blauere bzw. grünere Töne erzeugt werden, während bei dem Verfahren des Patentes 56 992²⁾, bei welchem ebenfalls Oxazin-farbstoffe mit aromatischen Diaminen kondensiert werden, aus den blauvioletten Ausgangsmaterialien Körper erhalten werden, die graugrün oder trüb gelbgrün färben. *Karsten.*

Verfahren zur Darstellung von Leukoderivaten der durch Kondensation der Galloeyanine mit aromatischen Diaminen gemäß Patent 189 940³⁾ entstehenden Farbstoffe. (Nr. 189 941. Kl. 22c. Vom 26./9. 1906 ab. Dieselben.)

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung von Leukoderivaten der durch Kondensation der Galloeyanine mit aromatischen Diaminen gemäß Patent 189 940 entstehenden Farbstoffe, darin bestehend, daß diese letzteren der Einwirkung von Reduktionsmitteln oder der Elektrolyse unterworfen werden.

Die Leukoderivate, die in Form von Salzen beständig sind, sind hinlänglich löslich, um sich vorzüglich auf der Faser fixieren zu lassen. Die Nuancen auf chromgebeizten Fasern sind grüner als die mittels der als Ausgangsmaterialien dienenden Galloeyanine erhaltenen. *Karsten.*

Verfahren zur Darstellung von Leukogallothioninen. (Nr. 189 479. Kl. 12p. Vom 10./7. 1906 ab. Farbwerte vorm. L. Durand, Huguenin & Co. in Hünningen i. E.)

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung von Leukogallothioninen, darin bestehend, daß man Gallussäure oder deren Derivate mit Dialkyldiaminoarylthiosulfosäuren unter Luftabschluß bei Gegenwart von Alkali- oder Erdalkalihydroxyden erwärmt.

Die aus Alkyldiaminoarylthiosulfosäuren und

Gallussäure erhaltenen Thioninfarbstoffe nach Patent 73 556¹⁾ werden nur mit schlechter Ausbeute erhalten und haben sich deshalb nicht eingeführt. Dagegen erhält man nach vorliegendem Verfahren für die Färberei und Druckerei sehr wertvolle Leukogallothionine, die sich durch Oxydation glatt in die entsprechenden Gallothionine überführen lassen. In der Patentschrift ist eine Reihe von Beispielen genannt, die Nuancen auf chromierter Wolle nach der Oxydation sind bläulichviolett bis blau.

Karsten.

Verfahren zur Darstellung von blauen Wollfarbstoffen. (Nr. 194 094. Kl. 22c. Vom 31./1. 1907 ab. [Kalle].)

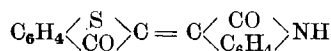
Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung von blauen Wollfarbstoffen, dadurch gekennzeichnet, daß man die α -Naphthylamin-4, 6, 8-trisulfosäure in Gegenwart von Alkali mit den reduzierend wirkenden Verbindungen des Schwefels behandelt und das Reaktionsprodukt oxydiert. —

Als reduzierend wirkende Schwefelverbindungen kommen die Alkalisulfide, die Thiosulfate und die hydroschweflige Säure in Betracht. Die schweflige Säure und ihre Salze zeigen die Wirkung nicht. Der Farbstoff scheidet sich schon durch die Einwirkung der Luft an der Oberfläche der Reaktionsmasse ab. *Kn.*

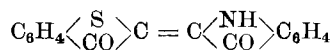
Verfahren zur Darstellung eines blauen Farbstoffs. (Nr. 193 150. Kl. 22e. Vom 21./12. 1906 ab. [Kalle]. Zusatz zum Patente 182 260 vom 14./11. 1905²⁾; siehe diese Z. 20, 1380 [1907].)

