

[By]. **Verf. zur Darstellung von Thiazinderivaten der Anthrachinonreihe**, darin bestehend, daß man o-Aminoanthrachinonmercaptane mit Halogenanthrachinonen oder o-Aminohalogenanthrachinonen mit Anthrachinonmercaptanen bzw. die im Kern substituierten Derivate der genannten Verbindungen kondensiert und die erhaltenen Produkte erforderlichenfalls oxydiert. —

Man erhält neue violette bis blaue, technisch wertvolle Küpen- oder Pigmentfarbstoffe. Diese Farbstoffe sind wahrscheinlich Derivate des bisher noch unbekannten Dianthrachinonhydrothiazins. (D. R. P. 248 169. Kl. 22b. Vom 10./5. 1911 ab. Ausgeg. 13./6. 1912.) *rf.* [R. 2569.]

[C]. **Verf. zur Darstellung eines Küpenfarbstoffes**. Vgl. Ref. Pat.-Anm. C. 20 928; S. 511. (D. R. P. 247 416. Kl. 22d. Vom 23./7. 1911 ab. Ausgeg. 31./5. 1912.)

[C]. **Verf. zur Darstellung blauer Farbstoffe der Sulfineihe**. Vgl. Ref. Pat.-Anm. C. 20 927. S. 608. (D. R. P. 247 688. Kl. 22d. Vom 23./6. 1911 ab. Ausgeg. 3./6. 1912.)

[B]. **Verf. zur Darstellung blauer Schwefelfarbstoffe**. Vgl. Ref. Pat.-Anm. B. 60 984; S. 1615. (D. R. P. 247 648. Kl. 22d. Vom 29./11. 1910 ab. Ausgeg. 31./5. 1912.)

[Kalle]. **Verf. zur Herstellung von Küpenfarbstoffen**. Abänderung des Verfahrens des Patentes 198 864, darin bestehend, daß man hier zwecks Gewinnung von Küpenfarbstoffen solche m-Substitutionsprodukte der Phenylthioglykolsäure mit einer freien Orthostellung, welche disubstituiert sind und mindestens ein Halogenatom enthalten — mit Ausnahme der durch das Hauptpatent und die Zusatzpatente 245 632 und 245 633 geschützten m-Substitutionsprodukte — mit Schwefelsäure mit oder ohne die Kondensation fördernden Mitteln behandelt. —

Die Kondensation mit Schwefelsäure kann z. B. mit 66%iger Schwefelsäure oder auch mit Monohydrat erfolgen. Hierbei ist eine allzu energische Einwirkung der Schwefelsäure durch Auswahl geeigneter Temperatur auszuschließen, da sich sonst größere Mengen der betreffenden Farbstoffsulfosäure bilden. Diese vorsichtige Behandlung mit Schwefelsäure läßt sich im allgemeinen dahin charakterisieren, daß man so lange bzw. nur so hoch erhitzt oder auch bei gewöhnlicher Temperatur so lange stehen läßt, daß die Färbung (meist Grünfärbung), welche der betreffende Küpenfarbstoff in Schwefelsäure zeigt, zum Ausdruck kommt, nicht aber die Färbung des Sulfosäurefarbstoffes. (D. R. P. 248 263. Kl. 22e. Vom 29./1. 1907 ab. Ausgeg. 18./6. 1912. Zus. zu 198 864 vom 18./1. 1906; diese Z. 21, 1570. [1908]. Frühere Zusatzpatente: 241 839, 245 630, 245 631, 245 632, 245 633 und 246 265.)

*rf.* [R. 2570.]

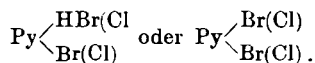
**Desgl. Abänderung des Verfahrens des Patentes 198 864**, darin bestehend, daß man zur Herstellung von unsulfierten Küpenfarbstoffen halogensubstituierte p-Alkyloxy- oder Aryloxy-phenylthioglykolsäuren mit einer freien Orthostellung mit Ausnahme der bei dem Verfahren nach Patent 248 263 verwendeten, ohne oder mit Zusatz von die Kondensation fördernden Mitteln mit Schwefelsäure behandelt. —

Nach dem im Patent 177 345 geschützten Verfahren werden die Arylthioglykolsäuren durch Einwirkung von Schwefelsäure in Farbstoffsulfosäuren übergeführt. In der Patentschrift 198 864 war dann weiter gezeigt worden, daß es im Gegensatz zur Phenylthioglykolsäure selbst, bei Verwendung solcher Disubstitutionsprodukte, welche die Substituenten in Parastellung enthalten, gelingt, bei den Küpenfarbstoffen Halt zu machen. Es wurde nun weiter gefunden, daß man auch aus denjenigen Phenylthioglykolsäuren, welche aus halogensubstituierten p-Phenetidinen, p-Anisidinen oder Aryl-äthern des p-Aminophenols mit einer freien Orthostellung gebildet werden, Küpenfarbstoffe erhalten kann. So erhält man z. B. aus der Thioglykolsäure, welche sich aus dem Dichlor-p-anisidin der Stellung  $\text{NH}_2(1) : \text{OCH}_3(4) : \text{Cl}(3) : \text{Cl}(5)$  herstellen läßt, ein bläulichiges Violett. (D. R. P. 248 264. Kl. 22e. Vom 26./2. 1907 ab. Ausgeg. 31./5. 1912. Zus. zu 198 864 vom 18./1. 1906; diese Z. 21, 1570 [1908]. Frühere Zusatzpatente 241 839, 245 630, 245 631, 245 632, 245 633, 246 265 und 248 263.)

*aj.* [R. 2482.]

**Dr. Erich Kunz, Zürich. Verf. zur Herstellung von Halogenindigos**, dadurch gekennzeichnet, daß man eine Lösung von halogenwasserstoffsäurem Pyridin oder Chinolin in Nitrokohlenwasserstoffen mit darin gelöstem oder suspendiertem Indigo der Elektrolyse unterwirft. —

Der Verlauf des Prozesses deckt sich vollständig mit demjenigen nach Patent 239 672, d. h., es entstehen intermediär Zwischenprodukte vom Typus



Der dabei auftretende Bromwasserstoff wird vom Pyridin (oder Chinolin) gebunden und stets von neuem in Brom und Pyridin oder deren Salze zerlegt, derart, daß die Gesamtmenge des angewandten Broms oder Bromwasserstoffes zur Halogenierung verwendet wird. Zur Erreichung einer guten Leitfähigkeit genügt bereits eine 10% halogenwasserstoffsäure Pyridin enthaltende Nitrobenzollösung. Nach der Elektrolyse läßt man erkalten, filtriert vom Halogenindigo ab und reinigt in bekannter Weise. (D. R. P. 248 262. Kl. 22e. Vom 4./7. 1911 ab. Ausgeg. 18./6. 1912.) *rf.* [R. 2561.]

**Berichtigung.** In der Abhandlung: „Beiträge zur Kenntnis des acetolytischen Abbaus der Cellulose“ von Dr. ing. Friedr. Klein auf Seite 1414, rechte Spalte oben, erste Zeile des zweiten Teiles der Tabelle 6 muß es heißen: statt: (A 21) 1..... (A 21) 2.