Patentanspruch: Abänderung des durch Patent 182 260 geschützten Verfahrens, darin bestehend, daß zwecks Gewinnung eines blauen Küpenfarbstoffs an Stelle von Isatin dessen Chlorid mit 3-Oxy(1)thionaphthen bzw. seiner Carbonsäure in molekularen Mengen, unter Ausschluß von Wasser, kondensiert wird. —

Während der rote Farbstoff des Hauptpatentes die Formel



besitzt, wird nach vorliegendem Verfahren ein isomerer blauer Farbstoff der Formel



erhalten. *Kn.*

Verfahren zur Darstellung eines roten Farbstoffes. (Nr. 193 272. Kl. 22e. Vom 3./1. 1907 ab. [Kalle].)

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung eines roten Farbstoffes, darin bestehend, daß man Anthranol mit Isatinchlorid kondensiert. —

Der Farbstoff ist in Wasser unlöslich, wird aber durch Reduktionsmittel als Leukoverbindung in Lösung gebracht. Aus dieser nehmen Textilfasern die Leukoverbindung auf und färben sich bei Luftzutritt in schönen echten roten Tönen an. *Kn.*

Verfahren zur Darstellung von Küpenfarbstoffen der Anthracenreihe. (Nr. 190 656. Kl. 22b. Vom 16./10. 1906 ab. [B].)

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung von

¹⁾ Siehe diese Z. 4, 275, 499 (1891).

²⁾ Siehe diese Z. 4, 499 (1891).

³⁾ S. vorstehendes Referat.

¹⁾ S. diese Z. 7, 187 (1894).

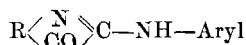
²⁾ Früheres Zusatzpatent 182 261; s. diese Z. 20, 1380 (1907).

Küpenfarbstoffen der Anthracenreihe, darin bestehend, daß man Aminoanthrachinone in schwefelsaurer Lösung mit Metallen behandelt. —

Als Metalle können beispielsweise Kupfer und Aluminium verwendet werden. Der Farbstoff aus 1-Aminoanthrachinon liefert eine Küpe, die Baumwolle braunviolett färbt; beim Auswaschen wird die Färbung olivgrün. Die Farbstoffe aus 2-Aminoanthrachinon und Diaminoanthrachinon (aus α -Dinitroanthrachinon, Pat. 72 685) färben Baumwolle aus der Küpe violett; die Färbung wird beim Auswaschen braun. Die Färbungen besitzen gute Echtheitseigenschaften. *Karsten.*

Verfahren zur Darstellung rotvioletter bis blauer Küpenfarbstoffe aus Salicylthioessigsäure bzw. 3-Oxy (1) thionaphthen. (Nr. 190 292. Kl. 22e. Vom 10./5. 1906 ab. Gesellschaft für Chemische Industrie in Basel in Basel. Zusatz zum Patente 187 586 vom 5./11. 1905; s. diese Z. 21, 124 (1908).

Patentanspruch: Weitere Ausbildung des durch Patent 187 586 geschützten Verfahrens zur Herstellung von Küpenfarbstoffen, darin bestehend, daß zwecks Gewinnung rotvioletter bis blauer Farbstoffe an Stelle von Salicylthioessigsäure bzw. 3-Oxy (1) thionaphthen ein Gemenge dieser Stoffe mit α -Isatinarylden der allgemeinen Formel



und Essigsäureanhydrid bzw. aromatischen Nitrokohlenwasserstoffen auf höhere Temperatur erhitzt wird. —

Das Verfahren ist an einer Reihe von Beispielen näher erläutert. *Karsten.*

Verfahren zur Darstellung eines violetten Küpenfarbstoffes. (Nr. 190 293. Kl. 22e. Vom 17./7. 1906 ab. Gesellschaft für chemische Industrie in Basel in Basel. Zusatz zum Patente 187 586 vom 5./11. 1905¹⁾; siehe diese Z. 21, 124 [1908].)

Patentanspruch: Weitere Ausbildung des durch Patent 187 586 geschützten Verfahrens zur Herstellung von Küpenfarbstoffen, darin bestehend, daß man zwecks Herstellung eines violetten Farbstoffes 3-Oxy(1)thionaphthen mit α -Thioisatin kondensiert. —

Die Farbstoffbildung erfolgt unter Abspaltung von Schwefelwasserstoff. Die Färbungen besitzen hervorragende Echtheitseigenschaften. *Karsten.*

Verfahren zur Darstellung gelber Küpenfarbstoffe. (Nr. 191 111. Kl. 22b. Vom 3./6. 1906 ab. [B].)

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung gelber Küpenfarbstoffe der Anthracenreihe, darin bestehend, daß man die Acetylderivate der halogensubstituierten 1-Aminoanthrachinone für sich oder unter Zusatz von Kondensationsmitteln, ev. in Gegenwart geeigneter Lösungs- bzw. Verdünnungsmittel, erhitzt. —

Die Acetylderivate werden aus den halogenierten 1-Aminoanthrachinonen nach üblichen Methoden hergestellt. Eine Trennung der in der Regel entstehenden Gemische von Mono- und Diacetyl-

derivaten ist nicht unbedingt erforderlich. Die Farbstoffe liefern Küpen, die Baumwolle zunächst trübbraun anfärben. Beim Waschen mit Wasser werden die Färbungen zunächst grünlichgelb und dann bei Behandlung mit verd. Natriumhypochloritlösung orange. Die Färbungen besitzen gute Echtheitseigenschaften. Von dem Verfahren des Patents 158 287¹⁾ unterscheidet sich das vorliegende dadurch, daß das Halogen nicht austritt und wahrscheinlich keine Azinbildung erfolgt, was schon die Verschiedenheit der Nuancen (gelb statt blau) wahrscheinlich macht. *Karsten.*

Verfahren zur Darstellung von gelben Küpenfarbstoffen der Anthracenreihe. (Nr. 192 970. Kl. 22b. Vom 6./11. 1906 ab. [B]. Zusatz zum vorstehenden Patent).

Patentanspruch: Abänderung des durch das Patent 191 111 geschützten Verfahrens, darin bestehend, daß man an Stelle der Acetylderivate der halogensubstituierten 1-Aminoanthrachinone hier die durch Behandlung dieser Körper oder der Acetylderivate der nicht halogenisierten 1-Aminoanthrachinone mit Säurechloriden, wie Phosphoroxychlorid, Phosphorpentachlorid, Sulfurylchlorid erhaltlichen Verbindungen für sich oder unter Zusatz von Kondensationsmitteln, eventuell in Gegenwart geeigneter Lösungs- bzw. Verdünnungsmittel, erhitzt. —

Die neuen Derivate sind Basen und von den Acetylderivaten dadurch unterschieden, daß sie aus schwefelsaurer Lösung beim Verdünnen mit Wasser unverändert ausfallen, während die Acetylderivate verseift werden. Die Herstellung der Produkte kann auch unter Vereinigung der Acetylierung und Säurechloridbehandlung, beispielsweise durch gleichzeitiges Erhitzen mit Phosphoroxychlorid und Essigsäureanhydrid, erfolgen. Die Überführung in Farbstoffe geschieht wie nach dem Hauptpatent. *Kn.*

Verfahren zur Darstellung roter Küpenfarbstoffe. (Nr. 191 097. Kl. 22e. Vom 18./10. 1906 ab. Gesellschaft für chemische Industrie in Basel in Basel.)

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung roter Küpenfarbstoffe, darin bestehend, daß man die durch Kondensation von Phenylthioglykol- α -carbonsäure bzw. 3-Oxy(1)thionaphthen mit Isatin oder dessen Homologen und Substitutionsprodukten erhaltlichen Farbstoffe in Gegenwart eines indifferenten Lösungs- bzw. Suspensionsmittels mit Halogenen behandelt. —

Die Farbstoffe unterscheiden sich von den als Ausgangsmaterial verwendeten (französ. Zusatzpatent 7342 zum Patent 362 876) durch erheblich größere Affinität zur Baumwollfaser und absolute Waschbarkeit. *Karsten.*

Verfahren zur Darstellung rotvioletter bis blauer Küpenfarbstoffe. (Nr. 191 098. Kl. 22e. Vom 18./10. 1906 ab. Dieselbe. Zusatz zum vorstehenden Patente).

Patentanspruch: Weitere Ausbildung des durch Patent 191 097 geschützten Verfahrens zur Darstellung von Küpenfarbstoffen, darin bestehend, daß man zwecks Gewinnung rotvioletter bis blauer Farbstoffe hier die gemäß Patent 190 292 darstellbaren rotvioletten bis blauen Küpenfarbstoffe bei

¹⁾ Früheres Zusatzpatent 190 292, siehe vorstehendes Referat.

¹⁾ S. diese Z. 18, 835 (1905).

Gegenwart eines indifferenten Lösungsmittels mit Halogen behandelt. —

Gegenüber den durch Kondensation von Phenylthioglykol-o-carbonsäure bzw. 3-Oxy(1)thionaphthen mit α -Isatinaryliden erhaltenen Ausgangsmaterialien besitzen die neuen Farbstoffe eine erhebliche größere Affinität zur Baumwollfaser und bessere Waschechtheit. *Kn.*

Verfahren zur Darstellung eines orangeroten Küpenfarbstoffes. (Nr. 192 436. Kl. 22b. Vom 28./10. 1906 ab. [B].)

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung eines orangeroten Küpenfarbstoffes, darin bestehend daß 2-Methyl-1,2'-dianthrachinonylamin mit Alkalien, zweckmäßig unter Zusatz von Oxydationsmitteln, behandelt wird. —

Das Ausgangsmaterial wird durch Kondensation von 2-Chloranthrachinon mit 1-Amino-2-methylanthrachinon nach Pat. 174 699 erhalten. Der Farbstoff kann nach Pat. 139 834¹⁾ ausgefärbt werden. *Kn.*

Verfahren zur Darstellung von beständigen Chlorderivaten des Indigos. (Nr. 193 971. Kl. 22e. Vom 12./4. 1907 ab. Gesellschaft für chemische Industrie in Basel.)

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung von beständigen Chlorderivaten des Indigos, darin bestehend, daß man Chlor auf in Nitrobenzol suspendierten Indigo einwirken läßt. —

Das Verfahren ermöglicht die direkte Chlorierung des Indigos mit guter Ausbeute, während diese Chlorierung bisher nur bei Anwendung von flüssigen Phosphor- oder Schwefelhalogenverbindungen als Suspensionsmittel möglich war (Pat. 160 817¹⁾) und bei Anwendung anderer indifferenten Lösungsmittel Zersetzungsprodukte erhalten wurden. *Kn.*

Verfahren zur Darstellung von Halogenderivaten des β -Naphthindigos. (Nr. 193 970. Kl. 22e. Vom 12./4. 1907 ab. Gesellschaft für chemische Industrie in Basel.)

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung von Halogenderivaten des β -Naphthindigos, darin bestehend, daß man zunächst β -Naphthisatin durch Behandlung mit Halogen oder halogenabgebenden Substanzen in Halogenderivate des β -Naphthisatins überführt, hierauf letztere, ev. nach vorhergehender Überführung in die entsprechenden Chloride, der Einwirkung von reduzierenden Agenzien unterwirft und schließlich die so erhaltenen Reduktionsprodukte zum Farbstoff oxydiert. —

Das Verfahren ermöglicht die Einführung von Halogen in den β -Naphthindigo, was im Gegensatz zum Indigo und den Farbstoffen der Thioindigorotgruppe nicht durch die direkte Halogenierung möglich ist, bei welcher der Farbstoff zerstört wird. Die erhaltenen Produkte sind im Gegensatz zum β -Naphthindigo, der weder wasch-, noch chlorecht ist, sehr wertvoll und liefern lebhaft grüne Töne von vorzüglicher Wasch- und Chlorechtheit. *Kn.*

Verfahren zur Darstellung von Tri- und Tetrabromderivaten des Indigos. (Nr. 193 438. Kl. 22e. Vom 27./1. 1907 ab. Gesellschaft für chemische Industrie in Basel.)

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung von Tri- und Tetrabromderivaten des Indigos, darin bestehend, daß man Indigo oder dessen Mono- und Dibromsubstitutionsprodukte bei höherer Temperatur und unter Benutzung von aromatischen Nitrokohlenwasserstoffen als Lösungs- bzw. Suspensionsmittel mit Brom oder bromabgebenden Mitteln behandelt. —

Von Polyhalogenderivaten des Indigos ist bisher nur der Tetrachlorindigo dargestellt worden (Patent 32 238 und 148 615¹⁾). Nach vorliegendem Verfahren bilden sich sehr glatt und in quantitativer Ausbeute die Tri- und Tetrabromderivate, welche äußerst wertvolle Farbstoffe bilden, indem sie nach üblicher Methode aus der Küpe ungebeizte Baumwolle in klaren blauen Tönen anfärben, die erheblich lebhafter und grünstichiger als die mittels Indigo oder seiner Mono- und Dibromderivate erhaltenen und letzteren gegenüber außerdem noch erheblich wasch- und chlorechter sind. *Kn.*

Verfahren zur Herstellung von haltbaren, insbesondere für die Gärungsküpe geeigneten konz. Indigweißpräparaten. (Nr. 192 872. Kl. 8m. Vom 24./11. 1904 ab. [M].)

Patentanspruch: Verfahren zur Herstellung von haltbaren, insbesondere für die Gärungsküpe geeigneten, konz. Indigweißpräparaten, darin bestehend, daß man Indigweiß bzw. dessen Substitutionsprodukten und Homologen Melasse, Sirup oder Körper ähnlicher Herkunft und Zusammensetzung einverleibt. —

Das Verfahren ermöglicht die Verwendung künstlicher Präparate für die Gärungsküpe, bei welcher bisher der natürliche Indigo wegen seiner feineren Verteilung noch dem Kunstprodukt überlegen war. Die bisherigen Versuche, ein konz. und haltbares, dabei aber reaktionsfähiges Indigweißpräparat zu erhalten, waren vergeblich. Die Möglichkeit, ein solches Präparat gerade mittels der vorgeschlagenen organischen Zusätze zu erhalten, war nicht vorauszusehen, weil Mischungen von Indigo mit organischen Körpern leicht in Fäulnis übergehen. *Kn.*

Verfahren zur Darstellung blauer bis grüner Farbstoffe der Anthracenreihe. (Nr. 193 121. Kl. 22b. Vom 31./10. 1906 ab. [By]. Zusatz zum Patente 158 287 vom 29./9. 1903; s. diese Z. 18, 835.

Patentanspruch: Abänderung des durch die Patente 158 287 und 158 474 geschützten Verfahrens zur Darstellung von Küpenfarbstoffen der Anthracenreihe, darin bestehend, daß man die dort verwendeten Metallsalze hier durch freie Metalle ersetzt. —

Der glatte Verlauf der Reaktion beim Ersatz der Metallsalze durch die Metalle selbst war nicht ohne weiteres vorauszusehen, da z. B. durch Einwirkung von Kupferpulver auf Halogenmethylanthrachinon (Franz. Pat. 357 239) unter Austritt der Halogene Dimethyldianthrachinonyl gebildet wird. Das Verfahren verläuft gegenüber dem des Hauptpatents und des Patents 158 474 schneller, wodurch die Reinheit der Produkte und die Ausbeute günstig beeinflusst werden. *Kn.*

¹⁾ Siehe diese Z. 16, 262 (1903).

¹⁾ Siehe diese Z. 18, 1747 (1905).

¹⁾ Siehe diese Z. 17, 726 (1904).